

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

Н. М. Кузьменок, Т. С. Селиверстова

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ТЕСТЫ, ЗАДАЧИ, УПРАЖНЕНИЯ

Допущено
Министерством образования Республики Беларусь
в качестве учебного пособия для студентов учреждений,
обеспечивающих получение высшего образования
по химико-технологическим специальностям

Минск 2007

УДК 547 (075.8)
ББК 24.2я7
К 89

Рецензенты:

кафедра химии Белорусского государственного педагогического
университета им. Максима Танка (заведующий кафедрой
доцент, кандидат химических наук *Ф. Ф. Лахвич*);
профессор кафедры органической химии БГУ,
доктор химических наук *Л. С. Станишевский*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Кузьменок, Н. М.

К 89 Органическая химия. Тесты, задачи, упражнения : учеб.
пособие для студентов химико-технологических
специальностей / Н. М. Кузьменок, Т. С. Селиверстова. – Минск
: БГТУ, 2007. – 225 с.

ISBN 978-985-434-762-2

Учебное пособие предназначено для организации самостоятельной работы студентов при изучении курса «Органическая химия». Каждый из 14 разделов пособия имеет общую структуру, включающую три блока: основные термины и понятия, тест для самоконтроля и пакет индивидуальных заданий, что позволяет в процессе самоподготовки повторить пройденный материал, осуществить самоконтроль знаний при выполнении тестового задания и применить новые знания при решении оригинальных индивидуальных вопросов и задач.

Пособие обеспечивает организацию индивидуальной работы группы из 30 студентов.

**УДК 547 (075.8)
ББК 24.2я7**

ISBN 978-985-434-762-2 © УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2007
© Кузьменок Н. М., Селиверстова Т. С., 2007

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
1. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	5
Основные термины и понятия	5
Тест для самоконтроля	12
Индивидуальные задания.....	14
2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ	22
Основные термины и понятия	22
Тест для самоконтроля	25
Индивидуальные задания	28
3. СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ	42
Основные термины и понятия	42
Тест для самоконтроля	47
Индивидуальные задания.....	50
4. ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ.....	58
Основные термины и понятия	58
Тест для самоконтроля	61
Индивидуальные задания.....	64
5.АЛКАНЫ	80
Основные термины и понятия	80
Тест для самоконтроля	80
Индивидуальные задания.....	83
6. НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ.....	89
Основные термины и понятия	89
Тест для самоконтроля	91
Индивидуальные задания.....	94
7. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ	112
Основные термины и понятия	112
Тест для самоконтроля	114
Индивидуальные задания.....	116
8. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ	123
Основные термины и понятия	123
Тест для самоконтроля	125
Индивидуальные задания.....	128
9. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ. АМИНЫ	142
Основные термины и понятия	142
Тест для самоконтроля	144
Индивидуальные задания.....	147

10. ДИАЗО- И АЗОСОЕДИНЕНИЯ.....	156
Основные термины и понятия	156
Тест для самоконтроля	157
Индивидуальные задания.....	159
11. СПИРТЫ, ФЕНОЛЫ, ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ.....	165
Основные термины и понятия	165
Тест для самоконтроля	166
Индивидуальные задания.....	169
12. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ.....	181
Основные термины и понятия	181
Тест для самоконтроля	183
Индивидуальные задания.....	185
13. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ.....	197
Основные термины и понятия	197
Тест для самоконтроля	198
Индивидуальные задания.....	201
14. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	208
Основные термины и понятия	208
Тест для самоконтроля	213
Индивидуальные задания.....	215
ОТВЕТЫ К ТЕСТАМ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ.....	217
ЛИТЕРАТУРА	218
АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ ОСНОВНЫХ ТЕРМИНОВ И ПОНЯТИЙ	219

ПРЕДИСЛОВИЕ

Самостоятельная работа студента является основой процесса обучения. Как ни хороши прослушанные лекции, сколько учебников ни лежало бы на полке, без упорной индивидуальной систематической работы с новым материалом не может быть сформирована целостная картина изучаемой дисциплины.

Занимаясь самостоятельно, студент в первую очередь обращается к лекционному курсу, где обозначены ключевые темы, и учебнику, в котором материал изложен достаточно развернуто. Этот этап работы будет эффективным лишь в том случае, если, отложив учебник, студент сможет ответить на вопросы: «Что нового я узнал? В достаточной ли мере усвоен изучаемый материал? В решении каких вопросов и задач потребуются мне новые знания?»

Ответить на эти вопросы помогает данное пособие. Наша задача при подготовке этого издания заключалась в оказании реальной помощи в организации самостоятельной работы студентов с ее максимальной индивидуализацией в рамках учебной группы.

Каждый из 14 разделов этого пособия, изложенных в последовательности, соответствующей программе изучения курса органической химии и учебнику [1], имеет общую оригинальную структуру, которая включает три блока:

- основные термины и понятия;
- тест для самоконтроля;
- индивидуальные задания, рассчитанные на работу с группой из 30 человек.

По нашему мнению, текущий самоконтроль знаний, который следует за повторением базовых терминов, понятий, законов и реакций, позволит студенту выявить собственные пробелы в знаниях и решить, готов ли он к выполнению индивидуальных заданий, которые, в своем большинстве, требуют осмысленного приложения изученных теорий и закономерностей. Мы делаем акцент на обязательный самоконтроль, потому что в процессе выполнения каждого теста студент не только сможет найти правильные ответы на поставленные вопросы, но и ознакомиться с теми типичными ошибками, которые могут быть совершены, если отдельные важные темы упущены из поля зрения или поняты не в полной мере. Когда же эти проблемы будут выявлены, обучающийся сам определит дальнейшую стратегию – возвращение к учебнику или консультация с преподавателем. После успешного выполнения теста, в ответах

которого правильно отражена химическая терминология, номенклатура, пространственные представления органических молекул, распределение электронной плотности и пр., студент лучше осознает общий объем требований, необходимых для выполнения индивидуального задания и в дальнейшем, при подготовке ответа на зачетах и экзаменах.

Учебное пособие предназначено для студентов химико-технологических специальностей высших учебных заведений.

Желаем успешной работы с пособием, которая для заинтересованного читателя будет не только полезной, но и интересной.

1. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Основные термины и понятия

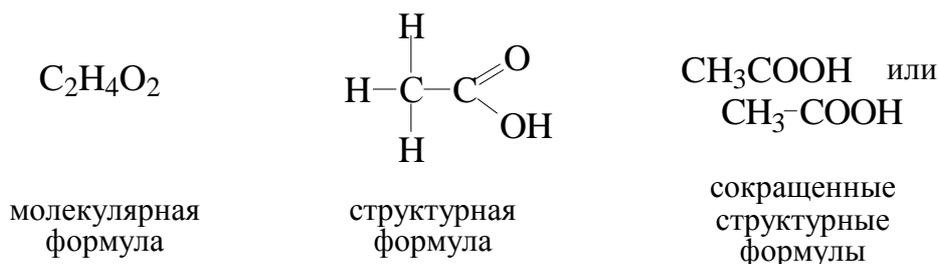
Эмпирическая формула – отражает минимальное целочисленное отношение атомов в молекуле.

Молекулярная формула – отражает число атомов каждого элемента, входящего в состав молекулы.

Строение (структура) молекулы – последовательность связей между атомами.

Структурная формула – сочетание символов атомов и черточек, отражающих строение, то есть последовательность связывания атомов в молекуле.

Сокращенная структурная формула – способ изображения последовательности атомов углерода, водорода и других групп атомов в молекуле. Она линейна и не дает представления обо всех связях. Пример – уксусная кислота:



Скелетная формула – способ изображения молекулы, в котором углеродный скелет изображается в виде изломанной линии, при этом подразумевается, что атомы углерода, связанные с соответствующим числом атомов водорода, располагаются в точках излома и не изображаются.



Гомологический ряд – ряд близких по строению и химическому поведению соединений, каждый последующий (высший) член которого отличается от предыдущего (низшего) на одну группу CH_2 .

Общая формула гомологического ряда – формула, отражающая молекулярную формулу каждого члена гомологического ряда при

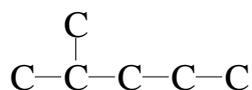
определенном значении числа атомов углерода, которое выражается индексом n . Например, C_nH_{2n+2} – общая формула гомологического ряда алканов, при $n = 1$ получается CH_4 – метан.

Углеродный скелет (углеродная цепь) – последовательность связывания атомов углерода в молекуле.

Нормальный углеродный скелет – линейная цепочка связанных последовательно друг с другом атомов углерода.



Разветвленный углеродный скелет – цепочка связанных последовательно друг с другом атомов углерода, имеющая ответвления.



Первичный атом углерода – углерод, связанный с одним атомом углерода.

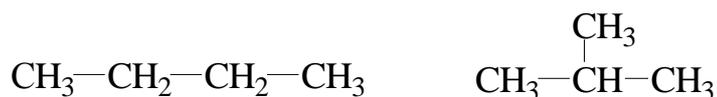
Вторичный атом углерода – углерод, связанный с двумя атомами углерода.

Третичный атом углерода – углерод, связанный с тремя атомами углерода.

Четвертичный атом углерода – углерод, связанный с четырьмя атомами углерода.

Структурные изомеры – вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав (молекулярную формулу), но разную структуру (структурную формулу).

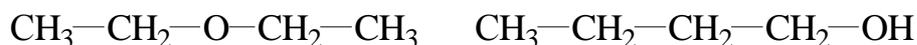
Изомеры углеродного скелета – изомеры, различающиеся последовательностью связывания атомов углерода.



Изомеры положения – изомеры, различающиеся положением одинаковых функциональных групп или кратных связей при одинаковом углеродном скелете.



Изомеры функциональной группы (межклассовые изомеры) – изомеры, различающиеся характером функциональной группы.



Ациклические (алифатические) соединения – соединения с открытой цепью атомов.

Циклические соединения – соединения с замкнутой в цикл цепью атомов.

Карбоциклические соединения – соединения, в которых цепь, состоящая только из атомов углерода, замкнута в цикл.

Гетероциклические соединения – соединения, имеющие в составе циклического скелета, кроме атомов углерода, один или несколько гетероатомов – как правило, атомы азота, кислорода, серы.

Номенклатура органических соединений – система терминов, обозначающих строение веществ и пространственное расположение атомов в их молекулах.

Тривиальное название – название, в котором ни один из слогов не используется в систематическом смысле.

Систематическое название – название, полностью составленное из специально созданных или выбранных слогов.

Родоначальное название – та часть названия, от которого по определенным правилам строится название целиком. Родоначальное название может быть как систематическим (например, «этан» и от него «этанол»), так и тривиальным (например, «бензол» и от него «хлорбензол»).

Заместитель – любой атом или группа атомов, замещающие в исходном соединении водород.

Старшая (главная) группа – функциональная группа, название которой в номенклатуре ИЮПАК отражается суффиксом.

Умножающие префиксы – приставки ди-, три-, тетра- и т. д., применяемые для обозначения числа одинаковых заместителей или кратных связей.

Локант – цифра или буква, указывающая положение заместителя или кратной связи в главной цепи или цикле.

Углеводороды – органические соединения, состоящие из атомов углерода и водорода.

Монофункциональные соединения – органические соединения, содержащие одну функциональную группу.

Полифункциональные соединения – органические соединения, содержащие две и более функциональные группы.

Функциональная (в ИЮПАК характеристическая) группа – атом или группа атомов, определяющая принадлежность соединения к конкретному классу и его химические свойства.

Ниже приведены основные функциональные группы и соответствующие им классы органических соединений (табл. 1.1).

Таблица 1.1

**Основные функциональные группы
и соответствующие им классы органических соединений**

Функциональная группа		Название класса	Общая формула класса
Формула	Название		
—	—	Углеводороды	R—H
—F, —Cl, —Br, —I (—Hal)	Галогены	Галогенопроизводные	R—Hal
—OH	Гидроксильная	Спирты Фенолы	R—OH Ar—OH
—O—	Окси	Простые эфиры	R—O—R
$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$	Карбонильная	Альдегиды Кетоны	R—CH=O R—CO—R ¹
$\begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{—C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	Карбоксильная	Карбоновые кислоты	R—COOH
$\begin{array}{l} \oplus \\ \text{O} \\ // \\ \text{—N} \\ \backslash \\ \text{O} \\ \ominus \end{array}$	Нитро	Нитросоединения	R—NO ₂
—NH ₂	Амино	Амины (первичные)	R—NH ₂

Алкильная группа (углеводородный радикал) – фрагмент, который остается после удаления атома водорода из молекулы алкана.

В качестве общего символа для обозначения алкильной группы принята латинская буква **R** (табл. 1.2).

Таблица 1.2

**Названия некоторых алкильных групп
(перечисляются в порядке возрастания старшинства)**

Структурная формула группы	Название и краткое обозначение
CH ₃ —	Метил (Me)
CH ₃ —CH ₂ —	Этил (Et)
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —	Пропил (Pr)

$\text{CH}_3-\underset{\text{ }}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	Изопропил (<i>i</i> -Pr)
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Бутил (Bu)

Окончание табл. 1.2

Структурная формула группы	Название и краткое обозначение
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	<i>втор</i> -Бутил (<i>s</i> -Bu)
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$	Изобутил (<i>i</i> -Bu)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>трет</i> -Бутил (<i>t</i> -Bu)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-$	Пентил (амил)
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Изопентил (изоамил)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Неопентил
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	Винил, этенил
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$	Пропенил
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	Аллил
$\text{HC}\equiv\text{C}-$	Этинил
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$	Пропаргил
C_6H_5-	Фенил (Ph)
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-$	Толил (<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -)
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$	Бензил (Bn)

Первичный углеводородный радикал – углеводородный радикал со свободной валентностью на первичном атоме углерода.

Вторичный углеводородный радикал – углеводородный радикал со свободной валентностью на вторичном атоме углерода.

Третичный углеводородный радикал – углеводородный радикал со свободной валентностью на третичном атоме углерода.

Систематическая номенклатура ИЮПАК – (IUPAC – Международный союз теоретической и прикладной химии) является наиболее общепризнанной и универсальной. Систематические названия составлены из слов, специально созданных или выбранных для описания структурных особенностей соединения.

Чтобы назвать соединение по систематической номенклатуре ИЮПАК, нужно:

- 1) выбрать родоначальную структуру;
- 2) выявить все имеющиеся в соединении функциональные группы;
- 3) установить, какая группа является старшей; название этой группы отражается в названии соединения в виде *суффикса* и его ставят в конце названия соединения; все остальные группы дают в названии в виде *префиксов* (приставок);
- 4) обозначить ненасыщенность соответствующим суффиксом (-ен или -ин), а также префиксом (дегидро-, тетрагидро- и др.);
- 5) пронумеровать главную цепь, присваивая старшей группе наименьший из возможных номеров (локантов);
- 6) перечислить префиксы (приставки) в алфавитном порядке (при этом умножающие приставки ди-, три- и т. д. не учитываются);
- 7) составить полное название соединения согласно схеме:



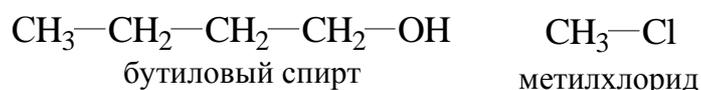
Рациональная номенклатура – номенклатура, за основу названия в которой принимают название наиболее простого (чаще

первого, реже второго) члена гомологического ряда. Все остальные соединения рассматривают как его производные, образованные замещением в нем атомов водорода алкильными группами, атомами или функциональными группами (табл. 1.3).

Чтобы назвать соединение по рациональной номенклатуре, нужно:

- 1) определить класс называемого соединения;
- 2) выбрать основу названия;
- 3) назвать окружающие основу заместители;
- 4) составить название, начиная с названия заместителей от более простых к более сложным и заканчивая названием основы.

Радикально-функциональная номенклатура – номенклатура, использующая те же приемы, что и рациональная, но вместо основ применяющая названия классов соединений.



Тест для самоконтроля

1. Соседние члены гомологического ряда отличаются

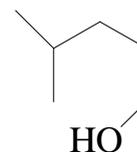
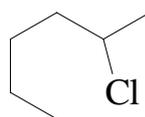
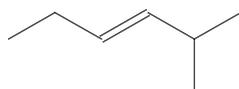
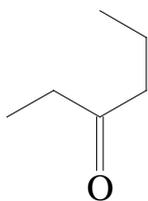
- a) только количеством атомов углерода;
- b) на группу CH_2 ;
- c) общей формулой гомологического ряда;
- d) физическими характеристиками.

1) a, b; 2) b, c; 3) b, d; 4) c, d.

2. Формула $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ является

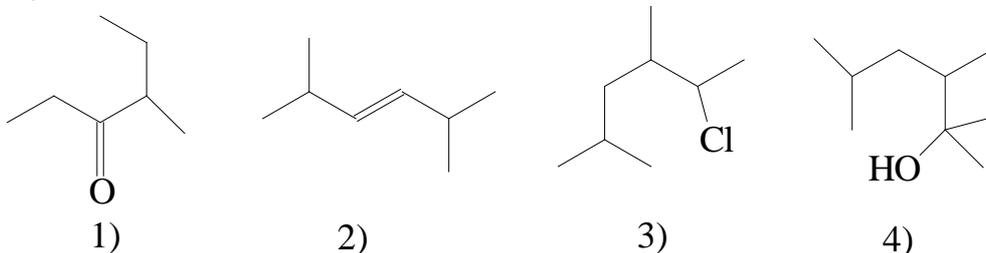
- 1) эмпирической;
- 2) молекулярной;
- 3) структурной;
- 4) общей формулой гомологического ряда.

3. Нормальный углеродный скелет имеют соединения:

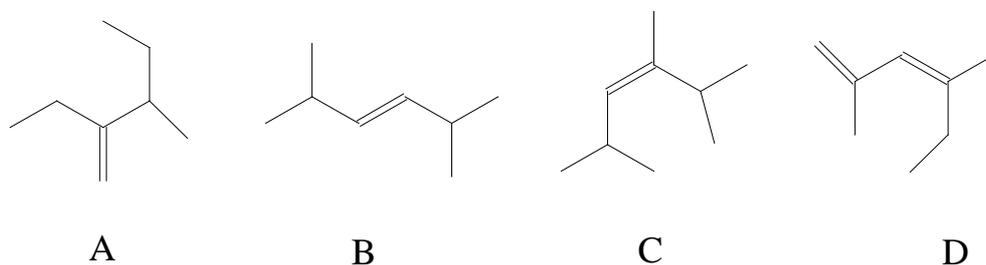


1) A, B; 2) A, C; 3) B, D; 4) C, D.

4. Максимальное число третичных атомов углерода находится в молекуле:

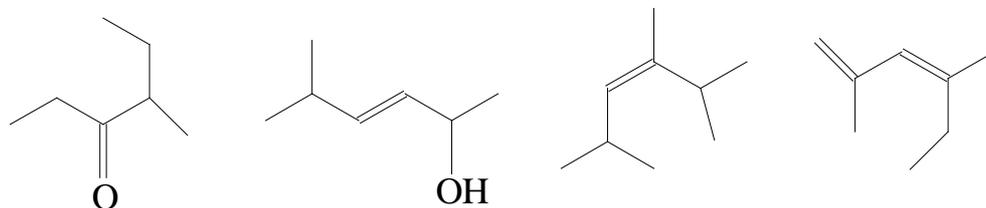


5. Структурными изомерами являются соединения:



1) A, B; 2) A, C; 3) A, D; 4) C, D.

6. Среди приведенных отсутствует формула:



1) кетона; 2) диена; 3) карбоновой кислоты; 4) спирта.

7. В соответствии с правилами ИЮПАК главная цепь должна:

- a) содержать старшую функциональную группу;
- b) быть самой длинной из возможных;
- c) быть самой разветвленной из возможных;
- d) иметь нормальное строение.

1) a, b; 2) a, b, c; 3) b, d; 4) b, c, d.

8. В соответствии с правилами рациональной номенклатуры за основу рационального названия выбирают:

- 1) название функциональной группы;
- 2) название функциональной группы, связанной с атомом углерода;
- 3) название первого, реже второго, члена гомологического ряда;
- 4) название главной цепи.

9. Названия углеводородных радикалов перед основной рационального названия перечисляют в порядке:

- 1) старшинства от сложного к простому;
- 2) старшинства от простого к сложному;
- 3) произвольном;
- 4) алфавитном.

10. Названия заместителей перед родоначальным названием по номенклатуре ИЮПАК перечисляют в порядке:

- 1) старшинства от сложного к простому;
- 2) старшинства от простого к сложному;
- 3) алфавитном без учета умножающих приставок;
- 4) алфавитном с учетом умножающих приставок.

Индивидуальные задания

1. Для соединений **A**, **B**, **B**, названия которых приведены в табл. 1.4, выполните следующие задания:

а) напишите структурную формулу соединения **A**, назовите его по номенклатуре ИЮПАК. Напишите формулу его структурного изомера с требуемыми параметрами углеродного скелета и назовите его по двум номенклатурам;

б) напишите структурную формулу соединения **B**, назовите его по номенклатуре ИЮПАК. Напишите формулу его ближайшего низшего гомолога с нормальным углеродным скелетом и ближайшего высшего гомолога с разветвленным углеродным скелетом. Назовите эти соединения по двум номенклатурам;

в) напишите структурную формулу соединения **B**, назовите его по рациональной номенклатуре. Укажите, какие одновалентные углеводородные радикалы могут быть получены из этого углеводорода, классифицируйте эти радикалы (первичный, вторичный, третичный).

Таблица 1.4

Вариант	Соединение A ; изомер с требуемыми	Соединение B	Соединение B

№	параметрами углеродного скелета		
1.1	диметилизопропилметан; изомер с четвертичным атомом углерода	ди- <i>трет</i> -бутилацетиле н	2,2-диметил-бутан

Продолжение табл. 1.4

Вариант №	Соединение А; изомер с требуемыми параметрами углеродного скелета	Соединение Б	Соединение В
1.2	триметилэтилметан; изомер с третичным атомом углерода	<i>несим</i> -этилизопропилэтилен	<i>н</i> -пентан
1.3	метилэтил- <i>втор</i> -бутилметан; изомер с четвертичным атомом углерода	<i>несим</i> -этил- <i>втор</i> -бутилэтилен	3-метилпентан
1.4	диэтил- <i>втор</i> -бутилметан; изомер с двумя четвертичными атомами углерода	<i>сим</i> -этил- <i>втор</i> -бутилэтилен	2,2-диметилпентан
1.5	диметилизобутилметан; изомер с четвертичным атомом углерода	<i>сим</i> -этил- <i>трет</i> -бутилэтилен	2,3-диметилпентан
1.6	диэтилизопропилметан; изомер с четвертичным атомом углерода	<i>симм</i> -пропил- <i>трет</i> -бутилэтилен	3,3-диметилпентан
1.7	диметилэтил- <i>втор</i> -бутилметан; изомер с двумя третичными атомами углерода	<i>несим</i> -этил- <i>трет</i> -бутилэтилен	<i>н</i> -гексан
1.8	триметил- <i>втор</i> -бутилметан; изомер с двумя четвертичными атомами углерода	<i>несим</i> -этилизобутилэтилен	2,4-диметилпентан
1.9	триметил- <i>трет</i> -бутилметан; изомер с тремя третичными атомами углерода	этилизопропилацетилен	<i>н</i> -гептан
1.10	диметилпропил- <i>втор</i> -бутилметан;	<i>несим</i> -пропилизопро	2,5-диметилгексан

	изомер с тремя третичными атомами углерода	пилэтилен	
1.11	триметилизобутилметан; изомер с двумя четвертичными атомами углерода	<i>сим</i> -пропил- <i>втор</i> -бутилэтилен	2-метилбутан
1.12	триэтилметан; изомер с двумя третичными атомами углерода	пропил- <i>втор</i> -бутилацетиле н	2,2,4-триметил-пентан

Продолжение табл. 1.4

Вариант №	Соединение А; изомер с требуемыми параметрами углеродного скелета	Соединение Б	Соединение В
1.13	диметилдиизопропилметан; изомер с двумя четвертичными атомами углерода	<i>сим</i> -пропил-изобутилэтилен	3-этилпентан
1.14	тетраэтилметан; изомер с двумя третичными атомами углерода	пропил- <i>трет</i> -бутилацетиле н	2,3,4-триметил-пентан
1.15	триметилпропилметан; изомер с двумя третичными атомами углерода	изопропил- <i>трет</i> -бутилацетиле	2,2,4,4-тетраметил-пентан
1.16	триметилизопропилметан; изомер с двумя третичными атомами углерода	<i>сим</i> -пропил- <i>трет</i> -бутилэтилен	2,2,5,5-тетраметил-гексан
1.17	метилдиизопропилметан; изомер с двумя третичными атомами углерода	<i>несим</i> -пропил- <i>трет</i> -бутилэтилен	2,3,4,5-тетраметил-гексан
1.18	метилэтилдиизопропилметан; изомер с двумя четвертичными атомами углерода	<i>несим</i> -пропилвинил-этилен	2,2-диметил-гексан
1.19	диметилдиэтилметан; изомер с двумя третичными атомами углерода	<i>сим</i> -пропилвинил-этилен	2,3,3,4-тетраметил-пентан
1.20	диэтилдиизопропилметан;	<i>сим</i> -	3,3-диэтил-

	изомер с двумя четвертичными атомами углерода	изопропилвинилэтилен	пентан
1.21	метилдиэтилизопропилметан; изомер с двумя четвертичными атомами углерода	<i>сим</i> -изобутилвинилэтилен	2-метилгексан
1.22	метилэтилизобутилметан; изомер с двумя четвертичными атомами углерода	<i>сим-трет</i> -бутилаллилэтилен	3-метилгексан
1.23	метилдиэтил- <i>трет</i> -бутилметан; изомер с двумя третичными атомами углерода	<i>несим-трет</i> -бутилвинилэтилен	3-этилгексан

Окончание табл. 1.4

Вариант №	Соединение А; изомер с требуемыми параметрами углеродного скелета	Соединение Б	Соединение В
1.24	диметилэтил- <i>трет</i> -бутилметан; изомер с тремя третичными атомами углерода	<i>несим-втор</i> -бутилвинилэтилен	4-пропилгептан
1.25	диметилдипропилметан; изомер с тремя третичными атомами углерода	<i>несим-втор</i> -бутилаллилэтилен	2,4-диметилгексан
1.26	диметилпропил- <i>трет</i> -бутилметан; изомер с тремя третичными атомами углерода	бутилаллил-ацетилен	2,3,5-триметилгексан
1.27	диметилдипропил- <i>трет</i> -бутилметан; изомер с тремя третичными атомами углерода	изобутилвинилацетилен	2,2,3,3-тетраметилпентан
1.28	дипропилизопропилметан; изомер с тремя третичными атомами углерода	изобутилаллилацетилен	<i>n</i> -октан
1.29	диизопропилбутилметан;	<i>сим</i> -	4,4-дипропил-

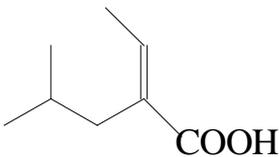
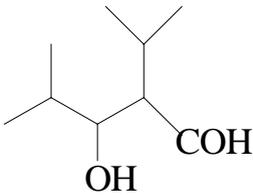
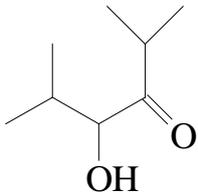
	изомер с тремя третичными атомами углерода	изопропил-аллилэтилен	гептан
1.30	этилдиизопропил- <i>трет</i> -бутилметан; изомер с тремя четвертичными атомами углерода	<i>втор</i> -бутил-ацетилен	4,4-диэтил-гептан

2. Для соединений **А**, **Б**, названия которых приведены в табл. 1.5, выполните следующее:

а) напишите структурную формулу соединения **А**, назовите его по номенклатуре ИЮПАК. Укажите, к какому классу принадлежит это вещество, выведите общую формулу гомологического ряда и укажите порядковый номер этого вещества в гомологическом ряду;

б) к какому классу относится соединение **Б**? Назовите его по номенклатуре ИЮПАК. Напишите одну формулу изомера этого вещества, отличающегося строением углеродного скелета, и одну формулу изомера, отличающегося положением функциональной группы (если последнее возможно). Приведите одну формулу межклассового изомера. Назовите все эти вещества.

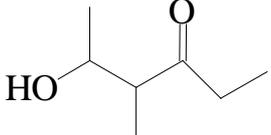
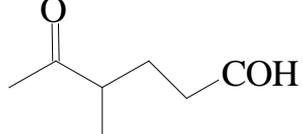
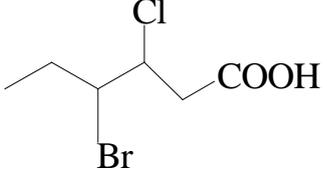
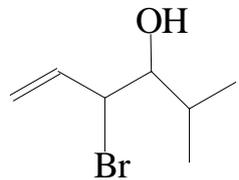
Таблица 1.5

Вариант №	Соединение А	Соединение Б
2.1	диизопропил- <i>трет</i> -бутилкарбинол	
2.2	изопропил- <i>втор</i> -бутилкарбинол	
2.3	пропил- <i>втор</i> -бутилуксусный альдегид	

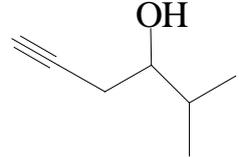
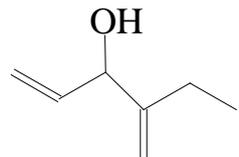
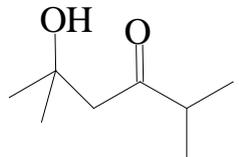
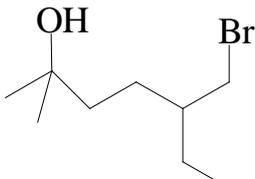
2.4	дипропил-втор-бутилкарбинол	
2.5	дипропилизопропилкарбинол	
2.6	диизопропилуксусный альдегид	
2.7	пропил-втор-бутилкетон	
2.8	изопропил-втор-бутилуксусная кислота	

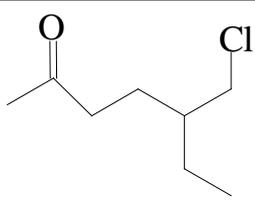
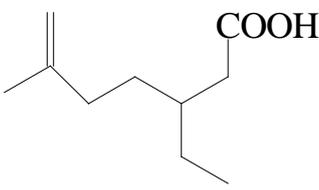
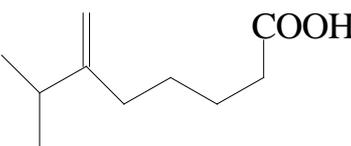
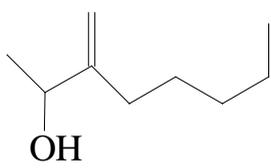
Продолжение табл. 1.5

Вариант №	Соединение А	Соединение Б
2.9	изопропил-трет-бутилкетон	
2.10	бутилизобутилкарбинол	
2.11	трет-бутилуксусный альдегид	
2.12	пропил-трет-бутилкетон	
2.13	изопропил-трет-бутилкарбинол	

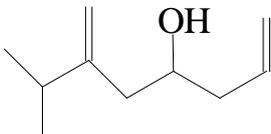
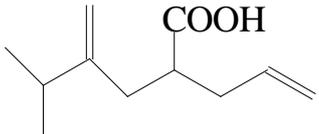
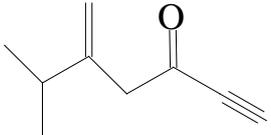
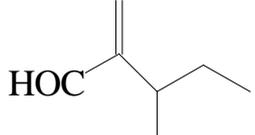
2.14	метилизопропилбутилкарбинол	
2.15	метилизопропилбутилуксусная кислота	
2.16	этил-трет-бутилкарбинол	
2.17	этил-трет-бутилкетон	

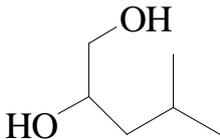
Продолжение табл. 1.5

Вариант №	Соединение А	Соединение Б
2.18	бутил-трет-бутилкетон	
2.19	изобутил-трет-бутилкетон	
2.20	пропил-трет-бутилуксусный альдегид	
2.21	трет-бутиламинилуксусная кислота	

2.22	дипропилизопропилкарбинол	
2.23	дипропилизобутилкарбинол	
2.24	пропил-втор-бутилуксусный альдегид	
2.25	диэтил-втор-бутилуксусная кислота	

Окончание табл. 1.5

Вариант №	Соединение А	Соединение Б
2.26	этил-втор-бутилкетон	
2.27	этилпропил-втор-бутилкарбинол	
2.28	диметил-втор-бутилуксусная кислота	
2.29	втор-бутилвинилуксусная кислота	

2.30	бутилаллилкетон	 <p>The image shows the chemical structure of 4-hydroxy-2-methylpentan-3-one. It is a five-carbon chain with a methyl group on the second carbon, a ketone group on the third carbon, and a hydroxyl group on the fourth carbon. The structure is drawn in a zig-zag conformation with the methyl group pointing up and the hydroxyl group pointing down.</p>
------	-----------------	--

2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Основные термины и понятия

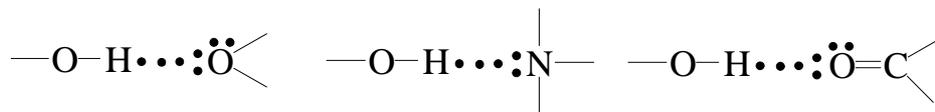
Химическая связь – совокупность сил, удерживающих два или более атома в химически устойчивой многоатомной системе (молекуле, молекулярном ионе, радикале).

Атомная орбиталь (АО) – состояние электрона в атоме, которое описывается одноэлектронной волновой функцией с тремя квантовыми числами n , l , m , характеризующими энергию, вид электронного облака и его ориентацию в пространстве.

Молекулярная орбиталь (МО) – состояние электрона в молекуле, которое описывается одноэлектронной волновой функцией с тремя молекулярными квантовыми числами n , l , m .

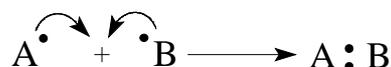
Ионная связь – связь между противоположно заряженными ионами. В первом приближении рассматривается как электростатическая.

Водородная связь – связь между двумя атомами электроотрицательных элементов через атом водорода, который с одним из них связан ковалентно.

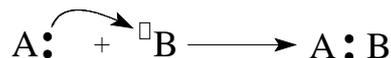


Ковалентная связь – связь, возникающая между двумя или более ядрами вследствие обобществления одного или двух электронов; область наиболее высокой электронной плотности между ядрами, образующейся при перекрывании АО.

Коллигация – способ обобществления электронов, при котором в образовании связи участвует один электрон от каждого атома.



Координация – способ обобществления электронов, при котором в образовании связи участвует электронная пара одного из атомов и свободная орбиталь другого.



Гибридизация – математический прием, заключающийся в смешении валентных атомных орбиталей, различных по форме и

энергии, и замене их таким же количеством эквивалентных между собой гибридных орбиталей.

sp³-Гибридизация – тип гибридизации, при которой в смешении участвуют 1 *s* и 3 *p* АО. Образующиеся 4 *sp³*-гибридные АО имеют форму несимметричных гантелей и направлены к вершинам тетраэдра под углом 109°28'.

sp²-Гибридизация – тип гибридизации, при которой в смешении участвуют 1 *s* и 2 *p* АО. Образующиеся эквивалентные 3 *sp²*-гибридные АО лежат в одной плоскости под углом 120°.

sp-Гибридизация – тип гибридизации, при которой в смешении участвуют 1 *s* и 1 *p* АО. Образующиеся эквивалентные 2 *sp*-гибридные АО располагаются на одной прямой под углом 180°.

σ-Связь – связь, осуществляемая σ-МО, образующейся в результате осевого перекрывания АО (по линии, соединяющей два атомных ядра).

π-Связь – связь, осуществляемая π-МО, образующейся в результате бокового перекрывания АО.

Локализованные связи (двухцентровые связи) – связи, образованные при перекрывании двух АО.

Делокализованные связи (многоцентровые связи) – связи, образованные при перекрывании трех и более АО.

Относительная электроотрицательность – способность атомов элементов в ковалентной связи притягивать к себе обобществленные электроны. Наиболее электроотрицательные элементы расположены в правом верхнем углу периодической системы.

Полярность связи – распределение электронного облака между связанными атомами вследствие различия их электроотрицательности. Качественно полярность связи обозначается символами δ⁺ и δ⁻.

Поляризуемость связи – подвижность электронного облака связи под воздействием внешнего электромагнитного поля (реагента, растворителя, радиации и др.).

Длина связи – равновесное расстояние между центрами ядер атомов, образующих ковалентную связь.

Энергия связи – энергия, выделяющаяся при образовании связи или требуемая для разъединения двух связанных атомов.

Принцип аддитивности – допущение, согласно которому каждый элемент молекулы вносит самостоятельный и постоянный вклад в определенное свойство соединения. Аддитивность – свойство

величины физического объекта быть равной сумме величин, соответствующих его частям.

Сопряжение (мезомерия) – выравнивание связей и зарядов в реальной молекуле (частице) по сравнению с идеальной, но несуществующей (резонансной) структурой.

Энергия стабилизации (энергия сопряжения) – понижение полной энергии химической частицы (молекулы, иона, радикала), содержащей сопряженную систему, по сравнению с той, которая может быть определена, исходя из классической структурной формулы частицы и принципа аддитивности энергий связи.

$$E_{\text{ст}} = H_{\text{с}}^{\text{расч}} - H_{\text{с}}^{\text{эксп}} = H_{\text{а}}^{\text{эксп}} - H_{\text{а}}^{\text{расч}},$$

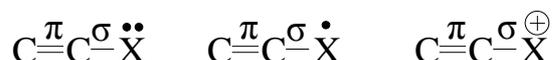
где $E_{\text{ст}}$ – энергия стабилизации, $H_{\text{с}}$ – энергия сгорания, $H_{\text{а}}$ – энергия образования из атомов.

Сопряженная система – группировка атомных ядер и электронов в молекуле, в которой разьединены одной σ -связью: 1) σ - и π -связи; 2) n -электроны и σ -связи; 3) свободная n -орбиталь и σ -связь; 4) π - и π -связи; 5) n -электроны и π -связь; 6) свободная n -орбиталь и π -связь.

π, π -Сопряженная система – π -связи разьединены одной σ -связью.



n, π -Сопряженная система – π -связи и неподеленные n -электроны или свободные n -орбитали разьединены одной σ -связью.



Индуктивный эффект (I -эффект) (от латинского inductio – наведение, побуждение) – вид электронного смещения в молекуле, заключающийся в смещении электронов по цепи σ -связей под влиянием диполя полярной связи. Распространяется I -эффект вдоль цепи связанных атомов по механизму электростатической индукции. Принято считать, что если атом или группа атомов притягивает электроны сильнее водорода в связи $\text{C}-\text{H}$, то они обладают $-I$ -эффектом, если слабее, то эти группы отталкивают электроны и обладают $+I$ -эффектом.

Мезомерный эффект (M -эффект) (от греческого mesos – средний) – вид электронных смещений n - и π -электронов в несимметричных сопряженных системах, вызываемый заместителями и сопровождающийся образованием полярных делокализованных МО. Атом или группа атомов, подающая электроны в направлении π -связи,

обладает +M-эф-фактом, оттягивающая электроны от π -связи обладает – M-эффактом.

Электронодонорные группы (заместители) – группы или атомы, отдающие электроны.

Электроноакцепторные группы (заместители) – группы или атомы, притягивающие к себе электроны.

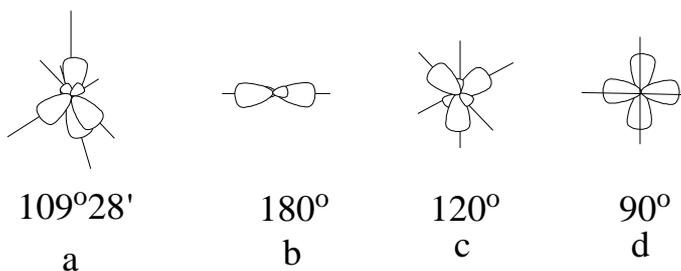
Тест для самоконтроля

1. Укажите характерные для атома углерода электронные конфигурации в основном и в возбужденном состояниях соответственно:

- a) $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$; b) $1s^2 2s^2 2p_x^1$;
 c) $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$; d) $1s^1 2s^1 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$.

- 1) а и b; 2) а и d; 3) с и а; 4) а и с.

2. Укажите форму и пространственную направленность sp^3 -, sp^2 -, sp -гибридных орбиталей (в той же последовательности, что и перечислено):



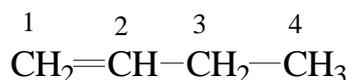
- 1) а, с, d; 2) с, d, b; 3) а, с, b; 4) а, d, b.

3. Выберите ответ, в котором правильно указано гибридное состояние атомов углерода в пент-1-ен-4-ине (в ответах атомы углерода перечислены в соответствии с нумерацией номенклатуры ИЮПАК):

- 1) C_1-sp^3 , C_2-sp^2 , C_3-sp^3 , C_4-sp^2 , C_5-sp ;
 2) C_1-sp^2 , C_2-sp^2 , C_3-sp^3 , C_4-sp , C_5-sp ;
 3) C_1-sp^2 , C_2-sp^2 , C_3-sp^2 , C_4-sp^2 , C_5-sp ;
 4) C_1-sp^2 , C_2-sp^3 , C_3-sp^2 , C_4-sp , C_5-sp^3 .

4. Выберите ответ, в котором правильно указаны тип и способ перекрывания атомных орбиталей, участвующих в

образовании σ -C₂—C₃-связи и π -C₁—C₂-связи в приведенном ниже соединении:



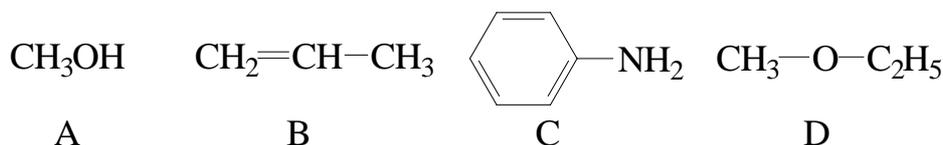
1) σ -C₂—C₃-связь – осевое перекрывание sp^2 -гибридизованной орбитали C₂ и sp^3 -гибридизованной орбитали C₃, π -C₁—C₂-связь – боковое перекрывание негибридизованных p -орбиталей C₁ и C₂;

2) σ -C₂—C₃-связь – осевое перекрывание sp^2 -гибридизованной орбитали C₂ и sp^3 -гибридизованной орбитали C₃, π -C₁—C₂-связь – боковое перекрывание sp^2 -гибридизованных орбиталей C₁ и C₂;

3) σ -C₂—C₃-связь – осевое перекрывание негибридизованной p -орбитали C₂ и sp^3 -гибридизованной орбитали C₃, π -C₁—C₂-связь – боковое перекрывание sp^2 -гибридизованных орбиталей C₁ и C₂;

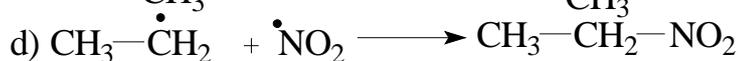
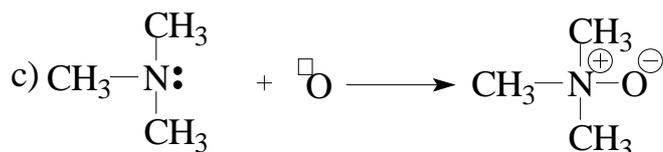
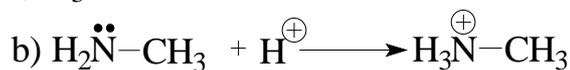
4) σ -C₂—C₃-связь – боковое перекрывание sp^2 -гибридизованной орбитали C₂ и sp^3 -гибридизованной орбитали C₃, π -C₁—C₂-связь – осевое перекрывание негибридизованных p -орбиталей C₁ и C₂.

5. Выберите соединения, в которых имеются свободные неподеленные электронные пары, не использованные для образования химических связей:



1) A, B; 2) A, B, C; 3) A, C, D; 4) B, C.

6. Выберите способ обобщения электронной пары по типу коллигации:

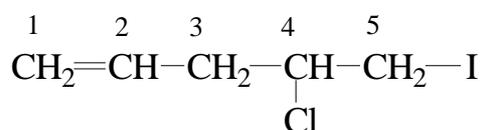


- 1) a, d; 2) a, b; 3) c, d; 4) b, c.

7. В ряду соединений $\text{CH}_3\text{—I}$, $\text{CH}_3\text{—Br}$, $\text{CH}_3\text{—Cl}$, $\text{CH}_3\text{—F}$ происходит следующее изменение характеристик связи C—Hal :

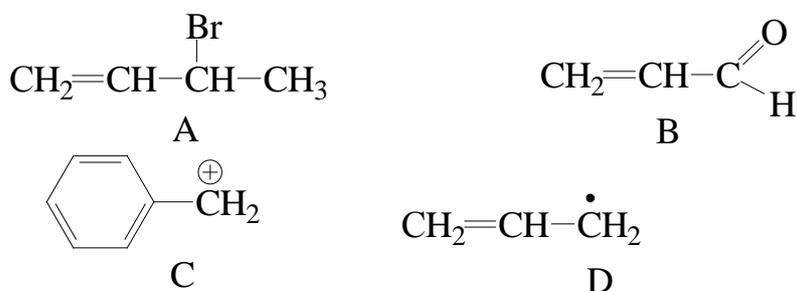
- 1) возрастает длина и энергия диссоциации связи;
- 2) уменьшается длина и энергия диссоциации связи;
- 3) длина связи возрастает, энергия диссоциации уменьшается;
- 4) длина связи уменьшается, энергия диссоциации возрастает.

8. В приведенном соединении выберите: а) наиболее полярную связь; б) наиболее поляризуемую C—C -связь; в) наиболее поляризуемую связь C—Hal :



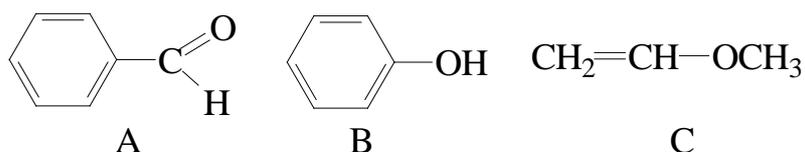
- | | | |
|-----------------------|------------------------------|--------------------|
| 1) а) C—Cl ; | б) $\text{C}_2\text{—C}_3$; | в) C—Cl ; |
| 2) а) C—I ; | б) $\text{C}_4\text{—C}_5$; | в) C—I ; |
| 3) а) C—Cl ; | б) $\text{C}_1=\text{C}_2$; | в) C—I ; |
| 4) а) C—I ; | б) $\text{C}_1=\text{C}_2$; | в) C—Cl . |

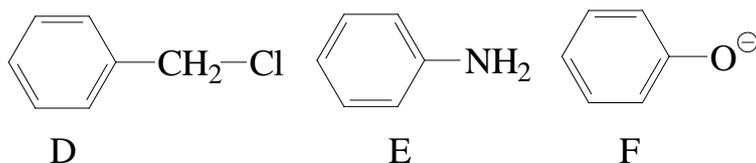
9. Среди приведенных соединений и частиц выберите те, которые имеют n - π -сопряженную систему связей:



- 1) A, C, D; 2) C, D; 3) A, B, D; 4) D.

10. Выберите формулы соединений, в которых совпадает направление индуктивного и мезомерного эффектов:





1) A, D; 2) B, C, D; 3) A, F; 4) B, F.

Индивидуальные задания

3. Укажите гибридное состояние атомов углерода в соединениях, приведенных в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Вариант	Соединение	Вариант	Соединение
3.1	3-оксобутаналь	3.16	2-метилбут-1-ен
3.2	3-метилпент-1-ин	3.17	3-метилбутановая кислота
3.3	2-метилгекса-1,3-диен	3.18	2-метилпент-3-еналь
3.4	2-этилбут-3-иновая кислота	3.19	винилбензол
3.5	этилбензол	3.20	2-бромбут-1-ен
3.6	3-метилпент-3-ен-2-он	3.21	пент-3-ин-2-ол
3.7	фенилацетилен	3.22	изопропилацетилен
3.8	3-метилбут-1-ин	3.23	3-метилгекс-1-ин
3.9	2-оксопропановая кислота	3.24	метилвинилкетон
3.10	3,3-диметилбут-1-ен	3.25	пентан-2-он
3.11	3-метилгекс-4-ин-2-он	3.26	аллилуксусная кислота
3.12	2-метилпропаналь	3.27	метилэтилкетон
3.13	3-метилпент-2-еналь	3.28	метилэтилацетилен
3.14	бут-3-ин-1-ол	3.29	диметилацетилен
3.15	3-метилпентан-2-он	3.30	пента-1,4-диен

4. Какие способы обобщения электронной пары реализуются при образовании связей в следующих схемах, приведенных в табл. 2.2?

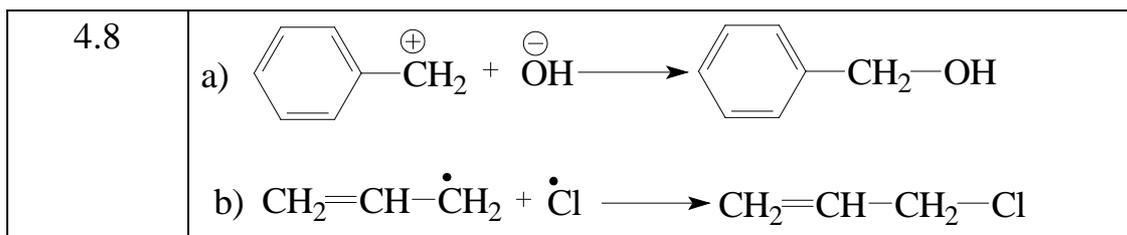
Таблица 2.2

Вариант	Схема образования связи
---------	-------------------------

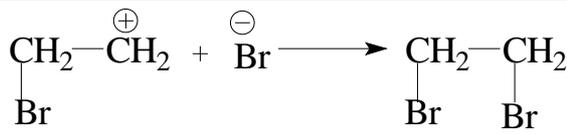
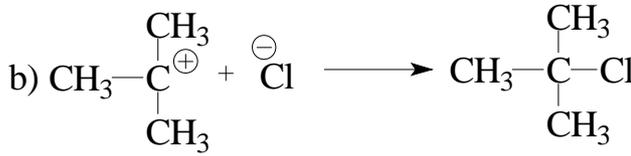
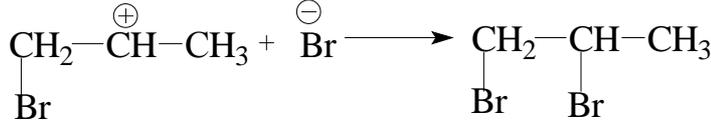
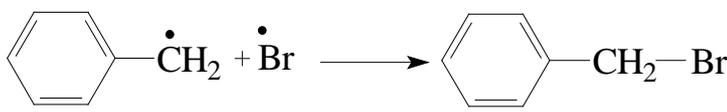
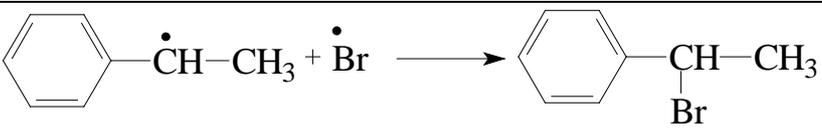
4.1	a) $\cdot\text{CH}_3 + \cdot\text{Cl} \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{Cl}$ b) $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\overset{\oplus}{\text{C}}}} + \ominus\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{OH}$
-----	--

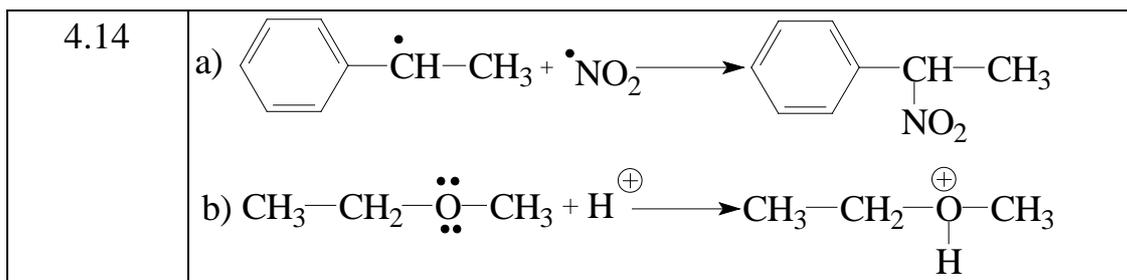
Продолжение табл. 2.2

Вариант	Схема образования связи
4.2	a) $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\overset{\oplus}{\text{C}}}} + \ddot{\text{N}}\text{H}_3 \longrightarrow \text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\overset{\oplus}{\text{C}}}}-\text{NH}_3$ b) $\cdot\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \cdot\text{Br} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Br}$
4.3	a) $\text{CH}_3-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}} + \ddot{\text{N}}\text{H}_3 \longrightarrow \text{CH}_3-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{NH}_3$ b) $\cdot\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \cdot\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
4.4	a) $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{H}-\ddot{\text{N}}\text{H}_2 + \text{H}^{\oplus} \longrightarrow \text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{H}-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_3$ b) $\cdot\text{CH}_3 + \cdot\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_3$
4.5	a) $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\overset{\cdot}{\text{C}}}} + \cdot\text{NO}_2 \longrightarrow \text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{NO}_2$ b) $\text{CH}_3-\overset{\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\text{H} + \text{H}^{\oplus} \longrightarrow \text{CH}_3-\overset{\oplus}{\underset{\text{H}}{\text{O}}}\text{H}$
4.6	a) $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\overset{\oplus}{\text{C}}}} + \ominus\text{Br} \longrightarrow \text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{Br}$ b) $\cdot\text{NO}_2 + \cdot\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{NO}_2$
4.7	a)  b) $\text{CH}_2=\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H} + \ominus\text{Cl} \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$

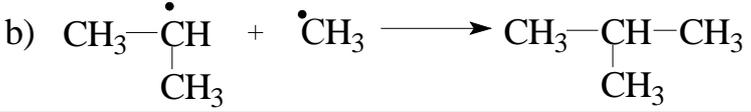
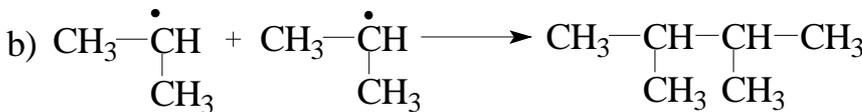
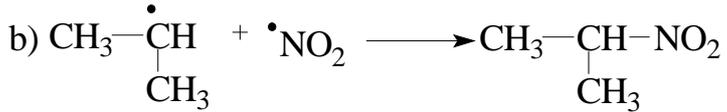
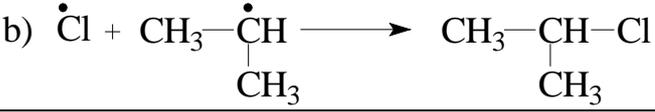


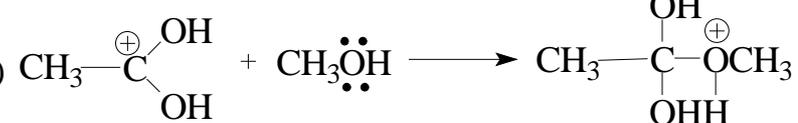
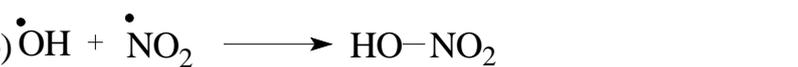
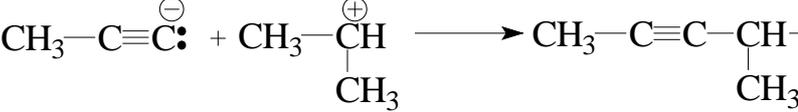
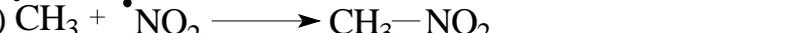
Продолжение табл. 2.2

Вариант	Схема образования связи
4.9	<p>a) </p> <p>b) $\text{CH}_2=\dot{\text{C}}\text{H} + \dot{\text{C}}\text{l} \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$</p>
4.10	<p>a) $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \dot{\text{N}}\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{NO}_2$</p> <p>b) </p>
4.11	<p>a) </p> <p>b) </p>
4.12	<p>a) </p> <p>b) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}\text{H}_2 + \text{H}^{\oplus} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_3$</p>
4.13	<p>a) </p> <p>b) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\ddot{\text{O}}\text{H} + \text{H}^{\oplus} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{O}}\text{H}_2$</p>

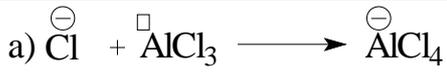
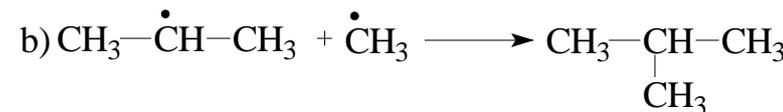


Продолжение табл. 2.2

Вариант	Схема образования связи
4.15	<p>a) $\text{CH}_3\text{-CH}^{\bullet\bullet}\text{CH}_2 + \text{H}^{\oplus} \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CH}^{\oplus}\text{-CH}_3$</p> <p>b) </p>
4.16	<p>a) $\text{CH}_3\text{-CH}^{\bullet\bullet}\text{CH}_2 + \text{Br}^{\bullet} \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CH}^{\bullet}\text{-CH}_2\text{-Br}$</p> <p>b) </p>
4.17	<p>a) $\text{CH}_3\text{-CH}^{\bullet\bullet}\text{CH}_2 + \text{Br}^{\oplus} \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CH}^{\oplus}\text{-CH}_2\text{-Br}$</p> <p>b) </p>
4.18	<p>a) </p> <p>b) </p>
4.19	<p>a) $\text{CH}_3\text{-CH}^{\bullet\bullet}\text{CH}_2 + \text{H}^{\oplus} \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CH}^{\oplus}\text{-CH}_3$</p> <p>b) </p>

4.27	a)  b) 
4.28	a)  b) 
4.29	a)  b) 

Окончание табл. 2.2

Вариант	Схема образования связи
4.30	a)  b) 

5. Выберите из связей, приведенных в столбце **а**, наиболее полярную связь (полярность обозначьте символами); из связей, приведенных в столбце **б**, наиболее поляризуемую связь (табл. 2.3).

Таблица 2.3

Вариант	а	б
5.1	C – O, C – H, C – F	C – I и C – F, C = C и C – C
5.2	C – C, C – I, C – F	N – N и N = N, C – N и C – P
5.3	C – H, O – H, N – H	C – F и C – Br, C – C и C ≡ C
5.4	C – I, C – Cl, C – H	C – N и C ≡ N, C – Br и C – F
5.5	C – S, C – O, C – H	C – C и C ≡ C, C – Cl и C – I
5.6	C – C, C – H, C – Mg	C = C и C – C, C – F и C – Br
5.7	C – Cl, C – I, C – H	N – N и N = N, C – O и C – F
5.8	C – O, C – N, C – F	C – N и C = N, C – Br и C – I
5.9	C – H, C – I, C – Cl	C – C и C = C, C – H и C – Br

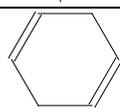
5.10	C – F, C – O, C – H	C – Cl и C – I, C – N и C ≡ N
5.11	C – Mg, C – H, C – C	C – Br и C – F, C = C и C – C
5.12	C – H, C – O, C – S	C – C и C ≡ C, C – H и C – I
5.13	C – C, O – H, N – H	C – O и C – S, C – C и C = C
5.14	C – H, O – H, N – N	C – I и C – Cl, N – N и N = N
5.15	C – H, C – Mg, C – O	C – C и C – Cl, C = C и C – C
5.16	C – F, C – H, C – C	C – I и C – F, C = N и C – N
5.17	C – I, C – Br, C – Cl	C – S и C – O, C ≡ N и C – N
5.18	C – N, C – F, C – O	C – C и C = C, C – Br и C – I
5.19	C – O, C – S, C – N	C – F и C – I, C ≡ C и C = C
5.20	C – F, C – O, C – I	C – N и C ≡ N, C – Cl и C – I
5.21	C – O, C – H, C – S	C – I и C – Cl, C ≡ C и C – C

Окончание табл. 2.3

Вариант	а	б
5.22	C – Cl, C – C, C – F	C – F и C – I, C – C и C = C
5.23	C – H, C – Si, C – S	C = N и C – N, C – O и Si – O
5.24	C – H, C – O, C – S	N – N и N = N, C – Cl и C – F
5.25	C – S, C – O, C – H	N – N и N = N, C – O и C – S
5.26	C – F, C – I, C – H	C – I и C – Br, C – C и C = C
5.27	C – S, C – O, C – H	N – N и N = N, C – O и C – I
5.28	C – Mg, C – N, C – C	C – Cl и C – I, C – N и C ≡ N
5.29	C – F, C – I, C – Cl	C = C и C – C, C – I и C – Br
5.30	C – H, C – Mg, C – N	C – F и C – I, N – N и N = N

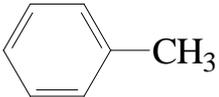
6. Среди приведенных в табл. 2.4 молекул и частиц выберите те, в которых имеются делокализованные связи, определите тип сопряженных систем.

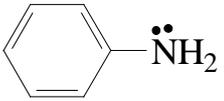
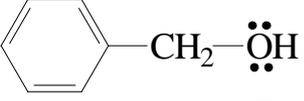
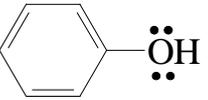
Таблица 2.4

Вариант	Молекулы и частицы	
6.1	a) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	b) 
	c) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	d) $\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$

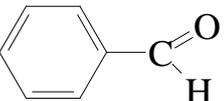
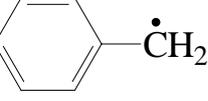
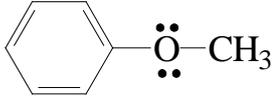
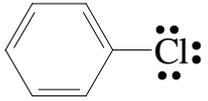
6.2	a) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	b) 
	c) $\text{CH}_2=\text{CH}-\ddot{\text{Cl}}:$	d) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2$
6.3	a) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\overset{\bullet}{\text{C}}\text{H}_2$	b) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2$
	c) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	d) $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$
6.4	a) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\ddot{\text{Cl}}:$	b) $\text{CH}_3-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$
	c) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{CH}_2}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	d) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$

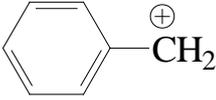
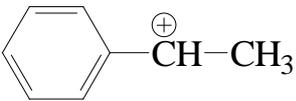
Продолжение табл. 2.4

Вариант	Молекулы и частицы	
6.5	a) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	b) $\text{CH}_3-\overset{\bullet}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$
	c) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	d) $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{:Br:}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$
6.6	a) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	b) $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_2}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$
	c) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\ddot{\text{I}}:$	d) $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$
6.7	a) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\ddot{\text{O}}\text{H}$	b) $\text{CH}_3-\overset{\bullet}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$
	c) 	d) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2$

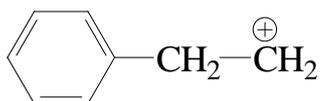
6.8	a) $\text{CH}_3-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	b) $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{CH}$
	c) 	d) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
6.9	a) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	b) 
	c) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$	d) $\text{CH}_3-\underset{\text{:OH}}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$
6.10	a) 	b) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\overset{\cdot\cdot}{\text{Br}}\text{:}$
	c) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$	d) $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}_2$

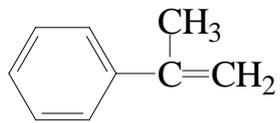
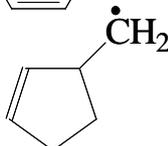
Продолжение табл. 2.4

Вариант	Молекулы и частицы	
6.11	a) 	b) 
	c) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2$	d) $\text{CH}_2=\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}$
6.12	a) $\text{CH}_2=\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}$	b) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2$
	c) 	d) $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{CH}_2}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$
6.13	a) $\text{CH}_2=\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{CH}_3$	b) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$
	c) 	d) $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2$

6.14	a) $\text{CH}_2=\text{C}-\overset{\oplus}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	b) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$
	c) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\oplus}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-\text{CH}_2$	d) $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{:Cl:}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$
6.15	a) 	b) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\cdot}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$
	c) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	d) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-\text{H}$
6.16	a) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	b) 
	c) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	d) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{CH}_2}$
6.17	a) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-\text{CH}_3$	b) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\text{CH}_2}$
	c) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	d) 

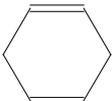
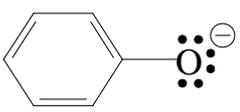
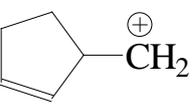
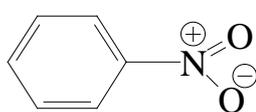
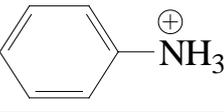
Продолжение табл. 2.4

Вариант	Молекулы и частицы	
6.18	a) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$	b) $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{CH}_2}$
	c) $\text{CH}_2=\text{C}-\overset{\text{CH}=\text{CH}_2}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	d) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{:Br:}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$
6.19	a) $\text{CH}_2=\overset{\text{:Cl:}}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	b) $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}_2$
	c) 	d) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\cdot}{\text{CH}}-\text{CH}_3$

6.20	a) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}$ c) $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{CH}}_2$	b)  d) $\text{CH}_3-\overset{\text{:NH}_2}{\underset{\text{:NH}_2}{\text{CH}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$
6.21	a) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ c) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\oplus}{\text{CH}}_2$	b)  d) $\text{CH}_2-\overset{\text{:NH}_2}{\underset{\text{:NH}_2}{\text{CH}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$
6.22	a) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Br}}}$ c) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	b)  d) 
6.23	a) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ c) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	b) $\text{CH}_2=\overset{\oplus}{\text{CH}}$ d) $\text{CH}\equiv\text{C}-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2$

Продолжение табл. 2.4

Вариант	Молекулы и частицы	
6.24	a) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{CH}$ c) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\text{CH}_3$	b) $\text{CH}_2=\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}$ d) $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2$

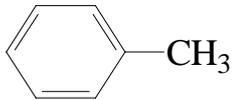
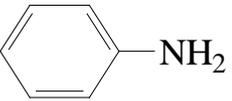
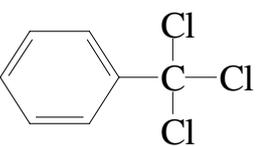
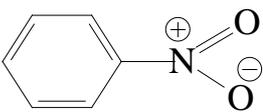
6.25	<p>a) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$</p> <p>c) $\text{CH}_2=\text{C}-\overset{\text{CH}=\text{CH}_2}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$</p>	<p>b) $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2$</p> <p>d) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{:Br:}}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$</p>
6.26	<p>a) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$</p> <p>c) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$</p>	<p>b) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\overset{\ominus}{\text{O}}$</p> <p>d) </p>
6.27	<p>a) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{O})\overset{\ominus}{\text{O}}$</p> <p>c) </p>	<p>b) </p> <p>d) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$</p>
6.28	<p>a) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\text{O}}\text{CH}_3$</p> <p>c) </p>	<p>b) $\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{H}$</p> <p>d) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$</p>
6.29	<p>a) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\text{O}}\text{H}$</p> <p>c) </p>	<p>b) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\cdot}{\text{O}}\text{C}_2\text{H}_5$</p> <p>d) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2$</p>

Окончание табл. 2.4

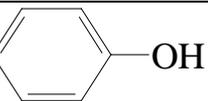
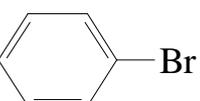
Вариант	Молекулы и частицы	
6.30	<p>a) $\text{CH}_2=\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{CH}_3$</p> <p>c) $\text{CH}_2=\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{CH}_3$</p>	<p>b) </p> <p>d) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{H}$</p>

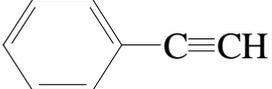
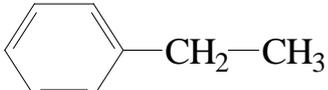
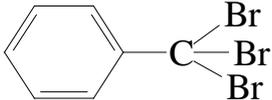
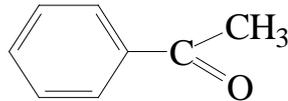
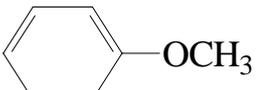
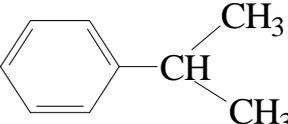
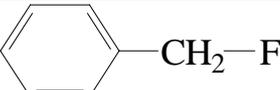
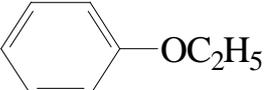
7. В приведенных в табл. 2.5 соединениях изобразите графически направление индуктивного и мезомерного эффектов и обозначьте их символами $\pm M$, $\pm I$.

Таблица 2.5

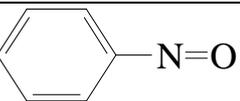
Вариант	Соединения
7.1	a) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_3$ b) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
7.2	a) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ b) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Br}$
7.3	a) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{F}$ b) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$
7.4	a)  b) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{N} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O}^- \end{array}^{\oplus}$
7.5	a)  b) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{F}$
7.6	a)  b) $\text{F}-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$
7.7	a) $\underset{\text{Cl}}{\text{CH}_2}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$ b) CH_3-NH_2
7.8	a)  b) $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{NH}_2 \end{array}$
7.9	a) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ b) 

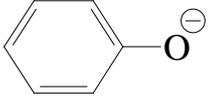
Продолжение табл. 2.5

Вариант	Соединения
7.10	a)  b) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$
7.11	a)  b) $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{F}}{\overset{\text{F}}{\text{C}}}-\text{F}$

7.12	a)  b) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NH}_2$
7.13	a) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—N}^{\oplus}(\text{O})\text{—O}^{\ominus}$ b) $\text{CH}_3\text{—CH=CH—Cl}$
7.14	a) $\text{CH}_3\text{—CH=CH—C}(=\text{O})\text{—H}$ b) 
7.15	a) $\text{CH}_3\text{—C}(=\text{O})\text{—OCH}_3$ b) 
7.16	a)  b) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—Cl}$
7.17	a) $\text{CH}_3\text{—C}(=\text{O})\text{—OH}$ b) $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{Br})\text{—CH}_3$
7.18	a)  b) $\text{CH}_3\text{—N}^{\oplus}(\text{O})\text{—O}^{\ominus}$
7.19	a) $\text{CH}_3\text{—C}(=\text{O})\text{—Cl}$ b) 
7.20	a) $\text{CH}_2=\text{CH—N=O}$ b) 
7.21	a)  b) $\text{Br—CH}_2\text{—C}(=\text{O})\text{—OH}$
7.22	a)  b) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—N}^{\oplus}(\text{O})\text{—O}^{\ominus}$

Окончание табл. 2.5

Вариант	Соединения	
7.23	a)  b) $\text{CH}_2=\text{CH—CH}_2\text{—Br}$	
7.24	a) $\text{CH}_3\text{—F}$ b) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{—Br}$	

7.25	a) $\text{CH}_3\text{-OH}$ b) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$
7.26	a) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ b) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$
7.27	a)  b) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{Cl}$
7.28	a) $\text{CH}\equiv\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ b) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{-NH}_2$
7.29	a)  b) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Br}$
7.30	a) $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\parallel}{\text{C}}=\text{O}$ b) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$

3. СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ

Основные термины и понятия

Стереоизомерия – изомерия, обусловленная возможностью образования различных пространственных форм (конфигураций) молекулы.

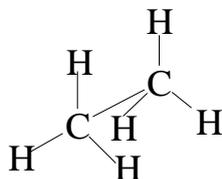
Стереоизомеры – соединения с одинаковым строением, то есть одним и тем же порядком соединения атомов, но отличающиеся расположением тех же атомов в пространстве.

Конфигурация молекул – взаимное расположение атомов молекулы в трехмерном пространстве.

Конформации (конформационные изомеры) – структуры молекулы, различающиеся степенью поворота ее фрагментов относительно одной или нескольких простых связей.

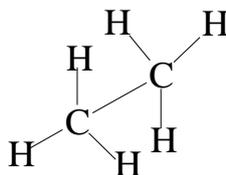
Конформер – конформация, соответствующая энергетическому минимуму на энергетической кривой.

Заслоненная конформация – энергетически невыгодная пространственная форма молекулы, в которой атомы или группы у соседних атомов углерода располагаются рядом. Двугранный угол в заслоненной конформации равен 0° . Связи С–Н в приведенной конформации этана заслонены.



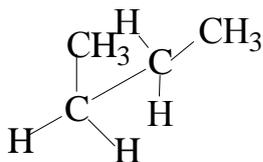
Заторможенная конформация – энергетически наиболее выгодная конформация (конформер), в которой атомы или группы у соседнего атома углерода смещены друг относительно друга на 60° .

Ниже представлена заторможенная конформация молекулы этана.

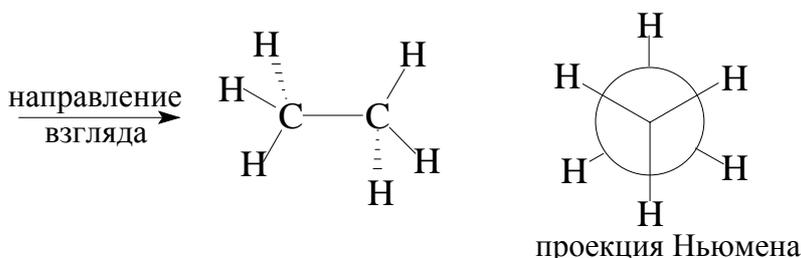


Скошенная конформация (гош-конформация) – пространственная формула молекулы, в которой объемные группы

или атомы у соседних углеродов расположены близко, но не затеняют друг друга.



Проекция Ньюмена – способ изображения расположения групп вокруг связи, который используется для того, чтобы выделить двугранный угол между различными заместителями. Ее строят, рассматривая изображение молекулы вдоль любой С—С-связи. Атомы С, находящиеся у концов связи, не изображают. Находящийся ближе к наблюдателю атом С обозначают точкой пересечения ковалентных связей у этого атома, а дальний – кружком. Ниже изображена проекция Ньюмена молекулы этана в заторможенной конформации.



Барьер вращения – энергия, требуемая для перехода одной конформации в другую.

Конформационная изомерия – изомерия, обусловленная возможностью существования энергетически стабильных конформаций.

Абсолютная конфигурация – трехмерное расположение атомов или групп в хиральной молекуле. Абсолютную конфигурацию рассматривают по правилам *R*, *S*-номенклатуры.

Относительная конфигурация – определяет расположение заместителей в молекуле по отношению к стандартному соединению с известной конфигурацией.

Ахиральная молекула – молекула, совместимая со своим зеркальным изображением.

Хиральная молекула – молекула, которая несовместима со своим зеркальным изображением.

Хиральность – свойство объекта не совмещаться со своим зеркальным изображением (косоугольный треугольник,

неправильный тетраэдр). Оно обусловлено отсутствием у объекта элементов симметрии, таких как центр, ось, плоскость симметрии.

Хиральный центр молекулы (часто хиральный атом) – обычно атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями. Такой атом называют также асимметрическим атомом, или стереоцентром.

Центр симметрии – точка, относительно которой на плоскости или в трехмерном пространстве располагаются на одном и том же расстоянии тождественные точки.

Ось симметрии – ось, проходящая через объект, поворот вокруг которой на угол $360^\circ/n$ приводит к конфигурации объекта, совмещающейся с первоначальной, где n – ряд чисел 1, 2, 3,

Плоскость симметрии – плоскость, рассекающая объект так, что образовавшиеся части его являются зеркальным изображением друг друга.

Энантиомерия (оптическая изомерия) – изомерия, обусловленная хиральными свойствами молекулы, что проявляется в способности вращать плоскость плоскополяризованного луча света.

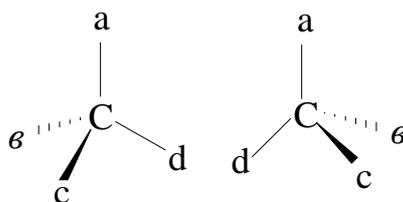
Плоскополяризованный свет – монохроматический свет, электромагнитные колебания волн которого происходят только в одной из возможных плоскостей.

Оптическая активность – способность вещества вращать плоскость плоскополяризованного света. Чтобы обладать оптической активностью, вещество должно быть хиральным и содержать один из энантиомеров в избытке.

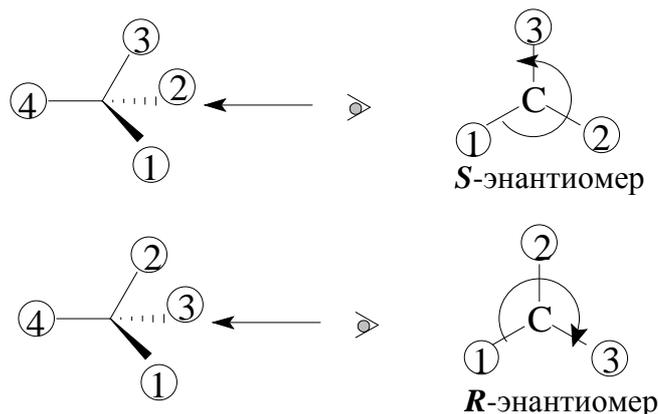
Удельное вращение – оптическая активность вещества, отнесенная к стандартным условиям (длина волны плоскополяризованного света λ , температура t , концентрация c , размеры кюветы l):

$$[\alpha]_{\lambda}^t = 100\alpha/lc.$$

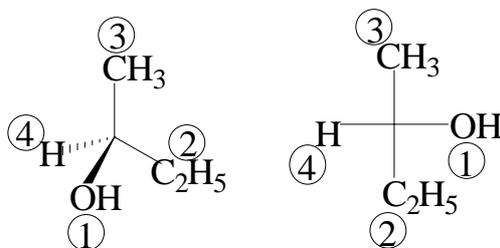
Энантиомеры – стереоизомеры, являющиеся несовместимыми зеркальными изображениями.



R, S-Номенклатура – определяет конфигурацию соединения по убыванию старшинства заместителей у хирального центра. Тетраэдрическую молекулу располагают так, чтобы младший заместитель был направлен от наблюдателя (в проекции Фишера был расположен на вертикальной линии). Если в полученном изображении энантиомера три старших заместителя при асимметрическом атоме углерода располагаются в порядке **снижения** старшинства против хода часовой стрелки, то это ***S***-энантиомер, а если по ходу часовой стрелки – ***R***-энантиомер.



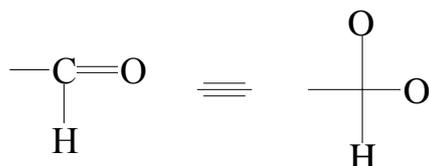
Старшинство заместителей – определяется на основе сравнения порядковых (атомных) номеров заместителей, непосредственно связанных с хиральным центром. Чем больше атомный номер, тем старше заместитель. Ряд уменьшения старшинства заместителей: $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$. Например, для бутанола-2:



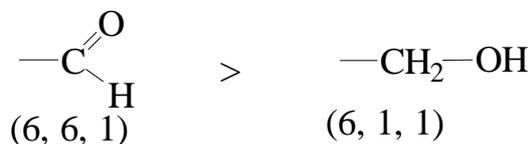
Если относительное старшинство заместителя невозможно определить по атому, непосредственно связанному с хиральным центром, то производится сравнение второго ряда атомов в заместителях.

К примеру, в группе CH_3 второй ряд атомов H, H, H – порядковые номера по убыванию старшинства 1, 1, 1, в группе C_2H_5 C, H, H – 6, 1, 1, значит C_2H_5 старше группы CH_3 .

Кратные связи условно представляются так:

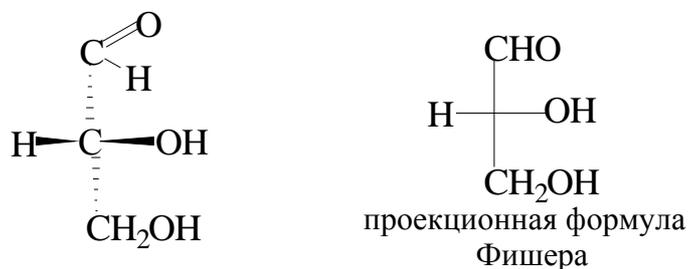


В соответствии с этим формильная группа старше гидроксиметильной:



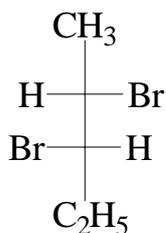
Рацемическая смесь – смесь, содержащая равные количества энантиомеров и необладающая оптической активностью.

Проекционные формулы Фишера – используются для изображения трехмерного объекта на плоскости. Хиральный центр изображают точкой пересечения горизонтальных и вертикальных линий. Молекулу ориентируют так, чтобы главная углеродная цепь располагалась вертикально с группой, имеющей меньший номер при нумерации цепи, сверху. Заместители, связанные с хиральным центром вертикальными линиями, находятся за плоскостью чертежа (направлены от наблюдателя), а заместители, связанные с хиральным центром горизонтальными линиями, находятся перед плоскостью чертежа (направлены к наблюдателю). Ниже приведена проекция Фишера (+)-глицеринового альдегида.

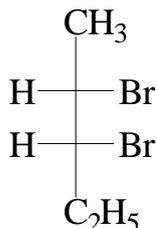


Диастереомеры – стереоизомеры, которые не являются зеркальными изображениями друг друга и, следовательно, не являются энантиомерами.

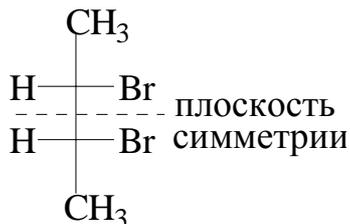
трео-Форма – стереоизомер, который имеет два стереоцентра и может существовать в виде пары энантиомеров. В проекционной формуле Фишера имеет два одинаковых заместителя по разные стороны.



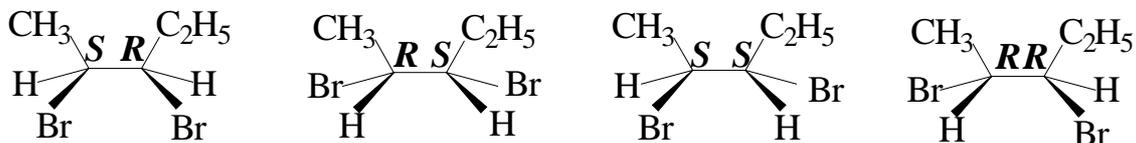
эритро-Форма – стереоизомер, который имеет два стереоцентра и может существовать в виде пары энантиомеров. В проекционной формуле Фишера имеет два одинаковых заместителя по одну сторону.



мезо-Форма – ахиральная молекула, имеющая хиральные центры (чаще всего это молекула с двумя хиральными центрами), которая обладает плоскостью симметрии.



Трехмерные клиновидные проекции – используются для изображения молекул с двумя и более асимметрическими атомами углерода. Молекула изображается в виде заслоненной конформации, при этом главная углеродная цепь располагается в плоскости чертежа. Для 2,3-дибромпентана трехмерные клиновидные проекции четырех стереоизомеров имеют вид:

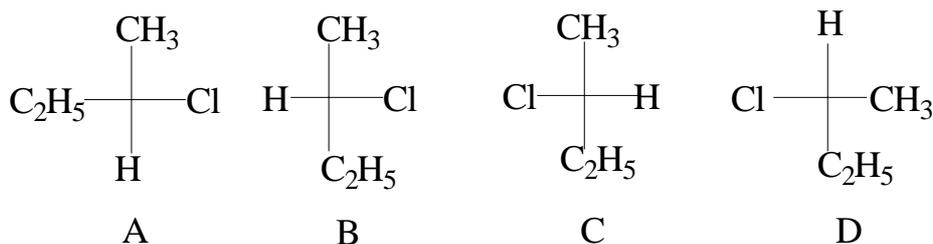
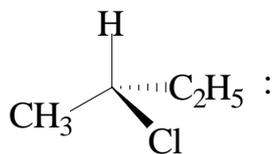


Тест для самоконтроля

1. Молекулой, не совместимой со своим зеркальным отображением, является:

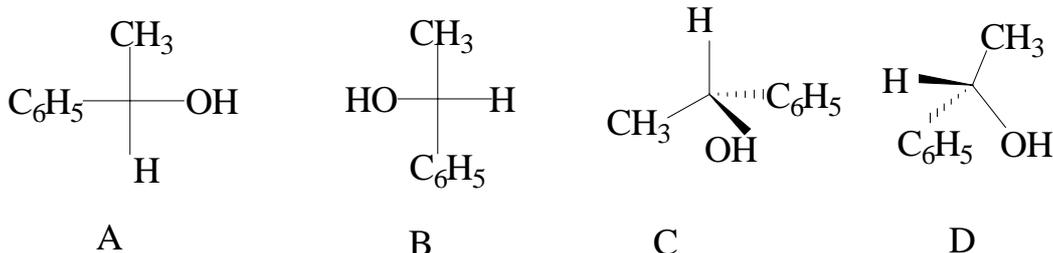
- 1) глицерин;
- 2) пропандиол-1,3;
- 3) пропандиол-1,2;
- 4) пропанол-2.

2. Выберите проекции Фишера, соответствующие молекуле



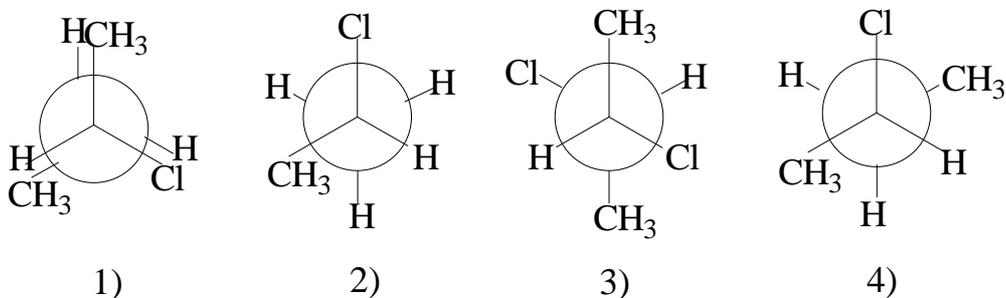
- 1) A, B; 2) A, C; 3) A, D; 4) B, D.

3. Энантиомерами являются:

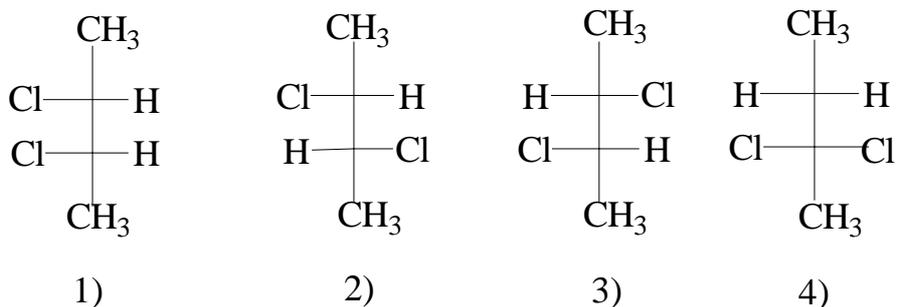


- 1) A, B; 2) A, C; 3) A, D; 4) B, C.

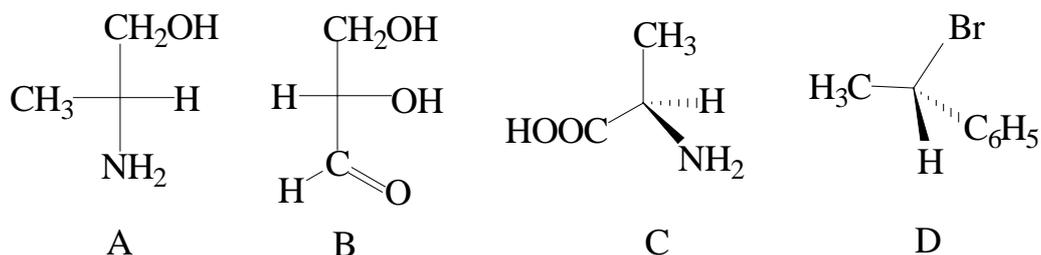
4. Укажите проекционную формулу Ньюмена в заторможенной конформации для одного из энантиомеров 2-хлорбутана:



5. Конфигурацию соединения под номером 3 предыдущего теста отражает формула Фишера под номером:



6. *R*-конфигурацию имеют соединения:

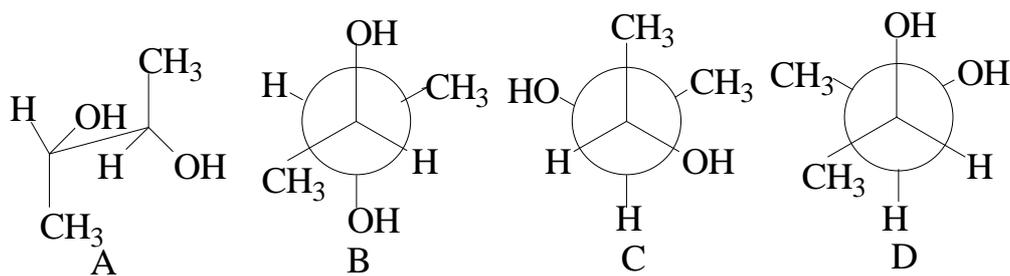


1) A, B; 2) A, C; 3) A, D; 4) B, C.

7. Мезо-форму имеет:

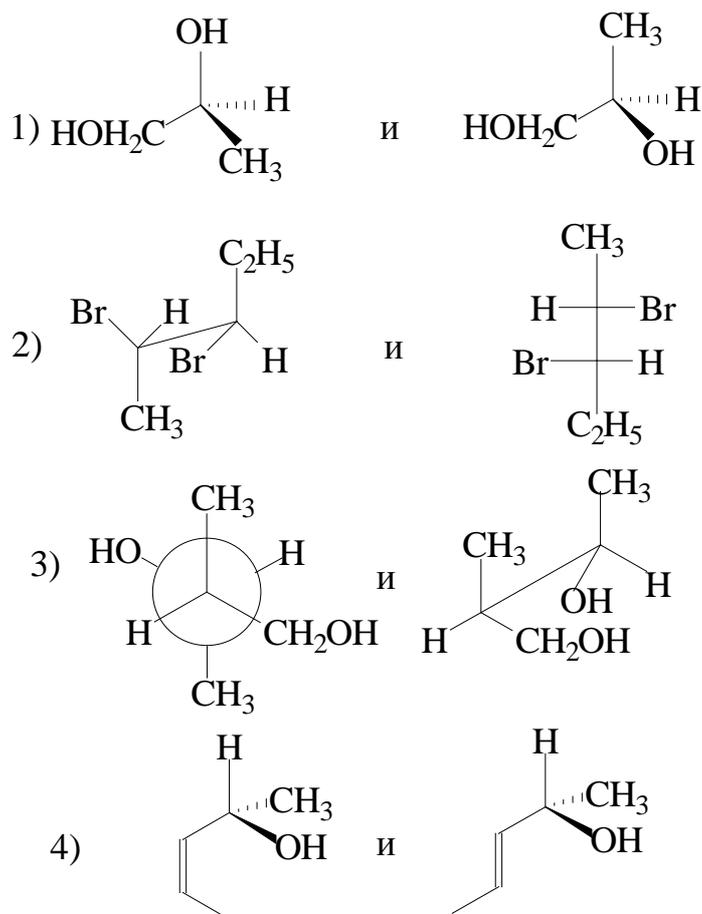
- 1) 2,3-дибромбутан;
- 2) 2-бром-3-хлорбутан;
- 3) 2,3-дибромпентан;
- 4) 2-бромбутан.

8. Эритро-форма бутандиола-2,3 представлена формулами:

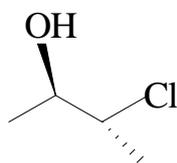


1) A, B; 2) A, C; 3) A, D; 4) B, D.

9. Укажите пару идентичных молекул:



10. Определите конфигурацию стереоизомера:



- 1) 2*S*, 3*S*;
- 2) 2*S*, 3*R*;
- 3) 2*R*, 3*S*;
- 4) 2*R*, 3*R*.

Индивидуальные задания

8. Напишите формулы названных соединений (табл. 3.1). Выделите формулы тех веществ, которые способны существовать в виде пространственных изомеров. Объясните, чем обусловлена их изомерия, и нарисуйте трехмерные формулы указанных пространственных изомеров.

Таблица 3.1

Вариант	Названия соединений
8.1	1,2-дифторбутан; 1,4-дифторбутан; 1,4-дифторбутен-2
8.2	бутаналь; бутен-2-аль; 2-метилбутаналь
8.3	пентанол-3; пентанол-2; пентен-2
8.4	2-метил-2-хлорбутан; 2-хлорбутен-2; 2-метил-3-хлорбутан
8.5	2-нитропропановая кислота; 2-нитропропан; 1-нитропропен-1
8.6	бутановая кислота; бутен-2-овая кислота; 2-метилбутановая кислота
8.7	пропилбензол; 1-фенилпропанол-1; 1-фенилпропен

Окончание табл. 3.1

Вариант	Названия соединений
8.8	метилвинилфенилметан; <i>сим</i> -метилфенилэтилен; <i>несим</i> -метилфенилэтилен
8.9	2-бром-3-метилбутан; 2-бром-2-метилбутан; 1-бромбутен-2
8.10	2-аминобутан; 1-аминобутен-2; 4-аминобутен-1
8.11	2-бром-2-хлорпропан; 1-бром-2-хлорпропан; 1-бром-1-хлорпропен
8.12	пентандиол-1,5; пентандиол-1,2; пентен-2-диол-1,5
8.13	1-фтор-2-хлорэтан; 1-фтор-2-хлорэтен; 1-фтор-1-хлорэтан
8.14	1-бром-2-фенилэтан; 1-бром-1-фенилэтан; 1-бром-2-фенилэтен
8.15	бутен-3-ол-2; бутен-3-ол-1; бутен-2-ол-1
8.16	3-метилгексадиен-1,5; 3-метилпентадиен-1,4; 3-метилпентадиен-1,3
8.17	бутандиол-1,4; бутандиол-1,3; бутен-2-диол-1,4
8.18	пентаналь; 3-метилпентаналь; пентен-3-аль
8.19	<i>сим</i> -метилизопропилэтилен; <i>несим</i> -метилизопропилэтилен; метилэтилизопропилметан
8.20	1,3-дихлорбутан; 1,4-дихлорбутен-2; 1,1-дихлорбутан
8.21	4-хлорбутаналь; 2-хлорбутаналь; 3-хлорбутен-2-аль
8.22	3-фторпропин-1; 3-фторбутин-1; 1-фторпропен
8.23	3-метилбутанол-2; 3-метилбутен-2-ол-1; 2-метилбутен-2-ол-1
8.24	1-фенилпропен; 1,2-дибром-3-фенилпропан; 1-бром-3-фенилпропан
8.25	3-метилпентен-1; гексен-1; гексен-2
8.26	1-нитро-4-хлорпентан; 1-нитро-5-хлорпентан; 1-нитро-5-хлорпентен-2

8.27	гександиол-1,6; гександиол-1,2; гексен-3-ол-1
8.28	3-нитропропанол-1; 2-нитропропанол-1; 3-нитропропен-2-ол-1
8.29	бензилкарбинол; метилфенилкарбинол; <i>сим</i> -фенилбензилэтилен
8.30	1,3-дибромпентан; 1,5-дибромпентен-2; 1,5-дибромпентан

9. Для соединений **A**, **Б**, названия которых приведены в табл. 3.2, выполните следующие задания:

а) изобразите формулы Фишера двух энантиомеров соединения **A** и укажите их конфигурацию по **R**, **S**-номенклатуре;

б) определите число асимметрических атомов углерода в молекуле соединения **Б**, определите общее число их пространственных изомеров и нарисуйте соответствующие формулы Фишера. Укажите *трео*-, *эритро*- и *мезо*-формы, если таковые имеются.

Таблица 3.2

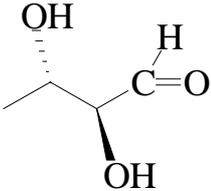
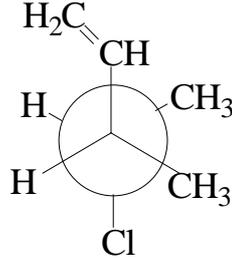
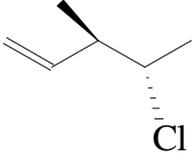
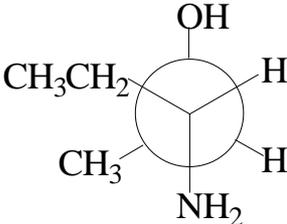
Вариант	Соединение А	Соединение Б
9.1	1-бром-3-хлорбутан	бутандиол-2,3
9.2	3-метилбутанол-2	2,3-дибромпентан
9.3	пентанол-2	2-бром-3-фторбутан
9.4	бутен-3-ол-2	2,3-дихлорбутан
9.5	2-гидроксибутаналь	3,4-дихлорпентен-1
9.6	2-аминопропановая кислота	1,2,3-трихлорбутан
9.7	1-бром-1-хлорпропан	1,2,3,4-тетрабромбутан
9.8	3-фенилбутен-1	1,4-дибром-2,3-дихлорбутан
9.9	3-нитробутен-1	1,3-дифтор-2,4-дихлорбутан
9.10	бутин-3-ол-2	2,3-дигидроксибутаналь
9.11	2-бромпропаналь	3-хлорбутанол-2
9.12	3-хлорбутанон-2	2,3-диметилбутандиол-1,4
9.13	пентен-1-ол-3	2,3-дихлорбутаналь
9.14	3-метилпентин-1	3-аминобутанол-2
9.15	2,2,3-триметилпентан	гександиол-3,4
9.16	3,4,4-триметилпентен-1	бутантетраол-1,2,3,4
9.17	3-метил-4-хлорпентен-1	3-нитробутанол-2
9.18	бутандиол-1,3	1,2-дибром-3,4-дихлорбутан
9.19	3-фенилбутин-1	2,3-бутандиамин
9.20	3-нитропентин-1	пентандиол-2,4
9.21	3-гидроксибутановая кислота	3,4-дифторгексан

9.22	2-нитробутаналь	2,3-дихлорбутандиол-1,4
9.23	3,4-диметилпентин-1	2,3-диметилбутандиаль
9.24	2-аминопропанол-1	2,3-дихлорбутановая кислота
9.25	1-фенилэтанол	2,3-динитробутан
9.26	3-бромбутен-1	бутантриол-1,2,3
9.27	1,1,2-трифторпропан	3,4-диметилгексанон-3
9.28	3,4-дихлорбутен-1	2,3-диметилпентандиол-1,5
9.29	3-метил-4-фторбутин-1	пентандиол-2,3
9.30	3-гидроксибутанон-2	2,3-диметилгексан

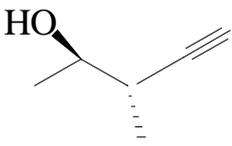
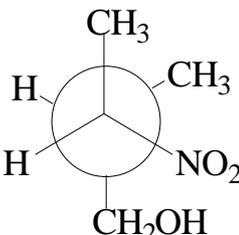
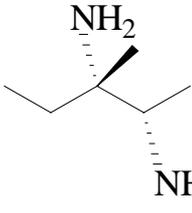
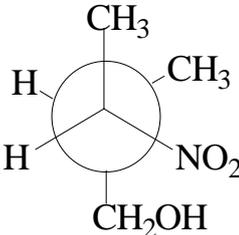
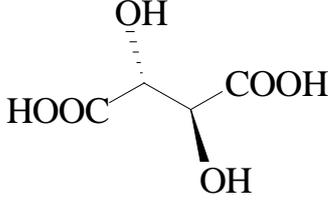
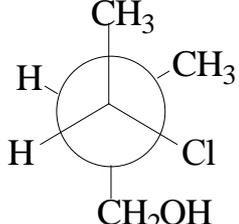
10. Определите конфигурацию каждого стереоцентра в соединениях А и Б, формулы которых представлены в табл. 3.3.

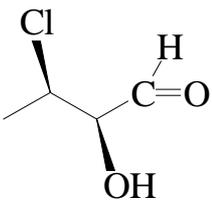
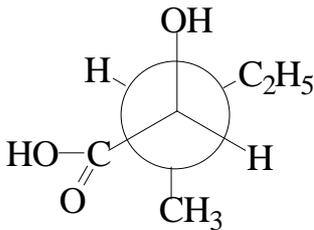
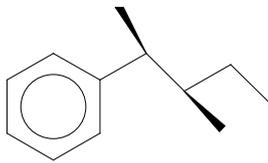
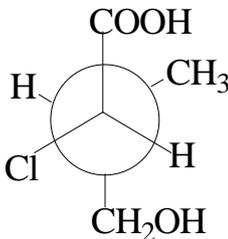
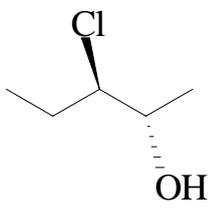
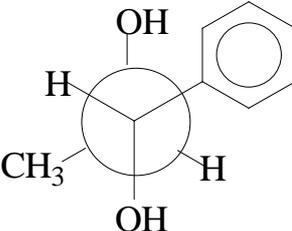
Таблица 3.3

Вариант	Соединение А	Соединение Б
10.1		
10.2		
10.3		
10.4		

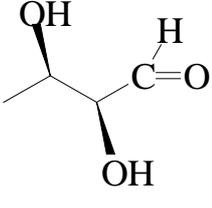
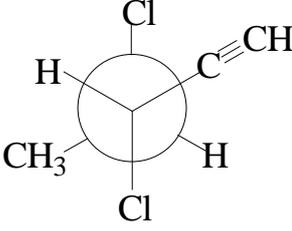
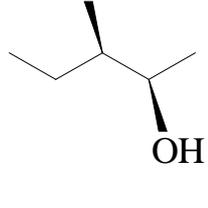
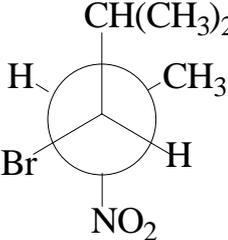
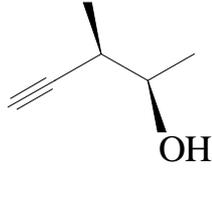
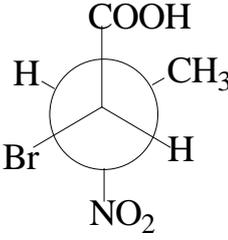
10.5		
10.6		

Продолжение табл. 3.3

Вариант	Соединение А	Соединение Б
10.7		
10.8		
10.9		

10.10		
10.11		
10.12		

Продолжение табл. 3.3

Вариант	Соединение А	Соединение Б
10.13		
10.14		
10.15		

10.16		
10.17		
10.18		

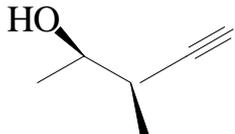
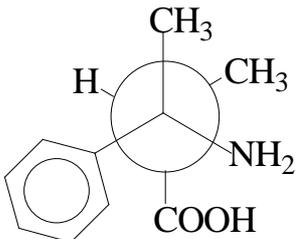
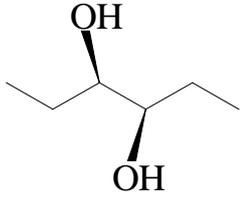
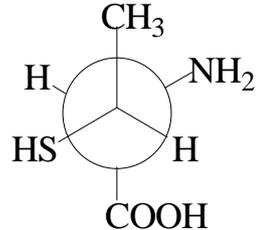
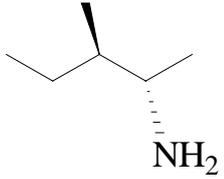
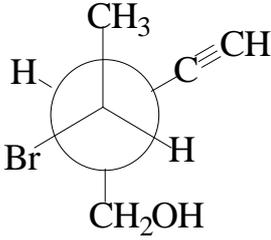
Продолжение табл. 3.3

Вариант	Соединение А	Соединение Б
10.19		
10.20		
10.21		

10.22		
10.23		
10.24		

Окончание табл. 3.3

Вариант	Соединение А	Соединение Б
10.25		
10.26		
10.27		

10.28		
10.29		
10.30		

4. ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ

Основные термины и понятия

Химическая реакция – взаимодействие молекул, при котором в рассматриваемой системе происходит перераспределение атомов и атомных групп между молекулами, то есть разрыв старых и образование новых связей. С точки зрения теории МО, химическая реакция – это процесс образования или перестройки МО в исходной системе с формированием новой системы, отличающейся от первоначальной энергетическими характеристиками и взаимным расположением составляющих ее атомов.

Реакционная способность – способность вещества вступать в ту или иную химическую реакцию и реагировать с большей или меньшей скоростью.

Скорость реакции – изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

Порядок реакции – если скорость (v) для любой реакции выразить дифференциальным уравнением вида $dC/d\tau = kA^{n_1}B^{n_2} \dots$, где $A, B \dots$ – концентрации, а k – постоянная величина, то показатели степени в этом уравнении будут называться порядком реакции; n_1 – порядок реакции по веществу A , n_2 – порядок реакции по веществу B и т. д. Общий порядок реакции равен сумме порядков по каждому из реагирующих веществ.

Константа скорости реакции – множитель в кинетическом уравнении, показывающий, с какой скоростью идет химический процесс при концентрации реагирующих веществ, равных единице.

Механизм реакции – детальное описание пути (элементарных стадий), по которому реагирующие вещества превращаются в продукты. Это описание включает перераспределение электронов, которое ведет к образованию и разрыву связей, а также пространственные отношения между атомами в ходе реакции.

Лимитирующая стадия реакции – наиболее медленная стадия реакции, которая определяет скорость всего процесса.

Субстрат – одно из реагирующих веществ, имеющее, как правило, более сложное строение, которое рассматривается в качестве объекта превращения и содержит реакционный центр, чаще всего в органической химии атом углерода.

Реагент – частица (радикал, ион, молекула), атакующая реакционный центр субстрата. Понятия «субстрат» и «реагент» условны и во многих случаях их можно поменять местами.

Интермедиа́т – нестойкий промежуточный продукт реакции (радикал, карбокатион, карбоанион и пр.).

Молекулярность реакции – понятие, характеризующее число частиц, участвующих в элементарном акте. Соответственно возможны мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные реакции.

Энергетическая диаграмма (профиль) реакции – кривая, изображающая последовательность промежуточных энергетических состояний реагирующей системы и характеризующая путь реакции.

Координата реакции – точка на кривой, характеризующей путь реакции. В первом приближении определяет расстояние между реагирующими частицами.

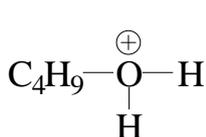
Переходное состояние (активированный комплекс) – состояние реагирующей системы в максимуме энергетического профиля реакции.

Свободный радикал (радикал) – частица, имеющая неспаренный электрон.

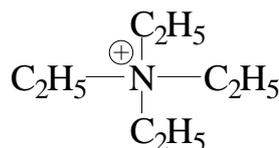
Карбокатион – частица, в которой ключевым атомом является положительно заряженный атом углерода.

Карбоанион – частица, в которой ключевым атомом является отрицательно заряженный атом углерода.

Ониевый ион (оний-ион) – катион, центральный атом которого несет формальный положительный заряд и связан с одновалентными атомами или группами, число которых на единицу больше, чем в соответствующей нейтральной молекуле с тем же центральным атомом. Например:



бутилоксоний



тетраэтиламмоний

Гомолиз – разрыв ковалентной связи (гомолитический разрыв), в результате которого у каждого из ранее связанных атомов сохраняется по одному электрону. Гомолиз приводит к образованию двух радикалов.



Гетеролиз – гетеролитический разрыв ковалентной связи, в результате которого один из ранее связанных атомов сохраняет оба

электрона; гетеролиз приводит к образованию двух противоположно заряженных ионов.



Гомолитическая (радикальная) реакция – реакция, протекающая с участием радикалов.

Гетеролитическая (ионная) реакция – реакция, протекающая с участием ионов.

Перициклическая реакция (согласованная) – реакция, в которой, минуя образование промежуточных частиц (ионов и радикалов), через циклическое переходное состояние происходит согласованная перестройка связей исходных молекул, приводящая к образованию новой молекулы.

Кинетически контролируемая реакция – реакция, в которой преимущественно получается изомер с наибольшей скоростью образования.

Термодинамически контролируемая реакция – реакция, в которой преимущественно получается изомер с большей термодинамической устойчивостью.

Нуклеофильность – сродство химической частицы к электронодефицитному реакционному центру.

Электрофильность – сродство химической частицы к электроноизбыточному реакционному центру.

Нуклеофильные реагенты (нуклеофилы) – реагенты, которые отдают свою электронную пару для образования ковалентной связи с субстратом. Нуклеофилы могут быть либо отрицательно заряженными частицами, либо электронейтральными. Обозначаются символами Nu^- или Nu .

Электрофильные реагенты (электрофилы) – реагенты, которые принимают электронную пару для образования связи с субстратом. Электрофилы могут быть либо положительно заряженными частицами, либо электронейтральными (хлорид алюминия, триоксид серы и др.)

Катализ – явление, состоящее в том, что присутствие в системе какого-либо вещества (катализатора) вызывает или ускоряет протекание химической реакции.

Катализатор – вещество, которое участвует в химической реакции и увеличивает ее скорость, но при этом остается в неизменном виде и количестве.

Гетерогенный катализ – процесс, в котором реакция протекает на поверхности раздела фаз, образуемой катализатором и реагентом.

Гомогенный катализ – процесс, в котором катализатор находится в молекулярно-дисперсном состоянии и равномерно распределен во всем объеме жидкой или газовой фазы.

Реакция замещения (символ S) – реакция, в которой атом либо группа атомов в субстрате замещается на другой атом либо группу атомов.

Реакция присоединения (символ A) – реакция, в которой реагент присоединяется по месту разрыва кратной связи субстрата.

Реакция отщепления, или элиминирование (символ E) – реакция, в которой от субстрата отщепляется молекула или частица. Эта реакция по направлению обратна реакции присоединения.

Перегруппировка – перемещение атомов или групп от одного атома к другому.

Стереоселективная реакция – реакция, в которой предпочтительно образуется один из нескольких возможных стереоизомеров.

Хемоселективность – предпочтительное протекание реакции по одной из родственных функциональных групп или связей.

Региоселективность – предпочтительное протекание реакции по одному из нескольких реакционных центров одинаковой химической природы.

Кислота Бренстеда (протонная кислота) – ион или нейтральная молекула, способная отдавать протон (донор протона).

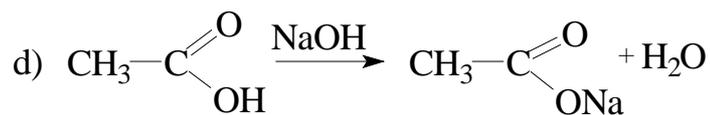
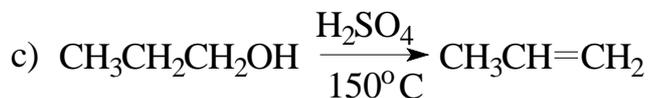
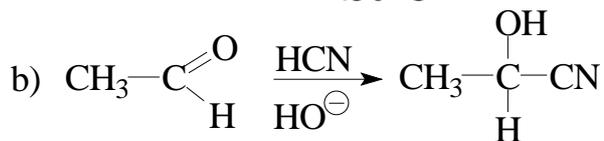
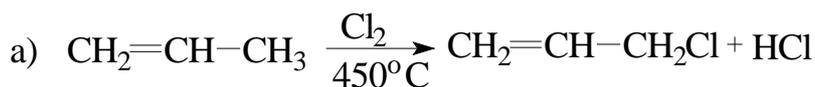
Основание Бренстеда – ион или нейтральная молекула, способная присоединять протон (акцептор протона).

Кислота Льюиса – акцептор электронной пары.

Основание Льюиса – донор электронной пары.

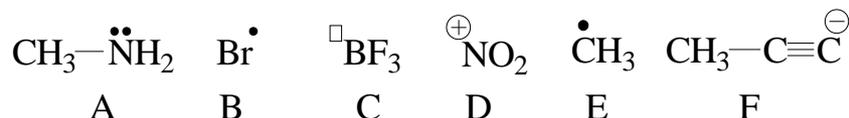
Тест для самоконтроля

1. Выберите уравнения реакций, в которых происходит изменение гибридного состояния атома углерода у реакционного центра:



1) a, c; 2) b, d; 3) b, c; 4) c, d.

2. Выберите ответ, в котором правильно сгруппированы радикалы, нуклеофилы, электрофилы (в той же последовательности, что и перечислено):



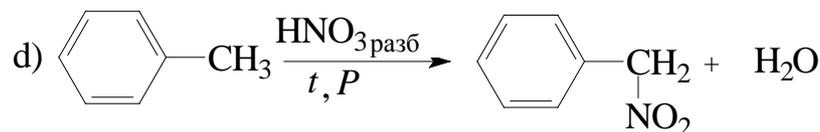
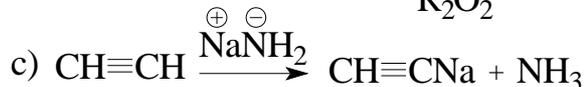
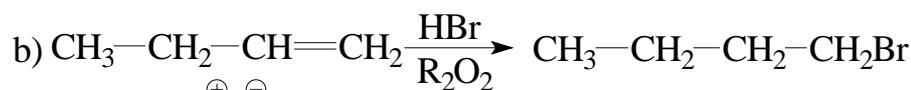
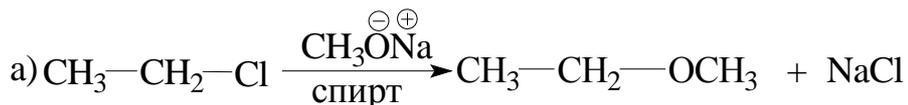
1) A, B; C, F; D, E;

2) A, B, E; F; C, D;

3) B, E; A, F; C, D;

4) B, E; A, C, F; D.

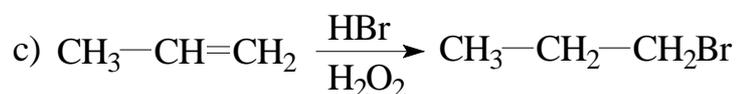
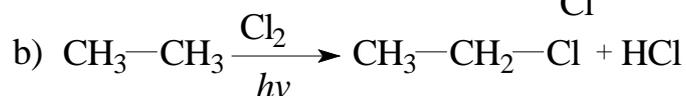
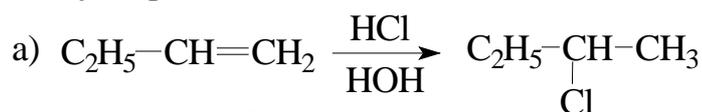
3. Выберите уравнения реакций, в которых происходит гетеролиз связи в субстрате:



1) a, d; 2) a, c; 3) a, b; 4) c.

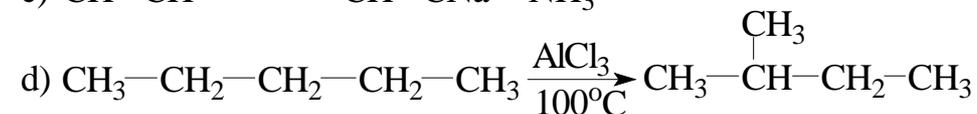
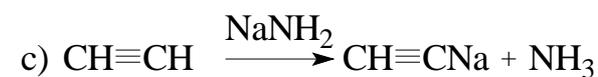
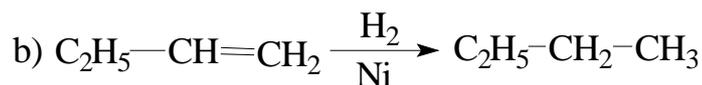
4. Выберите уравнения реакций, в которых происходит гомолиз

связи в субстрате:



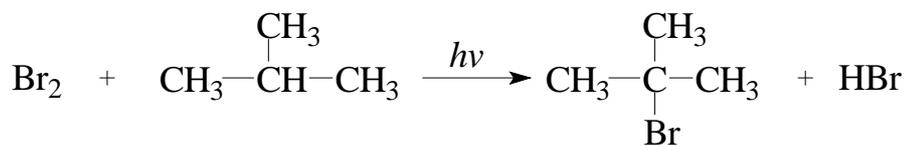
1) а, b; 2) b, d; 3) b; 4) b, с.

5. Выберите ответ, в котором в правильной последовательности перечислены реакции замещения, присоединения, отщепления, перегруппировки:



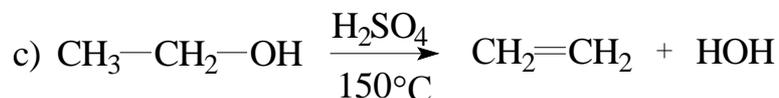
1) а, b, с, d; 2) d, с, а, b; 3) с, d, а, b; 4) с, b, а, d.

6. Выберите ответ, в котором правильно указаны субстрат, реагент, символ реакции:



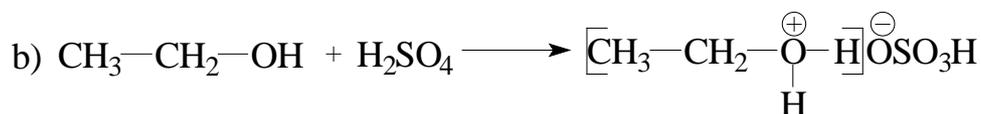
- | | | |
|-------------|----------|---------|
| 1) субстрат | реагент | S_R ; |
| 2) реагент | субстрат | S_R ; |
| 3) субстрат | реагент | A_N ; |
| 4) реагент | субстрат | S_N . |

7. В какой из приведенных реакций этанол проявляет свойства О-Н-кислоты в соответствии с протолитической теорией Лоури – Бренстеда?



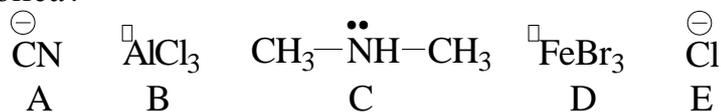
1) a, b; 2) a; 3) b; 4) c.

8. В какой из приведенных реакций этанол проявляет свойства основания в соответствии с протолитической теорией Лоури – Бренстеда?



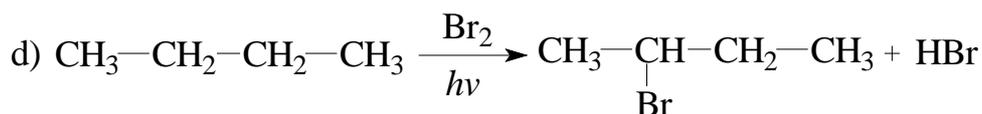
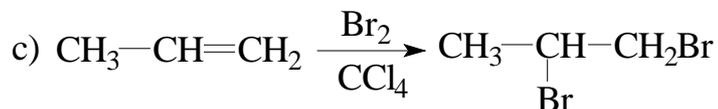
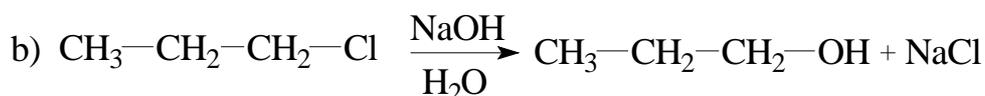
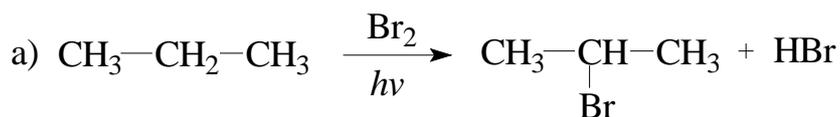
1) a, c; 2) a; 3) a, b; 4) b.

9. Какие из приведенных молекул и частиц относятся к кислотам Льюиса?



1) A, C, E; 2) B, C, D; 3) B, D; 4) A, E.

10. В результате каких из приведенных ниже реакций в продукте образуется асимметрический атом углерода?



1) a, d; 2) c, d; 3) d ; 4) a, b.

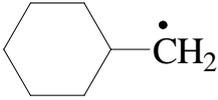
Индивидуальные задания

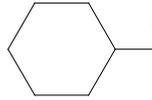
11. Дайте классификацию реагентам (радикал, нуклеофил, электрофил), приведенным в табл. 4.1.

Таблица 4.1

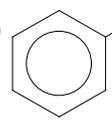
Вариант	Реагенты
11.1	a) $\overset{\oplus}{\text{NO}}_2$ b) $\text{CH}_3\text{—}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ c) $\ddot{\text{N}}\text{H}_3$ d) $\overset{\ominus}{\text{Br}}$ e) $\square \text{AlCl}_3$ f) $\dot{\text{C}}\text{Cl}$

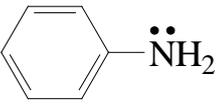
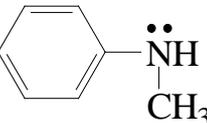
Продолжение табл. 4.1

Вариант	Реагенты
11.2	a) $\square \text{BF}_3$ b) $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{C}^{\ominus}$ c) $\overset{\oplus}{\text{Cl}}$ d) $\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{H}_2$ e) $\text{CH}_3\text{—}\ddot{\text{O}}\text{H}$ f) $\dot{\text{NO}}_2$
11.3	a) $(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}$ b) $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ c) $\overset{\oplus}{\text{NO}}$ d) $\dot{\text{Br}}$ e) $\text{CH}_3\text{—}\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ f) $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^{\ominus}$
11.4	a) $\square \text{FeCl}_3$ b) $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{H}_2$ c) $\overset{\oplus}{\text{I}}$ d) $\overset{\ominus}{\text{NH}}_2$ e) $\ddot{\text{N}}\text{H}_3$ f) $\dot{\text{NO}}_2$
11.5	a) $\overset{\ominus}{\text{CN}}$ b) $\text{CH}_3\text{—}\dot{\text{C}}\text{H—CH}_3$ c) $\text{H}_2\ddot{\text{O}}$ d) $\overset{\oplus}{\text{NO}}_2$ e) $\dot{\text{Cl}}$ f) $(\text{CH}_3)_3\overset{\oplus}{\text{C}}$
11.6	a) $\square \text{FeBr}_3$ b) $\text{CH}_3\text{—}\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H—CH}_3$ c) $\text{HC}\equiv\text{C}^{\ominus}$ d)  e) $(\text{CH}_3)_3\ddot{\text{N}}$ f) $\dot{\text{O}}\text{H}$

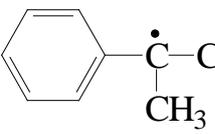
11.7	a) $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ b) $\ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{OH}$ c) $\text{CH}_2=\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}$ d) $\dot{\text{C}}\text{l}$ e) $\text{CH}_3-\overset{\bullet}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{H}$ f) $\overset{\oplus}{\text{Br}}$
11.8	a) $\square \text{AlBr}_3$ b) $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^\bullet$ c) $\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ d)  - $\overset{\bullet}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ e) $\text{C}_4\text{H}_9\ddot{\text{O}}\text{H}$ f) $\ominus \text{NH}_2$
11.9	a)  - $\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2$ b) $\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\bullet}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{H}$ c) $\overset{\oplus}{\text{I}}$ d) $\text{H}_2\ddot{\text{O}}$ e) $\dot{\text{N}}\text{O}_2$ f) $\ominus \text{CN}$
11.10	a) $\square \text{SbCl}_5$ b) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}$ c) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\bullet}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ d) $\ddot{\text{N}}\text{H}_3$ e) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\overset{\ominus}{\text{C}}$ f) $\dot{\text{Br}}$
11.11	a) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\dot{\text{N}}\text{H}-\text{CH}_3$ b) $\square \text{BF}_3$ c) $\overset{\oplus}{\text{Br}}$ d) $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}^-$ e) $\dot{\text{O}}\text{H}$ f) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\bullet}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
11.12	a) $\ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{NH}_2$ b) $\text{CH}_2=\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{CH}_3$ c) $\overset{\ominus}{\text{I}}$ d) $\text{CH}_3-\overset{\bullet}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ e) $\overset{\oplus}{\text{NO}}$ f) $\dot{\text{N}}\text{O}_2$

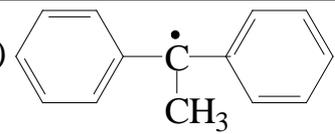
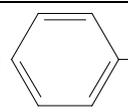
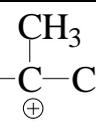
Продолжение табл. 4.1

Вариант	Реагенты
11.13	a) $\ominus \text{Br}$ b)  - $\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2$ c)  - $\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ d) $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\bullet$ e) $\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\bullet}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ f) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}:$
11.14	a)  - O^- b) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\dot{\text{N}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ c) $\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_3$ d) $\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\bullet}{\text{C}}\text{H}-\text{C}_2\text{H}_5$ e) $\square \text{AlCl}_3$ f) $\dot{\text{Br}}$

11.15	a) $\overset{\oplus}{\text{Cl}}$ b) $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{HC}_2\text{H}_5$ c) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ d) $\dot{\text{F}}$ e) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{H}-\text{C}\equiv\overset{\ominus}{\text{C}}$ f) 
11.16	a) Br^{\ominus} b) $\text{CH}_2=\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$ c) $\dot{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ d) $\text{H}_2\ddot{\text{O}}$ e) $\dot{\text{Cl}}$ f) $\square\text{BF}_3$
11.17	a) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}}\dot{\text{N}}-\text{CH}_3$ b) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\dot{\text{C}}\text{H}$ c) $\overset{\oplus}{\text{NO}_2}$ d) $\overset{\ominus}{\text{OH}}$
11.18	a) $\overset{\ominus}{\text{CN}}$ b) $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$ c)  d) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{CH}_3)$ e) $\dot{\text{O}}\text{H}$ f) $\square\text{AlCl}_3$
11.19	a) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\ddot{\text{O}}\text{H}$ b) $\text{CH}_3-\overset{\ominus}{\text{C}}\equiv\text{C}$ c) $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ d) $\overset{\oplus}{\text{NO}_2}$ e) $(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}$ f) I^{\bullet}
11.20	a) $(\text{CH}_3)_2\overset{\ominus}{\text{C}}\text{HO}$ b) $\overset{\oplus}{\text{NO}}$ c) $\text{CH}_3-\overset{\oplus}{\text{C}}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{H}$ d) $\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ e) $\dot{\text{F}}$ f) $\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$

Окончание табл. 4.1

Вариант	Реагенты
11.21	a) $\square\text{AlBr}_3$ b) $\ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{OH}$ c)  d) $\overset{\ominus}{\text{NO}_2}$ e) $\dot{\text{Cl}}$ f) $\text{CH}_3-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2$
11.22	a) Br^{\bullet} b) $\text{CH}_3-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{C}_6\text{H}_5$ c) $\square\text{SbCl}_5$ d) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{H}-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ e) $\overset{\ominus}{\text{F}}$ f) $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{HC}_6\text{H}_5$

11.23	a) $\ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$ b) I^- c)  d) Cl^+ e) $\dot{\text{O}}\text{H}$ f) $\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}=\text{CHBr}$
11.24	a) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{Br}$ b)  c) FeBr_3 d) CH_3O^- e) $\text{C}_6\text{H}_5\overset{\oplus}{\text{C}}\text{HC}_6\text{H}_5$ f) I^\bullet
11.25	a) SbCl_5 b) $\text{CH}_3-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{Br}$ c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ d) $\text{H}_2\ddot{\text{O}}$ e) $\dot{\text{Br}}$ f) $\text{CH}_2=\dot{\text{C}}\text{H}$
11.26	a) $\ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{NH}_2$ b) $\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ c) NO_2^- d) F^\bullet e) I^+ f) $\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$
11.27	a)  b) $\ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{CH}_3$ c) NO_2^+ d) I^- e) $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{H}_2$ f) $\dot{\text{O}}\text{H}$
11.28	a) CN^- b) $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{CH}_3$ c) BF_3 d) $\text{C}_6\text{H}_5\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2$ e) F^\bullet f) $(\text{CH}_3)_3\text{N}:$
11.29	a) $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ b) NO^+ c) $\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}$ d) $(\text{CH}_3)_3\text{C}\ddot{\text{O}}\text{H}$ e) Cl^\bullet f) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{Br}$
11.30	a) $\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}^-$ b) $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{N}}\text{H}$ c) Br^\bullet d) $\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2\text{Br}$ e) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ f) NO_2^+

12. Какой тип разрыва ковалентных связей под действием указанных реагентов характерен для обозначенных парой электронов связей в приведенных ниже схемах а и б (табл. 4.2)? Напишите структурные формулы образующихся при этом частиц, дайте им названия (радикал, карбокатион, карбоанион).

Таблица 4.2

Вариант	Схема а	Схема б
12.1	$\text{CH}_3-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{Br}^\bullet}$	$\text{CH}_3-\overset{\delta+}{\text{C}}\text{H}_2:\overset{\delta-}{\text{I}} \xrightarrow{\text{Br}^-}$

12.2	$\text{CH}_3-\overset{\delta+}{\text{CH}_2}:\overset{\delta-}{\text{Br}} \xrightarrow{\ominus\text{OH}}$	$\text{CH}_3-\underset{\text{H}}{\overset{\cdot}{\text{C}}}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\cdot\text{NO}_2}$
12.3	$\text{CH}_3-\overset{\delta+}{\text{CH}_2}:\overset{\delta-}{\text{Cl}} \xrightarrow{\ominus\text{OCH}_3}$	$\text{CH}_3-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2 \xrightarrow{\cdot\text{Br}} (\text{A}_R)$
12.4	$\text{CH}_3-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\overset{\oplus}{\text{Br}} \xrightarrow{\text{Br}}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2:\text{H} \xrightarrow{\text{Cl}\cdot}$
12.5	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\delta+}{\text{C}}\text{H}}:\overset{\delta-}{\text{Cl}} \xrightarrow{\text{I}\ominus}$	$\text{CH}_3-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\cdot\text{Br}} (\text{A}_R)$
12.6	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{H}:\text{H} \xrightarrow{\cdot\text{NO}_2}$	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\overset{\delta-}{\text{C}}:\overset{\delta+}{\text{H}} \xrightarrow{\ominus\text{NH}_2}$
12.7	$\text{C}_6\text{H}_5\overset{\delta+}{\text{C}}\text{H}_2:\overset{\delta-}{\text{Br}} \xrightarrow{\text{Cl}\ominus}$	$\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2 \xrightarrow{\cdot\text{Br}} (\text{A}_R)$
12.8	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{H}:\text{H} \xrightarrow{\cdot\text{Br}}$	$\text{CH}_3-\overset{\delta+}{\text{C}}\text{H}_2:\overset{\delta-}{\text{Cl}} \xrightarrow{\ominus\text{CN}}$
12.9	$\text{C}_6\text{H}_5\overset{\delta+}{\text{C}}\text{H}_2:\overset{\delta-}{\text{Cl}} \xrightarrow{\ominus\text{OH}}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{H}:\text{H} \xrightarrow{\cdot\text{Cl}}$
12.10	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{H}:\text{Br} \xrightarrow{\ominus\text{OH}}$	$\text{CH}_2=\text{CH}:\text{H} \xrightarrow{\cdot\text{Cl}}$
12.11	$\text{C}_6\text{H}_5\overset{\delta+}{\text{C}}\text{H}_2:\overset{\delta-}{\text{Br}} \xrightarrow{\ominus\text{I}}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{H}:\text{H} \xrightarrow{\cdot\text{NO}_2}$
12.12	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2:\text{H} \xrightarrow{\cdot\text{Cl}}$	$\text{CH}_3-\overset{\delta+}{\text{C}}\text{H}:\overset{\delta-}{\text{Br}} \xrightarrow{\ominus\text{NO}_2}$

Продолжение табл. 4.2

12.13	$\text{C}_2\text{H}_5\overset{\delta+}{\text{C}}\text{H}_2:\overset{\delta-}{\text{Br}} \xrightarrow{\ominus\text{NH}_2}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}:\text{H} \xrightarrow{\cdot\text{Cl}}$
12.14	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\delta+}{\text{C}}\text{H}_2:\overset{\delta-}{\text{Cl}} \xrightarrow{\ominus\text{OH}}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2 \xrightarrow{\cdot\text{Br}} (\text{A}_R)$
12.15	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2:\text{H} \xrightarrow{\cdot\text{Cl}}$	$\text{HC}\equiv\overset{\delta-}{\text{C}}:\overset{\delta+}{\text{H}} \xrightarrow{\ominus\text{NH}_2}$

12.16	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\ddot{\text{H}})-\text{CH}_3 \xrightarrow{\cdot\text{Cl}}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}^{\cdot\cdot}\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{H}^{\oplus}} (\text{A}_E)$
12.17	$\text{HC}\equiv\overset{\delta^-}{\text{C}}:\overset{\delta^+}{\text{H}} \xrightarrow{\ominus\text{NH}_2}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}:\text{H} \xrightarrow{\cdot\text{Br}}$
12.18	$\text{C}_6\text{H}_5\overset{\delta^+}{\text{C}}(\overset{\delta^-}{\text{Cl}})-\text{CH}_3 \xrightarrow{\ominus\text{NO}_2}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\delta^-}{\text{C}}\equiv\overset{\delta^+}{\text{C}}:\text{H} \xrightarrow{\ominus\text{NH}_2}$
12.19	$(\text{CH}_3)_3\overset{\delta^+}{\text{C}}:\overset{\delta^-}{\text{I}} \xrightarrow{\ominus\text{Cl}}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2:\text{H} \xrightarrow{\cdot\text{Cl}}$
12.20	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\ddot{\text{H}})-\text{CH}_3 \xrightarrow{\cdot\text{NO}_2}$	$\text{CH}_3-\overset{\oplus}{\text{C}}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{Br}^{\oplus}} (\text{A}_E)$
12.21	$\text{CH}_3-\text{CH}^{\cdot\cdot}\text{CH}_2 \xrightarrow{\oplus\text{H}} (\text{A}_E)$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2:\text{H} \xrightarrow{\cdot\text{Cl}}$
12.22	$\text{CH}_3-\overset{\delta^+}{\text{C}}\text{H}_2:\overset{\delta^-}{\text{Cl}} \xrightarrow{\text{Br}^{\ominus}}$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}^{\cdot\cdot}\text{CH}_2 \xrightarrow{\cdot\text{Br}} (\text{A}_R)$
12.23	$\text{CH}_3-\overset{\delta^+}{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3):\text{Br} \xrightarrow{\text{HC}\equiv\text{C}^{\ominus}}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2:\text{H} \xrightarrow{\cdot\text{Br}}$
12.24	$\text{CH}_3\text{CH}(\ddot{\text{H}})-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{Cl}^{\cdot}}$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}^{\cdot\cdot}\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{Cl}^{\oplus}} (\text{A}_E)$
12.25	$\text{CH}_3-\overset{\delta^+}{\text{C}}\text{H}_2:\overset{\delta^-}{\text{Cl}} \xrightarrow{\text{HC}\equiv\text{C}^{\ominus}}$	$\text{CH}_3:\text{H} \xrightarrow{\cdot\text{Br}}$
12.26	$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2:\text{H} \xrightarrow{\text{Cl}^{\cdot}}$	$\text{CH}^{\cdot\cdot}\text{CH} \xrightarrow{\text{Cl}^{\oplus}} (\text{A}_E)$
12.27	$\text{CH}_3-\overset{\delta^+}{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3):\overset{\delta^-}{\text{I}} \xrightarrow{\ominus\text{OH}}$	$\text{CH}_3:\text{H} \xrightarrow{\cdot\text{NO}_2}$

Окончание табл. 4.2

12.28	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\cdot\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \xrightarrow{\cdot\text{NO}_2}$	$\begin{array}{c} \delta^+ \quad \delta^- \\ \text{CH}_3-\text{CH}:\text{I} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \xrightarrow{\ominus\text{OCH}_3}$
12.29	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\cdot\text{H} \xrightarrow{\cdot\text{Cl}}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}\cdot\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{I}^\oplus} (\text{A}_\text{E})$
12.30	$\begin{array}{c} \delta^+ \quad \delta^- \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}:\text{Br} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \xrightarrow{\ominus\text{CN}}$	$\text{CH}_3\cdot\text{H} \xrightarrow{\cdot\text{Br}}$

13. К какому типу относятся реакции, приведенные в табл. 4.3? Укажите субстрат, реагент, способ разрыва связи, символ реакции.

Таблица 4.3

Вариант	Уравнения реакций
13.1	a) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{450^\circ\text{C}, h\nu} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$ b) $\begin{array}{c} \delta^- \\ \text{O} \\ // \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} + \text{CN}^\ominus \xrightarrow{\text{lim}} \begin{array}{c} \text{O}^\ominus \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CN} \\ \\ \text{H} \end{array} \xrightarrow[\ominus\text{OH}]{\text{HOH}} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CN} \\ \\ \text{H} \end{array}$
13.2	a) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{H}^\oplus \xrightarrow{\text{lim}} \text{CH}_3-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{Br}^\ominus} \text{CH}_3-\underset{\text{Br}}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ b) $\begin{array}{c} \delta^+ \quad \delta^- \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Cl} \end{array} + \text{CH}_3\text{O}^\ominus\text{Na}^\oplus \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OCH}_3 + \text{NaCl}$
13.3	a) $\begin{array}{c} \delta^- \quad \delta^+ \\ \text{CH} \equiv \text{C}-\text{CH}_3 \end{array} + \text{CH}_3\ddot{\text{O}}\text{H} \xrightarrow{\text{NaOH}} \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ b) $\text{CH}_3-\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Cl} + \text{HCl}$

Продолжение табл. 4.3

Вариант	Уравнения реакций
---------	-------------------

13.4	a) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{HBr} \xrightarrow{\text{ROOR}} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Br} \end{array}$ b) $\text{CH}_3-\overset{\delta+}{\text{CH}_2}-\overset{\delta-}{\text{Cl}} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{NaCl}$
13.5	a) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 + \text{CN}^- \xrightarrow{\text{lim}} \begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CN} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \xrightarrow[\text{-OH}^-]{\text{HOH}} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CN} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ b) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{Cl} + \text{HCl}$
13.6	a) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{H}^+ \xrightarrow{\text{lim}} \begin{array}{c} \text{CH}_3-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OSO}_3\text{H}^- \end{array}$ $\longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OSO}_3\text{H} \end{array}$ b) $\text{CH}_3-\text{CH}_3 + \text{Br}_2 \xrightarrow{h\nu, t} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Br}$
13.7	a) $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{NO}_2^+ \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2 + \text{H}^+$ b) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HBr} \xrightarrow{\text{ROOR}} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{Br} \end{array}$
13.8	a) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array} + \text{HCl}$ b) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{Br}^+ \xrightarrow{\text{lim}} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{Br} \end{array} \xrightarrow{\text{Br}^-}$ $\longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array}$
13.9	a) $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Cl}^+ [\text{AlCl}_4]^- \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5-\text{Cl} + \text{HCl} + \text{AlCl}_3$ b) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{Br}^\bullet \xrightarrow{\text{lim}} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{Br} \end{array} \xrightarrow[\text{-Br}^\bullet]{\text{HBr}}$ $\longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{Br} \end{array}$

Продолжение табл. 4.3

Вариант	Уравнения реакций
---------	-------------------

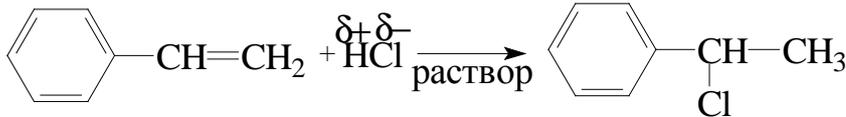
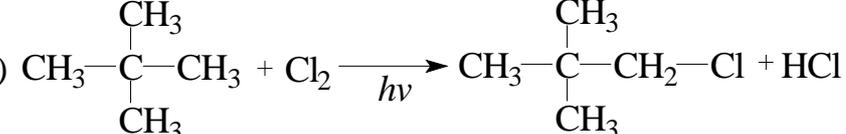
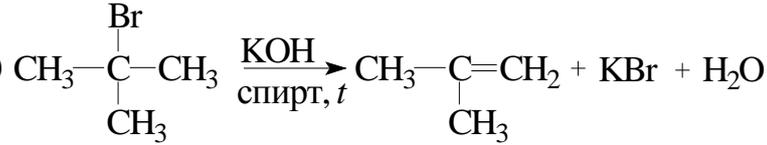
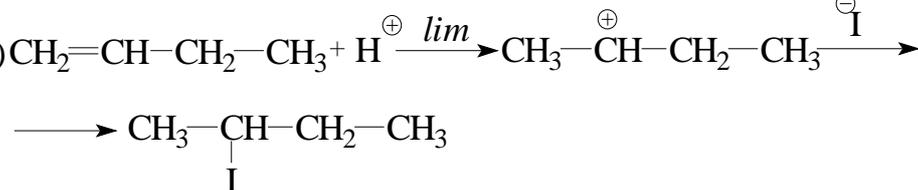
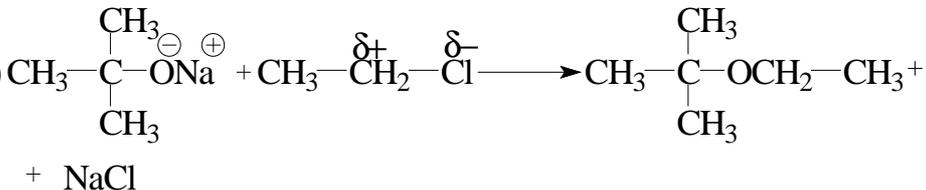
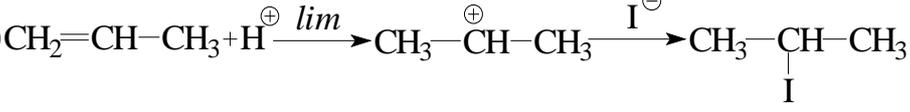
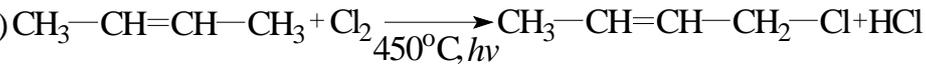
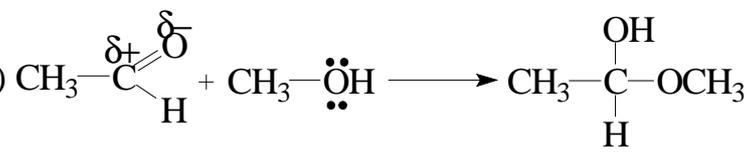
13.10	<p>a) $\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 + \text{CN}^- \xrightarrow{\text{lim}} \text{C}_2\text{H}_5-\overset{\ominus}{\text{O}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3-\text{CN} \xrightarrow[\text{OH}^-]{\text{HOH}} \text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{OH}}{\text{C}}-\text{CH}_3-\text{CN}$</p> <p>b) $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{H} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{Cl} + \text{HCl}$</p>
13.11	<p>a) $\text{CH}_3-\overset{\delta+}{\text{CH}_2}-\overset{\delta-}{\text{Br}} + \text{Na}^+\text{CN}^- \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CN} + \text{HBr}$</p> <p>b) $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\text{H} \xrightarrow[\text{спирт, } t]{\text{KOH}} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$</p>
13.12	<p>a) $\text{CH}^-\equiv\text{C}^+\text{Na} + \text{CH}_3-\overset{\delta+}{\text{CH}_2}-\overset{\delta-}{\text{Br}} \longrightarrow \text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{NaBr}$</p> <p>b) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}^+ \xrightarrow{\text{lim}} \underset{\text{Br}}{\text{CH}_2}-\overset{\oplus}{\text{CH}_2} \xrightarrow{\text{Br}^-} \underset{\text{Br}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{Br}}{\text{CH}_2}$</p>
13.13	<p>a) $\text{CH}^-\equiv\text{C}^+-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3\ddot{\text{O}}\text{H} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{CH}_2=\overset{\text{OCH}_3}{\text{C}}-\text{C}_2\text{H}_5$</p> <p>b) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{H} + \text{Br}^+[\text{FeBr}_4]^- \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5-\text{Br} + \text{HBr} + \text{FeBr}_3$</p>
13.14	<p>a) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4, t]{} \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$</p> <p>b) $\text{CH}_3-\overset{\delta+}{\text{CH}}(\text{CH}_3)-\overset{\delta-}{\text{Br}} + \text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+ \longrightarrow \text{CH}_3-\overset{\text{OCH}_3}{\text{CH}}(\text{CH}_3) + \text{NaBr}$</p>
13.15	<p>a) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \xrightarrow[450^\circ\text{C}, h\nu]{} \text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_3 + \text{HCl}$</p> <p>b) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}^+ \xrightarrow{\text{lim}} \text{C}_6\text{H}_5-\overset{\oplus}{\text{CH}}(\text{CH}_3) \xrightarrow{\text{Br}^-} \text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{Br}}{\text{CH}}(\text{CH}_3)$</p>

Продолжение табл. 4.3

Вариант	Уравнения реакций
---------	-------------------

13.16	<p>a) $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3 + \text{HBr} \xrightarrow{\text{ROOR}} \text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{Br}$</p> <p>b) $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\delta+}{\text{CH}_2}-\overset{\delta-}{\text{Cl}} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{NaCl}$</p>
13.17	<p>a) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}^+ \xrightarrow{\text{lim}} \text{CH}_3-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2 \xrightarrow{\text{Br}^-} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Br}$</p> <p>b) $\overset{\delta+}{\text{CH}_3}-\overset{\delta-}{\text{Cl}} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\ominus\text{Na}^\oplus \longrightarrow \text{CH}_3-\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{NaCl}$</p>
13.18	<p>a) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{Cl} + \text{HCl}$</p> <p>b) $\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{O}} + \text{CN}^\ominus \xrightarrow{\text{lim}} \text{C}_2\text{H}_5-\overset{\ominus}{\text{O}}\text{C}(\text{H})-\text{CN} \xrightarrow[\text{OH}^\ominus]{\text{HOH}} \text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{OH}}{\text{C}}(\text{H})-\text{CN}$</p>
13.19	<p>a) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{Br} \xrightarrow[\text{спирт, } t]{\text{KOH}} \text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$</p> <p>b) $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\delta+}{\text{CH}}(\text{Cl}^\delta-)-\text{CH}_3 + \text{NaCN}^\oplus \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-\text{CH}_3 + \text{NaCl}$</p>
13.20	<p>a) $\text{CH}_3-\overset{\text{H}}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3 + \text{Br}_2 \xrightarrow[h\nu, t]{} \text{CH}_3-\overset{\text{Br}}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3 + \text{HBr}$</p> <p>b) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{H}^+ \xrightarrow{\text{lim}} \text{CH}_3-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{OSO}_3\text{H}^\ominus} \text{CH}_3-\underset{\text{OSO}_3\text{H}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$</p>
13.21	<p>a) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{H} + (\text{CH}_3)_3\overset{\delta+}{\text{C}}-\overset{\delta-}{\text{Cl}} \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)_3 + \text{HCl}$</p> <p>b) $\text{H}-\overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{O}} + \text{H}-\ddot{\text{O}}\text{H} \longrightarrow \text{H}-\overset{\text{OH}}{\text{C}}(\text{H})-\text{OH}$</p>

Продолжение табл. 4.3

Вариант	Уравнения реакций
13.22	<p>a) </p> <p>b) </p>
13.23	<p>a) </p> <p>b) </p>
13.24	<p>a) </p> <p>b) </p>
13.25	<p>a) </p> <p>b) </p>
13.26	<p>a) </p> <p>b) </p>

Окончание табл. 4.3

Вариант	Уравнения реакций
13.27	a) $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2 \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4, t]{\text{OH}} \text{CH}_2\text{=CH—CH=CH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ b) $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—ONa} + \text{CH}_3\text{I} \xrightarrow{\delta^+ \delta^-} \text{CH}_3\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—OCH}_3 + \text{NaI}$
13.28	a) $\text{CH}_3\text{—C}(\text{OH})=\text{O} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_2(\text{Cl})\text{—C}(\text{OH})=\text{O} + \text{HCl}$ b) $\text{CH}\equiv\text{C—C}_2\text{H}_5 + \text{H}^+ \xrightarrow{\text{lim}} \text{CH}_2=\text{C}^+\text{—C}_2\text{H}_5 \xrightarrow{\text{Cl}^-} \text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})\text{—C}_2\text{H}_5$
13.29	a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CH}_2 + \text{HBr} \xrightarrow{\text{ROOR}} \text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{Br}$ b) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—Br} + \text{NaNO}_2 \xrightarrow{\delta^+ \delta^-} \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NO}_2 + \text{NaBr}$
13.30	a) $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—Br} + \text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{CNa} \xrightarrow{\delta^+ \delta^-} \text{CH}_3\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—C}\equiv\text{C—CH}_3 + \text{NaBr}$ b) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HBr} \xrightarrow{\text{ROOR}} \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—Br}$

14. Завершите уравнения кислотно-основного взаимодействия, приведенные в табл. 4.4. Укажите кислоту, основание, сопряженную кислоту и основание.

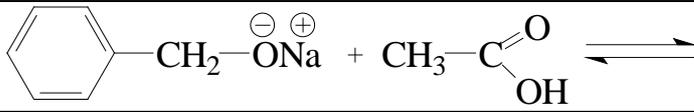
Таблица 4.4

Вариант	Уравнения реакций
14.1	$\text{CH}_3\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons$
14.2	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C}(\text{OH})=\text{O} + \text{NaOH} \rightleftharpoons$
14.3	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NH}_2 + \text{HOH} \rightleftharpoons$
14.4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—OH} + \text{NaOH} \rightleftharpoons$

Продолжение табл. 4.4

Вариант	Уравнения реакций
14.5	$\left[\text{CH}_3-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_2 \right] \text{Cl}^\ominus + \text{NaOH} \rightleftharpoons$
14.6	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{OH} + \text{KOH}_{\text{TB}} \rightleftharpoons$
14.7	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{ONa} + \text{HCl} \rightleftharpoons$
14.8	$\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\delta-}{\text{C}}\equiv\overset{\delta+}{\text{CH}} + \text{KNH}_2^\oplus\ominus \rightleftharpoons$
14.9	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\ominus}{\text{O}}\overset{\oplus}{\text{K}} + \text{HOH} \rightleftharpoons$
14.10	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2 + \text{HCl} \rightleftharpoons$
14.11	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons$
14.12	$\text{CH}_3-\overset{\delta-}{\text{C}}\equiv\overset{\delta+}{\text{CH}} + \text{NaNH}_2^\oplus\ominus \rightleftharpoons$
14.13	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons$
14.14	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{ONa} + \text{HCl} \rightleftharpoons$
14.15	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons$
14.16	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{OH} + \text{HBr} \rightleftharpoons$
14.17	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons$
14.18	$\overset{\delta+}{\text{HC}}\equiv\overset{\delta-}{\text{C}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3 + \text{NaNH}_2^\oplus\ominus \rightleftharpoons$
14.19	$\left[\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_2 \right] \text{Br}^\ominus + \text{NaOH} \rightleftharpoons$
14.20	$\text{CH}_3-\overset{\ominus}{\text{C}}\overset{\oplus}{\text{H}}-\text{ONa} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$
14.21	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HBr} \rightleftharpoons$

Окончание табл. 4.4

Вариант	Уравнения реакций
14.22	$C_6H_5-O-CH_3 + HI \rightleftharpoons$
14.23	$CH \equiv CNa + H_2O \rightleftharpoons$
14.24	
14.25	$(CH_3)_3N + HCl \rightleftharpoons$
14.26	$C_4H_9-O-C_4H_9 + H_2SO_4 \rightleftharpoons$
14.27	$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{ }}{C}-OH + HCl \rightleftharpoons$
14.28	$[C_6H_5-NH_3^+]Cl^- + (CH_3)_3N \rightleftharpoons$
14.29	$C_6H_5-NH-CH_3 + HBr \rightleftharpoons$
14.30	$CH_3-OH + KOH_{TB} \rightleftharpoons$

15. Происходит ли изменение гибридного состояния атомов углерода у реакционного центра в приведенных уравнениях реакций (табл. 4.5)? Какие типы стереоизомерии возможны для органических соединений в приведенных уравнениях реакций?

Таблица 4.5

Вариант	Уравнение реакции
15.1	$CH_3-CH=CH-CH_3 + HCl \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{Cl}{ }}{CH}-CH_2-CH_3$
15.2	$C_2H_5-\overset{\overset{CH_3}{ }}{CH}-Br + CH_3ONa \longrightarrow C_2H_5-\overset{\overset{CH_3}{ }}{CH}-OCH_3 + NaBr$
15.3	$CH_3-\overset{\overset{Cl}{ }}{CH}-CH_2-CH_3 \xrightarrow[\text{спирт, } t]{KOH} CH_3-CH=CH-CH_3 + KBr + H_2O$
15.4	$CH_2=CH-CH_2-CH_3 + Cl_2 \xrightarrow[450^\circ C, hv]{} CH_2=CH-\overset{\overset{Cl}{ }}{CH}-CH_3 + HCl$
15.5	

Продолжение табл. 4.5

Вариант	Уравнение реакции
15.6	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{—}\overset{\text{Cl}}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—CH}_3 + \text{HCl}$
15.7	$\text{CH}_2=\text{CH—CH}_2\text{—CH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{—}\overset{\text{OSO}_3\text{H}}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—CH}_3$
15.8	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—CH}_3 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{C}_6\text{H}_5\text{—}\overset{\text{Cl}}{\text{CH}}\text{—CH}_3 + \text{HCl}$
15.9	$\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—CH}_3 \xrightarrow[t]{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{—CH}=\text{CH—CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
15.10	$\text{CH}_3\text{—CH}=\text{CH—CH}_3 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{раствор}} \text{CH}_3\text{—}\overset{\text{Br}}{\text{CH}}\text{—}\overset{\text{Br}}{\text{CH}}\text{—CH}_3$
15.11	$\text{CH}_3\text{—CH}=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{раствор}} \text{CH}_3\text{—}\overset{\text{Br}}{\text{CH}}\text{—}\overset{\text{Br}}{\text{CH}}_2$
15.12	$\text{CH}_3\text{—CH}=\text{CH—CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{—}\overset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—CH}_3$
15.13	$\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—H} + \text{HCN} \xrightarrow{\ominus\text{OH}} \text{CH}_3\text{—}\overset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—CN}$
15.14	$\text{CH}_2=\text{CH—CH}_3 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{раствор}} \text{CH}_2\text{—}\overset{\text{Cl}}{\text{CH}}\text{—CH}_3$
15.15	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—OH} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{—}\overset{\text{Cl}}{\text{CH}}\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—OH} + \text{HCl}$
15.16	$\text{CH}_3\text{—CH}=\text{CH}_2 + \text{HOCl} \longrightarrow \text{CH}_2\text{—}\overset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—CH}_3$
15.17	$\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—CH}_2\text{—CH}_3 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{CH}_3\text{—}\overset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—CH}_3$
15.18	$\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{Cl}}{\text{CH}}\text{—C}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{—}\overset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—C}_2\text{H}_5 + \text{NaCl}$
15.19	$\text{CH}_3\text{—CH}=\text{CH—C}_2\text{H}_5 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{раствор}} \text{CH}_3\text{—}\overset{\text{Cl}}{\text{CH}}\text{—}\overset{\text{Cl}}{\text{CH}}\text{—C}_2\text{H}_5$

Окончание табл. 4.5

Вариант	Уравнение реакции
15.20	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{OCH}_3$
15.21	$\text{CH}_3-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3\text{ONa} \longrightarrow \text{CH}_3-\underset{\text{OCH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{NaBr}$
15.22	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} + \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} \xrightarrow{\ominus\text{OH}} \text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$
15.23	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{P}} \text{CH}_3-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} + \text{HBr}$
15.24	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3 \xrightarrow[t]{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3-\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
15.25	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{раствор}} \text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\underset{\text{Br}}{\text{CH}_2}$
15.26	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{HBr} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{CH}_3$
15.27	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow[t]{\text{HNO}_3 \text{ разб}} \text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{NO}_2}{\text{CH}}\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
15.28	$\text{CH}_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} \xrightarrow[t]{} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} + \text{NH}_3$
15.29	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{HOCl} \longrightarrow \text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$
15.30	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 + \text{HCN} \xrightarrow{\ominus\text{OH}} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\text{C}}(\text{CN})-\text{CH}_3$

5. АЛКАНЫ

Основные термины и понятия

Алканы – ациклические углеводороды, содержащие только простые σ -связи и образующие гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n+2} .

Нормальные алканы – алканы, имеющие линейное строение и содержащие только первичные и вторичные атомы углерода.

Изоалканы – алканы, имеющие разветвленное строение и содержащие, кроме первичных и вторичных, третичные и (или) четвертичные атомы углерода.

Фотолиз – облучение видимым или ультрафиолетовым светом.

Термолиз – сильное нагревание (500°C и выше).

Цепная реакция – ряд последовательных радикальных реакций, содержащий повторяющуюся стадию. Реакция состоит из трех этапов: зарождение цепи, рост цепи, обрыв цепи.

Инициатор радикальной реакции – соединение, которое в мягких условиях распадается с образованием свободного радикала, дающего начало цепи.

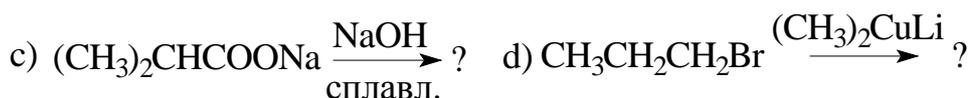
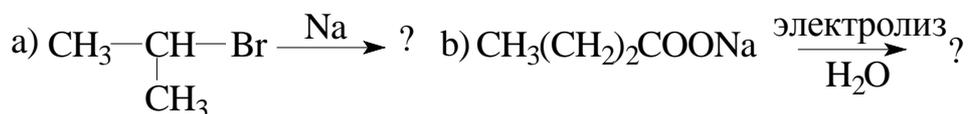
Ингибитор радикальной реакции – соединение, вызывающее обрыв цепи и тем самым тормозящее ее рост.

Рекомбинация радикалов – обрыв цепи, происходящий в результате столкновения либо двух растущих цепей, либо растущей цепи с атомом или свободным радикалом.

Диспропорционирование (перераспределение) – обрыв цепи, происходящий в результате перемещения водорода от одного радикала к другому.

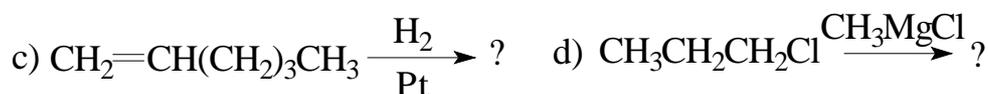
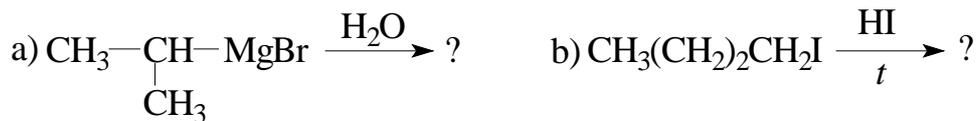
Тест для самоконтроля

1. Выберите уравнения реакций, которые приводят к образованию алкана с увеличением числа атомов углерода:



1) a, c, d; 2) b, d; 3) a, b, d; 4) a, b.

2. Выберите уравнения реакций, которые приводят к образованию алкана с сохранением числа атомов углерода:



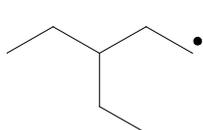
1) a, c, d; 2) b, d; 3) a, b; 4) a, b, c.

3. Какие из приведенных ниже алканов могут быть получены по реакции Вюрца и реакции Кольбе без существенного количества побочных продуктов?

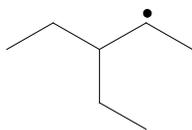
- A) 2-метилпентан;
- B) диметилизопропилметан;
- C) 2,5-диметилгексан;
- D) диметилизобутилметан.

1) A, C, D; 2) B, C; 3) A, B; 4) B, D.

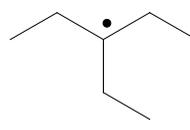
4. Какой ряд правильно отражает стабильность свободных радикалов, образующихся при монохлорировании 3-этилпентана?



A



B



C

1) B < C < A; 2) C < B < A; 3) A < B < C; 4) A < C < B.

5. Укажите основной(ые) продукт(ы) монобромирования 2,4-диметилпентана при УФ-облучении и температуре 100°C.

- A) 2,4-дибром-2,4-диметилпентан;
- B) 2-бром-2,4-диметилпентан;
- C) 1-бром-2,4-диметилпентан;
- D) 3-бром-2,4-диметилпентан.

1) A, C; 2) B; 3) A, B; 4) D.

6. Приведите правильное название основного(ых) продукта(ов) монохлорирования 2-метилпропана при температуре 100°C.

- A) 2-метил-3-хлорпропан;
- B) 2-метил-2-хлорпропан;
- C) 2-метил-1-хлорпропан;
- D) 1-метил-2-хлорпропан.

1) A, C; 2) B, C; 3) A, B; 4) D.

7. Приведите правильное название основного(ых) продукта(ов), образующегося(ихся) при жидкофазном мононитровании диметилэтилметана по Коновалову.

- A) 2-метил-3-нитробутан;
- B) 2-метил-2-нитробутан;
- C) 2-метил-1-нитробутан;
- D) 1-нитро-2-метилбутан.

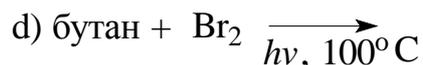
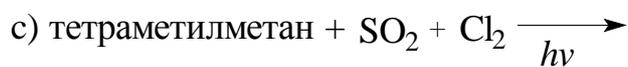
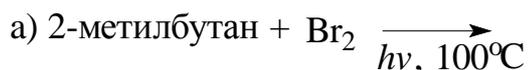
1) A, C; 2) B, C; 3) B; 4) D.

8. Какие факторы способствуют большей селективности замещения в ряду алканов?

- a) более активный реагент;
- b) менее активный реагент;
- c) низкая температура;
- d) высокая температура.

1) a, c; 2) b, c; 3) b, d; 4) a, d.

9. Какие из приведенных ниже реакций приводят к смеси энантиомеров?



1) a; 2) b, c; 3) a, d; 4) d.

10. Какое из перечисленных ниже соединений отвечает описанию:

а) не может быть получено по реакции Вюрца в качестве единственного продукта;

б) не может быть получено гидрированием алкена;

в) не существует в виде энантиомеров;

г) при монобромировании и монохлорировании образует только одно моногалогензамещенное?

- 1) 2-метилбутан
- 2) 2,3-диметилбутан;
- 3) 2,2-диметилпропан;
- 4) бутан.

Индивидуальные задания

16. Предложите возможные схемы синтеза соединений, приведенных в табл. 5.1, используя, где это возможно, реакцию Вюрца, разложение солей карбоновых кислот или их электролиз, гидрирование соответствующих ненасыщенных углеводородов.

Таблица 5.1

Вариант	Соединение	Вариант	Соединение
16.1	бутан	16.16	гексан
16.2	диметилэтилметан	16.17	триметилметан
16.3	пентан	16.18	пропан
16.4	2-метилбутан	16.19	2,3-диметилбутан
16.5	2,5-диметилгексан	16.20	2,2-диметилпропан
16.6	триметил- <i>трет</i> -бутилметан	16.21	метилизопропил- <i>втор</i> -бутилметан
16.7	3-метилпентан	16.22	октан
16.8	триметилэтилметан	16.23	2-метилпропан
16.9	диметилизопропилметан	16.24	2,2-диметилбутан
16.10	2,3-диметилпентан	16.25	2,3,4,5-тетраметилгексан
16.11	3,4-диэтилгексан	16.26	гептан
16.12	тетраметилметан	16.27	2,7-диметилоктан
16.13	3,6-диметилоктан	16.28	2,2-диметилбутан
16.14	2,2-диметилпентан	16.29	2,4-диметилпентан
16.15	3,4-диметилгексан	16.30	метилдиэтилметан

17. Завершите схемы реакций, приведенных в табл. 5.2, указав все возможные продукты монозамещения. Отметьте, какие из них образуются преимущественно; выделите те, которые способны существовать в виде смеси энантиомеров. Приведите механизм реакции на примере образования одного из вторичных галогенопроизводных алканов.

Таблица 5.2

Вариант	Схема реакции
17.1	2,2-диметилбутан + Br ₂ $\xrightarrow{h\nu, 300^\circ\text{C}}$
17.2	пентан + Cl ₂ $\xrightarrow{h\nu}$
17.3	бутан + HNO ₃ _{3разб} $\xrightarrow{140^\circ\text{C}, P}$
17.4	бутан + SO ₂ + Cl ₂ $\xrightarrow{h\nu}$
17.5	3-метилпентан + HNO ₃ $\xrightarrow{420^\circ\text{C}}$
17.6	триметилэтилметан + Cl ₂ $\xrightarrow{h\nu}$
17.7	бутан + Cl ₂ $\xrightarrow{h\nu}$
17.8	2-метилбутан + Br ₂ $\xrightarrow{h\nu, 100^\circ\text{C}}$
17.9	2,3-диметилпентан + Cl ₂ $\xrightarrow{h\nu}$
17.10	2,2-диметилбутан + HNO ₃ $\xrightarrow{420^\circ\text{C}}$
17.11	пентан + SO ₂ + Cl ₂ $\xrightarrow{h\nu}$
17.12	2-метилпентан + HNO ₃ $\xrightarrow{420^\circ\text{C}}$
17.13	2-метилбутан + SO ₂ + Cl ₂ $\xrightarrow{h\nu}$
17.14	2,2-диметилбутан + HNO ₃ _{3разб} $\xrightarrow{140^\circ\text{C}, P}$
17.15	3-метилгексан + SO ₂ + Cl ₂ $\xrightarrow{h\nu}$
17.16	2,2-диметилбутан + Br ₂ $\xrightarrow{h\nu, 300^\circ\text{C}}$
17.17	пропан + SO ₂ + Cl ₂ $\xrightarrow{h\nu}$

17.18	триметилэтилметан + Br ₂ $\xrightarrow{h\nu, 300^\circ\text{C}}$
-------	---

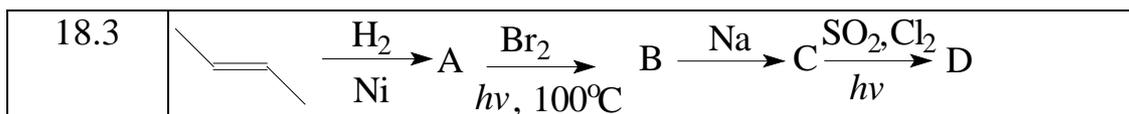
Окончание табл. 5.2

Вариант	Схема реакции
17.19	2,3-диметилгексан + Cl ₂ $\xrightarrow{h\nu}$
17.20	3,3-диметилгексан + SO ₂ + Cl ₂ $\xrightarrow{h\nu}$
17.21	3-метилгексан + Br ₂ $\xrightarrow{h\nu, 300^\circ\text{C}}$
17.22	пентан + HNO ₃ $\xrightarrow{420^\circ\text{C}}$
17.23	бутан + Br ₂ $\xrightarrow{h\nu, 100^\circ\text{C}}$
17.24	2-метилпентан + SO ₂ + Cl ₂ $\xrightarrow{h\nu}$
17.25	пентан + Br ₂ $\xrightarrow{h\nu, 100^\circ\text{C}}$
17.26	2,3-диметилгексан + Cl ₂ $\xrightarrow{h\nu}$
17.27	2,3-диметилгексан + HNO ₃ $\xrightarrow{420^\circ\text{C}}$
17.28	пентан + Br ₂ $\xrightarrow{h\nu, 100^\circ\text{C}}$
17.29	3-метилгексан + HNO ₃ $\xrightarrow{420^\circ\text{C}}$
17.30	3-метилпентан + SO ₂ + Cl ₂ $\xrightarrow{h\nu}$

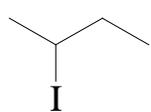
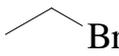
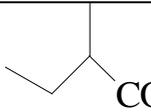
18. Осуществите превращения, приведенные в табл. 5.3. Назовите исходные соединения, промежуточные и конечные продукты реакций.

Таблица 5.3

Вариант	Схема превращений
18.1	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COONa} \xrightarrow[\text{сплавл.}]{\text{NaOH}} \text{A} \xrightarrow[h\nu, 100^\circ\text{C}]{\text{Br}_2} \text{B} \xrightarrow{\text{Na}} \text{C} \xrightarrow[140^\circ\text{C}, P]{\text{HNO}_3 \text{ разб.}} \text{D}$
18.2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{электролиз}} \text{A} \xrightarrow{?} \text{3-бромгексан} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{MgBr}}$ $\text{A} \xrightarrow{\text{Cl}_2} \text{B} \xrightarrow{h\nu} \text{C}$



Продолжение табл. 5.3

Вариант	Схема превращений
18.4	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ A $\xrightarrow[h\nu]{\text{Cl}_2}$ B $\xrightarrow{(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}}$ C $\xrightarrow[420^\circ\text{C}]{\text{HNO}_3}$ D
18.5	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOONa} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{электролиз}}$ A $\xrightarrow[h\nu, 100^\circ\text{C}]{\text{Br}_2}$ B $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{MgBr}}$ C $\xrightarrow[h\nu]{\text{Cl}_2}$ D
18.6	 $\xrightarrow{\text{HI}}$ A $\xrightarrow{?}$ 2-бромбутан $\xrightarrow{(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}}$ C $\xrightarrow[h\nu, 300^\circ\text{C}]{\text{Br}_2}$ D
18.7	 $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{MgBr}}$ A $\xrightarrow[h\nu, 100^\circ\text{C}]{\text{Br}_2}$ B $\xrightarrow{?}$ 2,3-диметилбутан $\xrightarrow[420^\circ\text{C}]{\text{HNO}_3}$ C
18.8	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{Ni}]{\text{H}_2}$ A $\xrightarrow[h\nu, 100^\circ\text{C}]{\text{Br}_2}$ B $\xrightarrow{\text{Na}}$ C $\xrightarrow[h\nu]{\text{Cl}_2}$ D
18.9	$\text{CH}_3\text{MgBr} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ A $\xrightarrow[h\nu]{\text{Cl}_2}$ B $\xrightarrow{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{MgCl}}$ C $\xrightarrow[450^\circ\text{C}]{\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3}$ D
18.10	 $\xrightarrow[\text{сплавл.}]{\text{NaOH}}$ A $\xrightarrow[h\nu, 100^\circ\text{C}]{\text{Br}_2}$ B $\xrightarrow{\text{Na}}$ C $\xrightarrow[h\nu]{\text{SO}_2, \text{Cl}_2}$ D
18.11	$\text{CH}_4 \xrightarrow[h\nu]{\text{Cl}_2}$ A $\xrightarrow{\text{Na}}$ B $\xrightarrow[450^\circ\text{C}]{\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3}$ C $\xrightarrow[\text{Pt}]{\text{H}_2}$ D
18.12	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOONa} \xrightarrow[\text{сплавл.}]{\text{NaOH}}$ A $\xrightarrow[h\nu, 100^\circ\text{C}]{\text{Br}_2}$ B $\xrightarrow{?}$ триметилметан $\xrightarrow[140^\circ\text{C}, P]{\text{HNO}_3 \text{ разб}}$ C

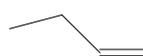
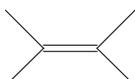
18.13	<chem>CCCCCl</chem> $\xrightarrow{?}$ пентан $\xrightarrow[450^{\circ}\text{C}]{\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3}$ A $\xrightarrow[\text{Pd}]{\text{H}_2}$ B $\xrightarrow[h\nu]{\text{SO}_2, \text{Cl}_2}$ C
18.14	<chem>CCCCI</chem> $\xrightarrow{\text{HI}}$ A $\xrightarrow{?}$ 2-бромпропан $\xrightarrow{\text{Na}}$ C $\xrightarrow[420^{\circ}\text{C}]{\text{HNO}_3}$ D

Продолжение табл. 5.3

Вариант	Схема превращений
18.15	<chem>CC(C)CC</chem> $\xrightarrow[\text{MgCl}]{\text{H}_2\text{O}}$ A $\xrightarrow[h\nu, 100^{\circ}\text{C}]{\text{Br}_2}$ B $\xrightarrow{(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}}$ C $\xrightarrow[h\nu]{\text{Cl}_2}$ D
18.16	<chem>CC(C)CC(=O)O[Na]</chem> $\xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{электролиз}}$ A $\xrightarrow[h\nu, 100^{\circ}\text{C}]{\text{Br}_2}$ B $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{MgBr}}$ C $\xrightarrow[h\nu]{\text{SO}_2, \text{Cl}_2}$ D
18.17	<chem>CH_4</chem> $\xrightarrow[h\nu]{\text{Cl}_2}$ A $\xrightarrow{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{MgCl}}$ B $\xrightarrow[h\nu, 100^{\circ}\text{C}]{\text{Br}_2}$ C $\xrightarrow{\text{Na}}$ D
18.18	<chem>(CH_3)_2CHCOO[Na]</chem> $\xrightarrow{?}$ 2,3-диметилбутан $\xrightarrow[h\nu, 100^{\circ}\text{C}]{\text{Br}_2}$ \xrightarrow{A} $\xrightarrow{(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}}$ B $\xrightarrow[h\nu]{\text{SO}_2, \text{Cl}_2}$ C
18.19	<chem>CC(C)C(C)C(=O)O[Na]</chem> $\xrightarrow[\text{сплавл.}]{\text{NaOH}}$ A $\xrightarrow[h\nu, 100^{\circ}\text{C}]{\text{Br}_2}$ B $\xrightarrow{(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}}$ C $\xrightarrow[h\nu]{\text{Cl}_2}$ D
18.20	<chem>CCCCBr</chem> $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{MgBr}}$ A $\xrightarrow[450^{\circ}\text{C}]{\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3}$ B $\xrightarrow[\text{Pt}]{\text{H}_2}$ C $\xrightarrow[h\nu, 300^{\circ}\text{C}]{\text{Br}_2}$ D
18.21	<chem>CH_3CH_2COO[Na]</chem> $\xrightarrow[\text{сплавл.}]{\text{NaOH}}$ A $\xrightarrow[h\nu]{\text{Cl}_2}$ B $\xrightarrow{\text{Na}}$ C $\xrightarrow[140^{\circ}\text{C}, P]{\text{HNO}_3 \text{ разб}}$ D
18.22	<chem>CC(C)=CC</chem> $\xrightarrow[\text{Pd}]{\text{H}_2}$ A $\xrightarrow[h\nu, 100^{\circ}\text{C}]{\text{Br}_2}$ B $\xrightarrow{\text{Na}}$ C $\xrightarrow[h\nu]{\text{Cl}_2}$ D
18.23	<chem>CH_3(\text{CH}_2)_2\text{MgBr}</chem> $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ A $\xrightarrow[h\nu, 100^{\circ}\text{C}]{\text{Br}_2}$ B $\xrightarrow{?}$ $\xrightarrow{2,3\text{-диметилбутан}}$ $\xrightarrow[140^{\circ}\text{C}, P]{\text{HNO}_3 \text{ разб}}$ D

18.24	$\text{CH}_3\text{CH}_3 \xrightarrow[h\nu]{\text{Cl}_2} \text{A} \xrightarrow{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{MgCl}} \text{B} \xrightarrow[h\nu, 100^\circ\text{C}]{\text{Br}_2} \text{C} \xrightarrow{\text{Na}} \text{D}$
18.25	 $\xrightarrow{\text{HI}} \text{A} \xrightarrow{?} \text{пент-2-ен} \xrightarrow[\text{Ni}]{\text{H}_2} \text{B} \xrightarrow[420^\circ\text{C}]{\text{HNO}_3} \text{C}$

Окончание табл. 5.3

Вариант	Схема превращений
18.26	 $\xrightarrow[\text{Ni}]{\text{H}_2} \text{A} \xrightarrow{?} \text{3-бромпентан} \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}}$ $\longrightarrow \text{B} \xrightarrow[h\nu]{\text{Cl}_2} \text{D}$
18.27	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COONa} \xrightarrow[\text{сплавл.}]{\text{NaOH}} \text{A} \xrightarrow[h\nu, 100^\circ\text{C}]{\text{Br}_2} \text{B} \xrightarrow{(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}}$ $\longrightarrow \text{C} \xrightarrow[420^\circ\text{C}]{\text{HNO}_3} \text{D}$
18.28	$\text{CH}_3\text{COONa} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{электролиз}} \text{A} \xrightarrow[h\nu]{\text{Cl}_2} \text{B} \xrightarrow{\text{Na}} \text{C} \xrightarrow[h\nu]{\text{SO}_2, \text{Cl}_2} \text{D}$
18.29	$\text{CH}_3\text{CH}_3 \xrightarrow[h\nu]{\text{Cl}_2} \text{A} \xrightarrow{(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}} \text{B} \xrightarrow[h\nu, 100^\circ\text{C}]{\text{Br}_2} \text{C} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}} \text{D}$
18.30	 $\xrightarrow[\text{Pt}]{\text{H}_2} \text{A} \xrightarrow[h\nu, 100^\circ\text{C}]{\text{Br}_2} \text{B} \xrightarrow{(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}} \text{C} \xrightarrow[h\nu]{\text{SO}_2, \text{Cl}_2} \text{D}$

6. НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

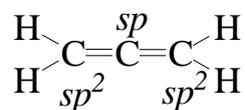
Основные термины и понятия

Непредельные (ненасыщенные) углеводороды – углеводороды, содержащие двойные и (или) тройные связи.

Алкены – ненасыщенные углеводороды, содержащие двойную связь и образующие гомологический ряд общей формулы C_nH_{2n} .

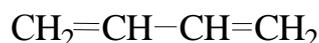
Алкадиены – ненасыщенные углеводороды, содержащие две двойные связи с общей формулой гомологического ряда C_nH_{2n-2} .

Кумулированные двойные связи – расположенные рядом двойные связи. Разделяющий их атом углерода находится в sp -гибридном состоянии. Например, аллен:



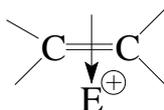
Изолированные двойные связи – двойные связи, разделенные несколькими атомами углерода в sp^3 -гибридном состоянии.

Сопряженные двойные связи – двойные связи, разделенные одной простой связью.

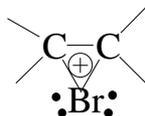


Алкины – ненасыщенные углеводороды, содержащие тройную связь и образующие гомологический ряд общей формулы C_nH_{2n-2} .

π -комплекс (π -аддукт) – относительно неустойчивый аддукт, образованный электронодефицитной частицей с π -связью.



Ион бромония (бромониевый катион) – катион циклического строения, имеющий положительный заряд на атоме брома.



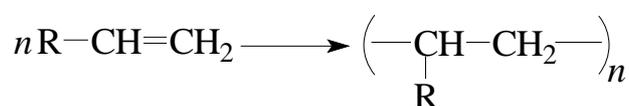
Правило Марковникова – в реакциях электрофильного присоединения при взаимодействии реагентов типа HX с несимметричными алкенами водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода двойной связи. В

современной трактовке: катионная частица реагента присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода при двойной связи с образованием более стабильного интермедиата (карбокатиона) в лимитирующей стадии реакции.

Эффект Караша – присоединение HBr к несимметричным алкенам в условиях радикального процесса в присутствии пероксидов против правила Марковникова.

Правило Зайцева – в реакциях элиминирования (отщепления) галогеноводородов от галогеналканов или воды от спиртов водород преимущественно отщепляется от наименее гидрогенизированного атома углерода.

Полимеризация – химический процесс образования высокомолекулярного соединения (полимера). Пример полимеризации алкена:



мономер

полимер n – степень полимеризации

Гомополимер – полимер, полученный из одинаковых мономеров.

Гетерополимер (сополимер) – полимер, полученный из различных мономеров.

Радикальная полимеризация – реакция полимеризации, протекающая по радикальному механизму в присутствии инициаторов цепного радикального процесса.

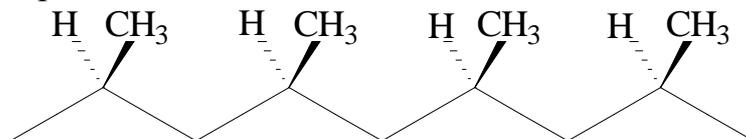
Катионная полимеризация – полимеризация, протекающая по ионному механизму, в котором на конце растущей цепи образуется карбокатион. Катализаторами процесса обычно служат протонные и апротонные кислоты.

Анионная полимеризация – полимеризация, протекающая по ионному механизму, в котором на конце растущей цепи образуется карбоанион. Катализаторами процесса служат сильные основания.

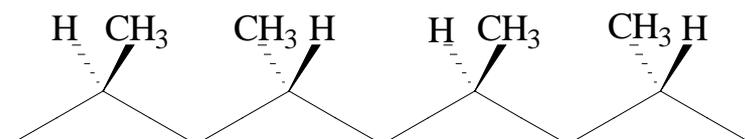
Ионно-координационная полимеризация – полимеризация, протекающая под действием металлоорганических соединений (чаще всего используют катализатор Циглера – Натта – $(C_2H_5)_3Al + TiCl_4$).

Стереорегулярная полимеризация – полимеризация, при которой присоединение мономеров происходит в строгой последовательности с соблюдением их конфигурации.

Изотактический полимер – полимер, образованный из мономерных звеньев, содержащих хиральный центр, конфигурация которого на протяжении всей цепи остается неизменной.

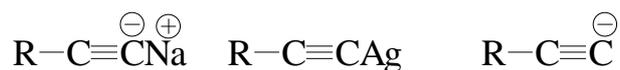


Синдиотактический полимер – полимер, образованный из мономерных звеньев, содержащих хиральный центр, конфигурация которого в каждом звене последовательно изменяется на обратную.



Атактический полимер – полимер, образованный из мономерных звеньев, содержащих хиральный центр, регулярность конфигурации которого в полимерной цепи отсутствует.

Ацетилениды – соли или анионы ацетиленовых углеводородов, содержащих концевую тройную связь.



C–H-кислота – соединение, способное отдавать основанию протон от атома углерода.

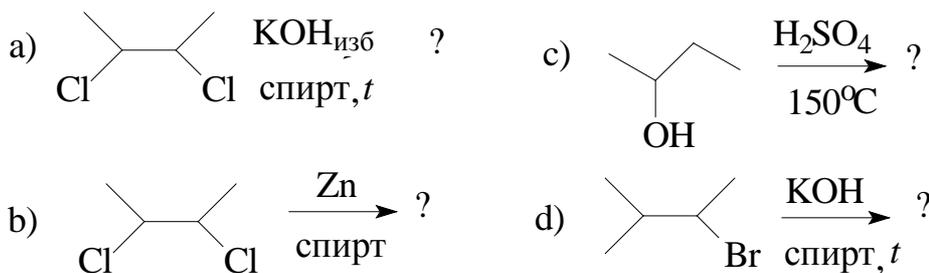
Сопряженное присоединение (1,4-присоединение) – реакция, в которой реагент присоединяется по концам 1,3-сопряженной цепи субстрата с перемещением двойной связи.

Циклоприсоединение – реакция, в которой разрыв старых и образование новых связей происходит синхронно с образованием циклического аддукта. Например, реакция Дильса – Альдера.

Диенофил – соединение, содержащее π-связь, способное к реакции Дильса – Альдера с диеном.

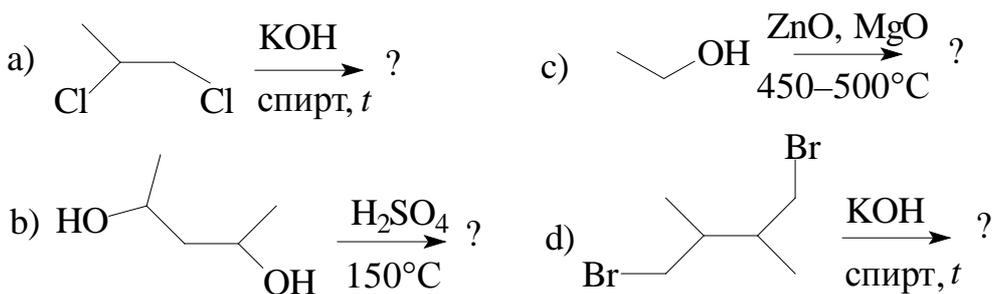
Тест для самоконтроля

1. Укажите реакции, основным продуктом которых является алкен:



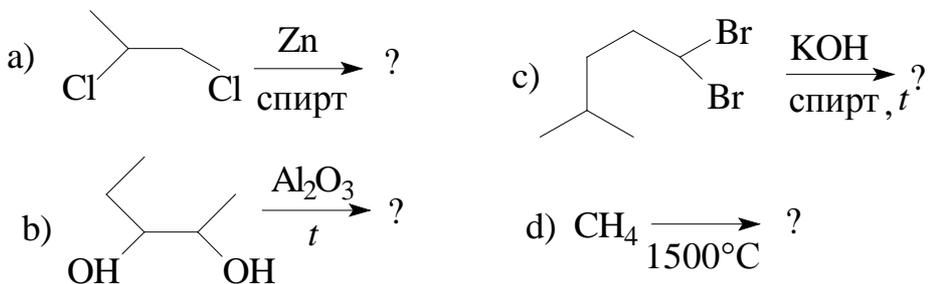
1) a, b, d; 2) b, d; 3) b, c, d; 4) c, d.

2. В каких из приведенных ниже реакций основным продуктом является сопряженный диен?



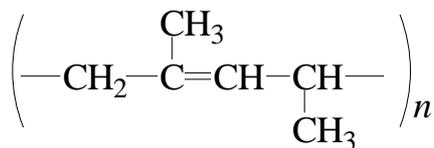
1) a, b, d; 2) b, d; 3) a, b; 4) b, c, d.

3. В каких из приведенных ниже реакций основным продуктом является алкин?

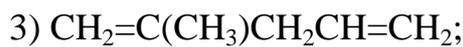


1) a, b; 2) b, d; 3) c, d; 4) b, c, d.

4. Выберите мономер, из которого образуется полимер с мономерным звеном следующего строения:

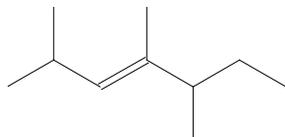


- 1) $\text{CH}_3\text{—CH=CH}_2$;
- 2) 2-метилпента-1,3-диен;



4) 2,4-диметилбута-1,3-диен.

5. Какие органические соединения образуются при взаимодействии 2,4,5-триметилгепт-3-ена с $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$?



A) 2-метилпропановая кислота;

B) пропанон;

C) 3-метилпентанон;

D) 3-метилпентановая кислота.

1) A, B; 2) B, D; 3) A, C; 4) B, C.

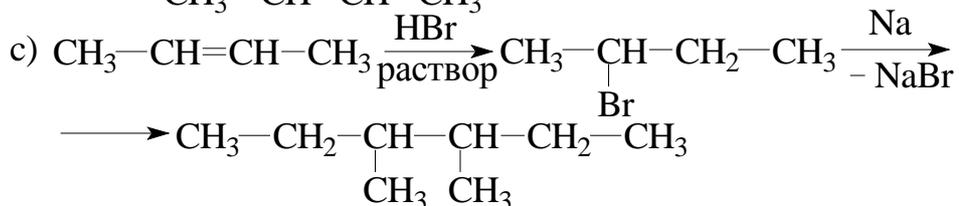
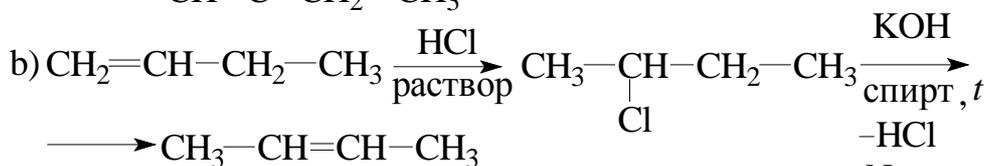
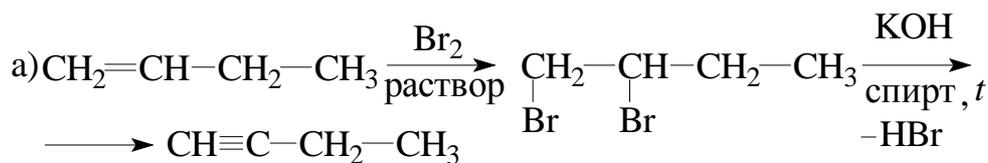
6. С помощью каких реагентов можно различить следующие соединения: *трет*-бутилацетилен, 2,4-диметилгексан, 3-метилпент-2-ен?

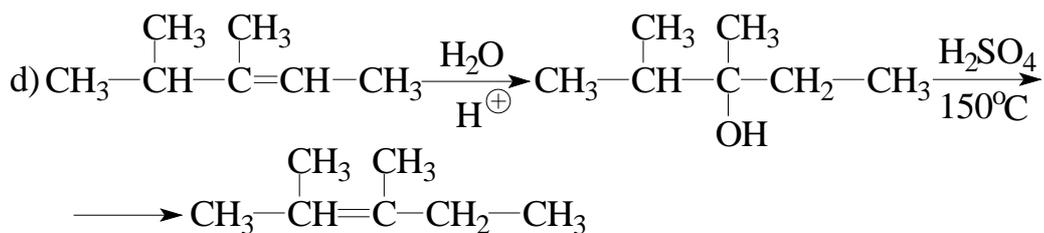
a) HBr ; c) $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$;

b) $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$; d) $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$.

1) a, d; 2) b, d; 3) a, c; 4) b, c.

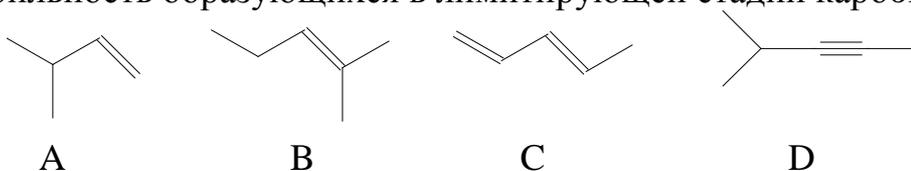
7. Для каких приведенных ниже последовательных реакций применимо правило Марковникова и правило Зайцева?





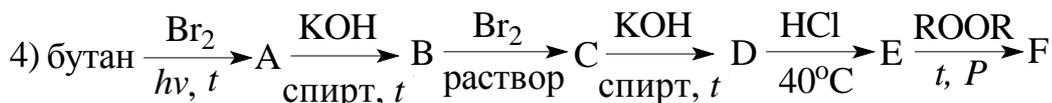
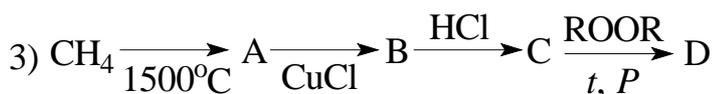
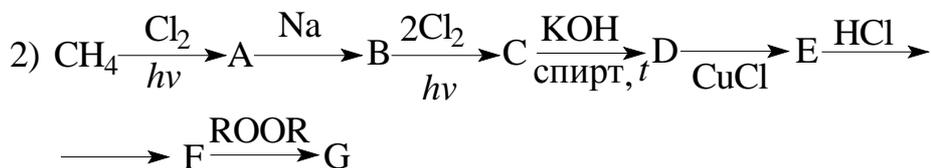
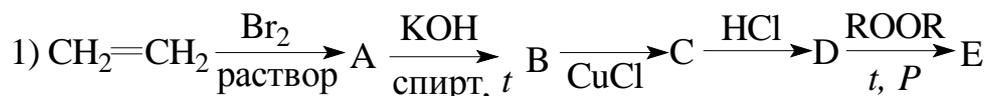
1) a, d; 2) a, c; 3) b, d; 4) b.

8. Расположите в ряд по возрастанию скорости реакции гидрохлорирования следующие соединения (механизм A_E), учитывая стабильность образующихся в лимитирующей стадии карбокатионов:



- 1) $A < B < C < D$; 3) $D < A < B < C$;
 2) $A < C < D < B$; 4) $D < A < C < B$.

9. Выберите схему превращений наиболее рационального пути синтеза хлоропренового каучука из алкана:



10. Какое из приведенных ниже соединений отвечает описанию:

- а) обесцвечивает бромную воду и реактив Вагнера;
 б) присоединяет 2 моля водорода;
 в) при окислении перманганатом калия в кислой среде образует среди продуктов окисления дикарбоновую кислоту;

г) вступает в реакцию диенового синтеза в качестве диеновой компоненты?

- 1) гекс-2-ин;
- 2) гекса-1,4-диен;
- 3) гекса-2,4-диен;
- 4) гекса-1,5-диен.

Индивидуальные задания

19. Напишите уравнения реакций соединения **A** с реагентами, указанными в табл. 6.1. Назовите конечные продукты реакций. Напишите для соединения **A** уравнение и приведите механизм электрофильного присоединения: бромирования (варианты 1–6), гидрохлорирования (варианты 7–12), гидробромирования (варианты 13–18), присоединения серной кислоты (варианты 19–24), гидратации в присутствии кислотного катализатора (варианты 25–30).

Таблица 6.1

Вариант	Соединение A	Реагент Б	Реагент В	Реакция полимеризации или сополимеризации
19.1	несим-диметилэтилен	HBr/H ₂ O ₂	O ₂ /Ag	+ этилен
19.2	пропен	CH ₃ COOH	Cl ₂ /hν, 450°C	+ винилбензол
19.3	тетраметилэтилен	H ₂ /Ni	KMnO ₄ /H ⁺ , t	+ пропен
19.4	этилэтилен	ICl	1. O ₃ 2. H ₂ O/Zn	+сим-диметилэтилен
19.5	пент-1-ен	HOCl	Cl ₂ /hν, 450°C	+ пент-2-ен
19.6	изопропилэтилен	HOCl	KMnO ₄ /Na ₂ CO ₃	–
19.7	2-метилбут-1-ен	K ₂ Cr ₂ O ₇ /H ⁺ , t	HBr/H ₂ O ₂	+ этилен
19.8	сим-метилэтилэтилен	H ₂ /Pt	CH ₃ COOH	–
19.9	2-метилбут-	H ₂ SO ₄	KMnO ₄ /H ⁺ , t	+ этилен

	2-ен			
19.10	гекс-1-ен	HBr/H ₂ O ₂	ICl	+ сим-диметил-этилен
19.11	4-метил-пент-1-ен	Cl ₂ /hν, 450°C	1. O ₃ 2. H ₂ O/Zn	+ пропен
19.12	3-метилбут-1-ен	O ₂ /Ag	HOCl	—
19.13	пент-2-ен	KMnO ₄ /Na ₂ CO ₃	HI	+ винилбензол
19.14	сим-диметилэтилен	K ₂ Cr ₂ O ₇ /H ⁺ , t	Cl ₂ /раствор	+ бут-1-ен
19.15	бут-1-ен	1.O ₃ 2.H ₂ O/Zn	ICl	+ сим-диэтил-этилен

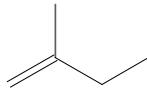
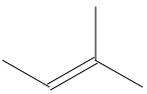
Окончание табл. 6.1

Вариант	Соединение А	Реагент Б	Реагент В	Реакция полимеризации или сополимеризации
19.16	2-метил-пент-1-ен	KMnO ₄ / H ⁺ , t	HBr/R ₂ O ₂	—
19.17	трет-бутилэтилен	ICl	H ₂ O/H ⁺	+ этилен
19.18	несим-метил-этилэтилен	O ₂ /Ag	H ₂ SO ₄	+ бут-2-ен
19.19	3-метил-пент-1-ен	1. O ₃ 2. H ₂ O/Zn	H ₂ /Pd	—
19.20	сим-диэтил-этилен	Cl ₂ /hν, 450°C	K ₂ Cr ₂ O ₇ /H ⁺ , t	+ гекс-1-ен
19.21	сим-метил-изопропил-этилен	H ₂ /Ni	KMnO ₄ /H ⁺ , t	—
19.22	несим-ди-этилэтилен	HBr/R ₂ O ₂	KMnO ₄ / Na ₂ CO ₃	+ пропен
19.23	4-метил-пент-2-ен	H ₂ O/ H ⁺	CH ₃ COOH	+ бут-2-ен
19.24	триметил-этилен	HOCl	1. O ₃ 2. H ₂ O/Zn	—
19.25	втор-бутил-этилен	ICl	Cl ₂ /hν, 450°C	+ этилен

19.26	несим-метил-пропилэтилен	$K_2Cr_2O_7/H^+, t$	HBr/R_2O_2	+ винилбензол
19.27	3-метил-пент-2-ен	H_2/Pd	CH_3COOH	—
19.28	2-метил-пропен	$KMnO_4/Na_2CO_3$	$Cl_2/раствор$	+ гекс-2-ен
19.29	гекс-2-ен	1. O_3 2. H_2O/Zn	$Cl_2/h\nu, 450^\circ C$	+ винилбензол
19.30	несим-метилизопропилэтилен	HBr/H_2O_2	$KMnO_4/H^+, t$	—

20. Заполните схемы превращений, приведенных в табл. 6.2. Назовите исходные соединения, промежуточные и конечные продукты.

Таблица 6.2

Вариант	Схема превращений
20.1	 $\xrightarrow[H^+]{H_2O}$ A $\xrightarrow[150^\circ C]{H_2SO_4}$ B $\xrightarrow[раствор]{Br_2}$ C $\xrightarrow[спирт]{Zn}$ D $\xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4}$ E
20.2	$CH_2=CH_2 \xrightarrow{HCl}$ A \xrightarrow{Na} B $\xrightarrow[450^\circ C]{Cr_2O_3}$ C $\xrightarrow[t, P]{ROOR}$ D
20.3	$C_8H_{18} \xrightarrow{\text{крекинг}}$ пент-1-ен $\xrightarrow[раствор]{HBr}$ A $\xrightarrow[спирт, t]{KOH}$ B $\xrightarrow{O_3}$ C $\xrightarrow[H_2O]{Zn}$ D
20.4	пропан $\xrightarrow[h\nu]{Br_2}$ A $\xrightarrow[спирт, t]{KOH}$ B $\xrightarrow[R_2O_2]{HBr}$ C \xrightarrow{Na} D
20.5	 $\xrightarrow[раствор]{HCl}$ A $\xrightarrow[спирт, t]{KOH}$ B $\begin{cases} \xrightarrow{HOCl} C \\ \xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7} D \end{cases}$
20.6	 $\xrightarrow[раствор]{Br_2}$ A $\xrightarrow[спирт]{Zn}$ B $\begin{cases} \xrightarrow[t, P]{ROOR} C \\ \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} D \end{cases}$

20.7	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{H}^{\oplus}]{\text{H}_2\text{O}} \text{A} \xrightarrow[t]{\text{Al}_2\text{O}_3} \text{B} \begin{cases} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}, \text{HO}^{\ominus}]{\text{KMnO}_4} \text{C} \\ \xrightarrow[450^{\circ}\text{C}]{\text{Cl}_2} \text{D} \end{cases}$
20.8	
20.9	

Продолжение табл. 6.2

Вариант	Схема превращений
20.10	$\text{C}_{10}\text{H}_{20} \xrightarrow{\text{крекинг}} \text{гекс-2-ен} \begin{cases} \xrightarrow{\text{O}_3} \text{A} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{Zn}} \text{B} \\ \xrightarrow[\text{раствор}]{\text{Br}_2} \text{C} \xrightarrow[\text{спирт}]{\text{Zn}} \text{D} \end{cases}$
20.11	$\text{пропен} \xrightarrow[\text{раствор}]{\text{HBr}} \text{A} \xrightarrow{\text{Na}} \text{B} \xrightarrow[h\nu, t]{\text{Br}_2} \text{C} \xrightarrow[\text{спирт, } t]{\text{KOH}} \text{D}$
20.12	
20.13	$\text{1-бутен} \xrightarrow[0^{\circ}\text{C}]{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{A} \xrightarrow[t]{\text{H}_2\text{O}} \text{B} \xrightarrow[t]{\text{Al}_2\text{O}_3} \text{C} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COOOH}} \text{D}$
20.14	$\text{1-бутен} \xrightarrow[\text{пероксид}]{\text{HBr}} \text{A} \xrightarrow{\text{Na}} \text{B} \xrightarrow{?} \text{гекс-2-ен} \xrightarrow[t, P]{\text{ROOR}} \text{C}$
20.15	$\text{CH}_3\text{CHCl}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{спирт, } t]{\text{KOH}} \text{A} \xrightarrow[\text{Pd}]{\text{H}_2} \text{B} \xrightarrow{?} \text{пент-2-ен} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{C}$

20.16	
20.17	
20.18	
20.19	
Окончание табл. 6.2	
Вариант	Схема превращений
20.20	
20.21	
20.22	
20.23	
20.24	
20.25	

20.26	
20.27	
20.28	
20.29	
20.30	

21. Напишите уравнения реакций соединения **A** с реагентами, указанными в табл. 6.3. Назовите конечные продукты реакций.

Таблица 6.3

Вариант	Соединение A	Реагент Б	Реагент В	Реакция поли- или сополимеризации
21.1	2-метилбута-1,3-диен	HBr/раствор; 1,2-присоединение	KMnO ₄ /H ⁺ , <i>t</i>	+ винилбензол 1,4-присоединение
21.2	бута-1,3-диен	KMnO ₄ /Na ₂ CO ₃	Cl ₂ /раствор <i>t</i> > 0°C	+ бут-1-ен 1,2-присоединение
21.3	пента-1,3-диен	HCl/раствор; 1,2-присоединение	1. O ₃ 2. H ₂ O/Zn	+ этилен 1,4-присоединение
21.4	2-хлорбута-1,3-диен	K ₂ Cr ₂ O ₇ /H ⁺ , <i>t</i>	Cl ₂ /раствор <i>t</i> < 0°C	1,4-присоединение
21.5	3-метилпента-1,3-диен	Br ₂ /раствор; 1,2- и 1,4-присоединение	KMnO ₄ / Na ₂ CO ₃	1,4-присоединение

21.6	1-хлорбута-1,3-диен	$\text{KMnO}_4/\text{H}^+, t$	Na/NH_3	1,2-присоединение
21.7	изопрен	$\text{HCl}/\text{раствор};$ 1,2- и 1,4-присоединение	1. O_3 2. $\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}$	+ этилен 1,2-присоединение
21.8	2,3-диметилбута-1,3-диен	$\text{HBr}/\text{раствор};$ 1,2-присоединение	$\text{KMnO}_4/\text{H}^+, t$	+ винилбензол 1,4-присоединение
21.9	дивинил	$\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{HCl}/\text{раствор}$ $t < 0^\circ\text{C}$	+ пропен 1,4-присоединение
21.10	гекса-1,3-диен	$\text{Br}_2/\text{раствор}$ $t < 0^\circ\text{C}$	1. O_3 2. $\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}$	+ этилен 1,4-присоединение
21.11	гекса-2,4-диен	$\text{Br}_2/\text{раствор}$ $t > 0^\circ\text{C}$	$\text{KMnO}_4/\text{H}^+, t$	1,2-присоединение
21.12	2-метилпента-1,3-диен	1. O_3 2. $\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}$	Na/NH_3	1,2-присоединение

Продолжение табл. 6.3

Вариант	Соединение А	Реагент Б	Реагент В	Реакция поли- или сополимеризации
21.13	2,3-диметилпента-1,3-диен	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}^+, t$	$\text{HBr}/\text{раствор}$ $t < 0^\circ\text{C}$	+ винилбензол 1,4-присоединение
21.14	2,4-диметилпента-1,3-диен	$\text{KMnO}_4/\text{H}^+, t$	$\text{Cl}_2/\text{раствор}$ $t < 0^\circ\text{C}$	1,4-присоединение
21.15	2-метилгекса-1,3-диен	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}^+, t$	$\text{Cl}_2/\text{раствор}$ $t > 0^\circ\text{C}$	1,2-присоединение
21.16	3-метилгекса-1,3-диен	$\text{HBr}/\text{раствор};$ 1,2-присоединение	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}^+, t$	+ этилен 1,4-присоединение
21.17	2,3-диметилгекса-1,3-диен	H_2/Pt	$\text{KMnO}_4/\text{H}^+, t$	1,4-присоединение
21.18	1-хлорбута-	1. O_3	$\text{Cl}_2/\text{раствор}$	1,4-присоединение

	1,3-диен	2. H ₂ O/Zn	$t < 0^{\circ}\text{C}$	ние
21.19	2-хлорбута-1,3-диен	KMnO ₄ /Na ₂ CO ₃	Cl ₂ /раствор $t > 0^{\circ}\text{C}$	1,2-присоединение
21.20	гекса-1,3-диен	HCl/раствор; 1,4-присоединение	K ₂ Cr ₂ O ₇ /H ⁺ , t	1,2-присоединение
21.21	2-метилпента-1,3-диен	Br ₂ /раствор $t < 0^{\circ}\text{C}$	KMnO ₄ / Na ₂ CO ₃	1,4-присоединение
21.22	2,3-диметилбута-1,3-диен	HCl/раствор; 1,4-присоединение	CH ₃ COOH	+ бут-1-ен 1,2-присоединение
21.23	гекса-2,4-диен	Cl ₂ /раствор $t < 0^{\circ}\text{C}$	1. O ₃ 2. H ₂ O/Zn	1,4-присоединение
21.24	пента-1,3-диен	H ₂ /Pt	Br ₂ /раствор $t > 0^{\circ}\text{C}$	1,2- и 1,4-присоединение
21.25	2,4-диметилпента-1,3-диен	HBr/раствор; 1,2-присоединение	KMnO ₄ /Na ₂ CO ₃	+ этилен 1,4-присоединение

Окончание табл. 6.3

Вариант	Соединение А	Реагент Б	Реагент В	Реакция поли- или сополимеризации
21.26	2,3-диметилпента-1,3-диен	1. O ₃ 2. H ₂ O/Zn	HCl/раствор $t > 0^{\circ}\text{C}$	1,2-присоединение
21.27	2,3-диметилгекса-1,3-диен	Br ₂ /раствор $t < 0^{\circ}\text{C}$	1. O ₃ 2. H ₂ O/Zn	+ этилен 1,4-присоединение
21.28	2-хлорпента-1,3-диен	CH ₃ COOH	Cl ₂ /раствор $t > 0^{\circ}\text{C}$	1,2-присоединение
21.29	2-метилгекса-1,3-диен	KMnO ₄ /H ⁺ t	Br ₂ /раствор, 1,2- и 1,4-присоединение	1,2-присоединение
21.30	3-метилгекса-1,3-диен	1. O ₃ 2. H ₂ O/Zn	Cl ₂ /раствор $t < 0^{\circ}\text{C}$	1,4-присоединение

22. Напишите уравнения реакций вещества **A** с реагентами, указанными в табл. 6.4. Назовите конечные продукты реакций. Для вариантов 1, 3–7, 9, 11–12, 15–20, 26, 29 приведите способ получения алкина **A** из соответствующего алкена, используя стратегию «галогенирование – дегидрогалогенирование», а для вариантов 2, 8, 10, 13–14, 21–25, 27–28, 30 – из соответствующего алкина путем наращивания цепи через ацетиленид.

Таблица 6.4

Вариант	Соединение А	Реагент Б	Реагент В	Реагент Г
22.1	бут-1-ин	$C_2H_5OH/$ KOH	$KMnO_4/H^+ t$	$NaNH_2/NH_{3ж}$
22.2	диметилацетилен	1. O_3 2. H_2O/Zn	$Na/NH_{3ж}$	$H_2O/HgSO_4,$ H_2SO_4
22.3	пропин	$CH_3COOH/$ H_3PO_4	$Ag(NH_3)_2OH$	уголь древ., $600^\circ C$

Продолжение табл. 6.4

Вариант	Соединение А	Реагент Б	Реагент В	Реагент Г
22.4	этин	$KMnO_4/Na_2CO_3$	$Cu(NH_3)_2OH$	$CH\equiv CH/CuCl$
22.5	изопропил-ацетилен	$Ag(NH_3)_2OH$	$HCN/CuCN$	1. O_3 2. H_2O/Zn
22.6	пент-1-ин	$Cu(NH_3)_2OH$	$KMnO_4/H^+, t$	CH_3OH/KOH
22.7	втор-бутил-ацетилен	$KNH_2/NH_{3ж}$	HCl/раствор	$KMnO_4/$ H_2O, OH^-
22.8	метилэтил-ацетилен	$Br_2/раствор$	$KMnO_4/H^+, t$	$HCN/CuCN$
22.9	изобутил-ацетилен	HCl/раствор	1. O_3 2. H_2O/Zn	$Cu(NH_3)_2OH$
22.10	4-метилпен-2-ин	$Na/NH_{3ж}$	$H_2O/HgSO_4,$ H_2SO_4	$KMnO_4/H^+ t$
22.11	трет-бутил-ацетилен	$Ag(NH_3)_2OH$	HBr/раствор	$KMnO_4/H_2O, OH^-$
22.12	бутилацетилен	1. O_3 2. H_2O/Zn	$HCN/CuCN$	$KNH_2/NH_{3ж}$

22.13	метилпропилацетилен	$K_2Cr_2O_7/H^+ t$	Br_2 /раствор	$H_2O/HgSO_4$, H_2SO_4
22.14	диэтилацетилен	C_2H_5OH/KOH	$KMnO_4/Na_2CO_3$	H_2/Pt
22.15	3-метилгекс-1-ин	$NaNH_2/NH_{3ж}$	HCl /раствор	1. O_3 2. H_2O/Zn
22.16	4-метилгекс-1-ин	$K_2Cr_2O_7/H^+ t$	$H_2O/HgSO_4$, H_2SO_4	$Ag(NH_3)_2OH$
22.17	изоамил-ацетилен	$KMnO_4/Na_2CO_3$	$KNH_2/NH_{3ж}$	$HCN/CuCN$
22.18	3,3-диметилпент-1-ин	1. O_3 2. H_2O/Zn	Cl_2 /раствор	$Cu(NH_3)_2OH$
22.19	3,4-диметилпент-1-ин	$Ag(NH_3)_2OH$	$H_2O/HgSO_4$, H_2SO_4	H_2/Pt
22.20	4,4-диметилпент-1-ин	HBr /раствор	$K_2Cr_2O_7/H^+ t$	$NaNH_2/NH_{3ж}$
22.21	метилбутилацетилен	Br_2 /раствор	1. O_3 2. H_2O/Zn	$H_2O/HgSO_4$, H_2SO_4

Окончание табл. 6.4

Вариант	Соединение А	Реагент Б	Реагент В	Реагент Г
22.22	метил-трет-бутилацетилен	HCl /раствор	$Na/NH_{3ж}$	$KMnO_4/H^+ t$
22.23	этилизопропилацетилен	$HCN/CuCN$	1. O_3 2. H_2O/Zn	Cl_2 /раствор
22.24	2,5-диметилгекс-3-ин	$H_2O/HgSO_4$, H_2SO_4	$KMnO_4/Na_2CO_3$	$Na/NH_{3ж}$
22.25	2,2,5-триметилгекс-3-ин	1. O_3 2. H_2O/Zn	Br_2 /раствор	$HCN/CuCN$
22.26	гепт-1-ин	C_2H_5OH/KOH	$Cu(NH_3)_2OH$	$KMnO_4/Na_2CO_3$
22.27	метил-втор-бутилацетилен	$K_2Cr_2O_7/H^+ t$	$H_2O/HgSO_4$, H_2SO_4	Cl_2 /раствор
22.28	этилпропилацетилен	$HCN/CuCN$	$Na/NH_{3ж}$	$KMnO_4/H^+ t$
22.29	окт-1-ин	1. O_3 2. H_2O/Zn	$Ag(NH_3)_2OH$	CH_3OH/KOH

22.30	2,5-диметил-гепт-3-ин	$\text{KMnO}_4/\text{H}^+ t$	$\text{Br}_2/\text{раствор}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{HgSO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$
-------	-----------------------	------------------------------	------------------------------	---

23. Предложите схемы синтеза соединения **Б**, используя в качестве исходного вещества соединение **А** (табл. 6.5). Назовите промежуточные продукты.

Таблица 6.5

Вариант	Исходное соединение А	Синтезируемое соединение Б
23.1	пропан	2,3-диметилбутан-2,3-диол
23.2	этан	полибутадиен
23.3	1-хлорпропан	диметилкетон
23.4	1-бромэтан	этилацетилен
23.5	пропан-1-ол	2,2-дибромпропан
23.6	метан	хлоропреновый каучук
23.7	бутан-1-ол	метилэтилкетон

Окончание табл. 6.5

Вариант	Исходное соединение А	Синтезируемое соединение Б
23.8	2-метилбутан	полиизопрен
23.9	1-бромбутан	пент-2-ин
23.10	пропен	2,3-диметилбутан-2-ол
23.11	этилен	бутан-2,3-диол
23.12	этилен	1-бромбутан
23.13	1,2-дихлорбутан	бутан-2,3-диол
23.14	этан	полиакрилонитрил
23.15	бутан-2-ол	1,4-дибромбутан
23.16	пропан-2-ол	гексан
23.17	триметилэтилен	1,4-дибром-2-метилбутан
23.18	этан	поливинилэтиловый эфир
23.19	1-хлорпропан	2,3-диметилбута-1,3-диен
23.20	метан	метилэтилкетон
23.21	бутан-1-ол	3,4-диметилгексан-3,4-диол

23.22	1,1-дибромбутан	метилэтилацетилен
23.23	3-метил-1-хлорбутан	2-метилбута-1,3-диен
23.24	метан	полипропилен
23.25	пропан-1-ол	бутанон
23.26	бутан	1,4-дибромбут-2-ен
23.27	3-метилбутан-1-ол	метилизопропилкетон
23.28	бутан	1,2,3-трибромбутан
23.29	метан	полибутадиен
23.30	1-бром-3-метилбутан	1,4-дибром-2-метилбут-2-ен

24. Установите строение соединений по их свойствам, описанным в задачах 24.1–24.30 (табл. 6.6). Приведите ход рассуждений в виде таблицы «факт – вывод» и напишите все уравнения реакций, упомянутые в задаче. Если соединение **A** существует в виде пространственных изомеров, нарисуйте их формулы и назовите с использованием соответствующих (*R*, *S*-, *Z*, *E*- или *цис*-, *транс*-) номенклатур.

Таблица 6.6

Вариант	Молекулярная формула соединения A	Описание свойств соединения A
24.1	C_6H_{10}	а) обесцвечивает раствор брома; б) обесцвечивает реактив Вагнера; в) не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра; г) при действии воды в присутствии солей ртути и серной кислоты дает смесь метилизобутилкетона и этилизопропилкетона
24.2	C_6H_{12}	а) обесцвечивает раствор брома; б) обесцвечивает реактив Вагнера; в) растворяется в серной кислоте; г) при окислении его хромовой смесью образуются метилэтилкетон и уксусная кислота
24.3	C_6H_{10}	а) обесцвечивает раствор брома; б) вступает в реакцию гидратации в присутствии солей ртути и серной кислоты;

		<p>в) дает белый осадок с аммиачным раствором оксида серебра;</p> <p>г) при окислении хромовой смесью образует 3-метилбутановую кислоту и углекислый газ</p>
24.4	C_5H_{10}	<p>а) обесцвечивает раствор брома;</p> <p>б) обесцвечивает реактив Вагнера;</p> <p>в) растворяется в серной кислоте;</p> <p>г) при озоноллизе образует смесь этаналь и диметилкетона</p>
24.5	Молекулярная формула не установлена	<p>а) может существовать в виде <i>цис</i>- и <i>транс</i>-изомеров;</p> <p>б) обесцвечивает раствор брома;</p> <p>в) обесцвечивает реактив Вагнера;</p> <p>г) при жестком окислении дает только метилэтилкетон</p>
24.6	C_8H_{14}	<p>а) обесцвечивает раствор брома;</p> <p>б) обесцвечивает реактив Вагнера;</p> <p>в) не реагирует с аммиачным раствором оксида меди;</p> <p>г) при его озоноллизе образуется смесь пропанона и этандиовой кислоты в соотношении 2:1</p>

Продолжение табл. 6.6

Вариант	Молекулярная формула соединения А	Описание свойств соединения А
24.7	Молекулярная формула не установлена	<p>а) обесцвечивает раствор брома;</p> <p>б) обесцвечивает реактив Вагнера;</p> <p>в) не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра;</p> <p>г) при гидратации по Кучерову дает только один кетон;</p> <p>д) при озоноллизе образует только пропионовую кислоту</p>
24.8	C_6H_{10}	<p>а) обесцвечивает раствор брома;</p> <p>б) обесцвечивает реактив Вагнера;</p> <p>в) не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра;</p> <p>г) при окислении этого углеводорода в</p>

		жестких условиях образуется смесь этановой и этандиовой кислот в соотношении 2:1
24.9	Молекулярная формула не установлена	а) обесцвечивает раствор брома; б) обесцвечивает реактив Вагнера; в) при гидратации в кислой среде образует спирт, существующий в виде энантиомеров; г) окисление его хромовой смесью приводит к образованию только уксусной кислоты
24.10	C_6H_{10}	а) может обладать оптической активностью; б) обесцвечивает раствор брома; в) обесцвечивает реактив Вагнера; г) дает белый осадок с аммиачным раствором оксида серебра; д) при гидратации по Кучерову дает только один кетон
24.11	C_8H_{14}	а) обесцвечивает раствор брома; б) обесцвечивает реактив Вагнера; в) не реагирует с аммиачным раствором оксида меди; г) при гидратации в присутствии солей ртути и серной кислоты образует только изопропил-изобутилкетон

Продолжение табл. 6.6

Вариант	Молекулярная формула соединения А	Описание свойств соединения А
24.12	C_5H_8	а) обесцвечивает раствор брома; б) обесцвечивает реактив Вагнера; в) не вступает в реакцию Кучерова; г) при полимеризации в присутствии катализатора Циглера – Натта образует полимер, идентичный натуральному каучуку
24.13	C_6H_{12}	а) может обладать оптической активностью; б) не существует в виде <i>цис</i> - и <i>транс</i> -изомеров; в) обесцвечивает раствор брома; г) обесцвечивает реактив Вагнера; д) растворяется в серной кислоте
24.14	C_7H_{12}	а) обесцвечивает раствор брома; б) реагирует с водой в присутствии сульфата

		ртути и серной кислоты; в) при восстановлении металлическим натрием в жидком аммиаке образует углеводород, последующее окисление которого дает смесь пропановой и 2-метилпропановой кислот
24.15	C_7H_{12}	а) обесцвечивает раствор брома; б) обесцвечивает реактив Вагнера; в) не реагирует с $Cu(NH_3)_2OH$; г) при окислении хромовой смесью образует смесь этановой кислоты и пропандиовой кислоты в соотношении 2:1
24.16	C_8H_{14}	а) обесцвечивает раствор брома; б) обесцвечивает реактив Вагнера; в) не вступает в реакцию Кучерова; г) при озонлизе образует смесь этаналь, пропанона и 2-оксопропаналь
24.17	C_5H_8	а) обесцвечивает реактив Вагнера; б) присоединяет воду в присутствии H_2SO_4 ; в) бромирование раствором Br_2 при $t = 40^\circ C$ ведет к продукту, при окислении которого хромовой смесью образуются 2-бромэтановая и 2-бромпропановая кислоты

Продолжение табл. 6.6

Вариант	Молекулярная формула соединения А	Описание свойств соединения А
24.18	C_8H_{14}	а) при каталитическом гидрировании присоединяет 2 моля водорода; б) обесцвечивает раствор брома; в) обесцвечивает реактив Вагнера; г) при окислении перманганатом калия в кислой среде образует смесь этановой, пропановой и 2-оксопропановой кислот
24.19	C_8H_{14}	а) обесцвечивает раствор брома; б) обесцвечивает реактив Вагнера; в) не вступает в реакцию Кучерова; г) при присоединении 1 моля водорода в присутствии катализатора образует

		углеводород, озонлиз которого приводит к образованию только диметилуксусного альдегида
24.20	Молекулярная формула не установлена	а) может существовать в виде <i>цис</i> - и <i>транс</i> -изомеров; б) при гидратации в кислой среде образует спирт, способный существовать в виде энантиомеров; в) при озонлизе этого углеводорода образуется смесь уксусного и метилуксусного альдегидов
24.21	C_5H_{10}	а) обесцвечивает реактив Вагнера; б) при каталитическом гидрировании образует 2-метилбутан; в) при действии HBr в присутствии пероксида образуется соединение, нагревание которого с металлическим натрием дает 2,7-диметиллоктан
24.22	C_6H_{12}	а) обесцвечивает реактив Вагнера; б) при озонлизе образует один продукт; в) при каталитическом гидрировании образуется углеводород, который может быть получен в качестве единственного органического продукта по реакции Вюрца из первичного галогеналкана

Продолжение табл. 6.6

Вариант	Молекулярная формула соединения А	Описание свойств соединения А
24.23	C_8H_{16} (2 изомера)	а) обесцвечивают реактив Вагнера; б) при действии HBr образуют одно и то же соединение, которое идентично основному продукту бромирования 2,2,4-триметилпентана
24.24	C_6H_{10}	а) обесцвечивает раствор брома; б) обесцвечивает реактив Вагнера; в) вступает в реакцию диенового синтеза; г) при озонлизе образуется смесь бутандиона и метаналь в соотношении 1:2
24.25	C_8H_{16}	а) обесцвечивает раствор брома;

		<p>б) при окислении хромовой смесью дает один продукт;</p> <p>в) при каталитическом гидрировании образуется углеводород, который может быть получен по реакции Вюрца из вторичного галогеналкана в качестве единственного органического продукта</p>
24.26	C_5H_8 (2 изомера)	<p>а) обесцвечивают раствор брома;</p> <p>б) присоединяют 2 моля водорода с образованием одного и того же продукта;</p> <p>в) вступают в реакцию Кучерова;</p> <p>г) один из углеводородов образует красный осадок с аммиачным раствором оксида серебра, а второй не образует</p>
24.27	C_7H_{12}	<p>а) обесцвечивает раствор брома;</p> <p>б) образует белый осадок с аммиачным раствором оксида серебра;</p> <p>в) окисление хромовой смесью приводит к метилизопропилуксусной кислоте</p>
24.28	Молекулярная формула не установлена	<p>а) может существовать в виде <i>цис</i>- и <i>транс</i>-изомеров;</p> <p>б) при гидратации в кислой среде образует спирт, существующий в виде энантиомеров;</p> <p>в) при озонолизе образует смесь метилуксусного и диметилуксусного альдегидов</p>

Окончание табл. 6.6

Вариант	Молекулярная формула соединения А	Описание свойств соединения А
24.29	C_7H_{12}	<p>а) существует в виде смеси энантиомеров;</p> <p>б) под действием металлического натрия в жидком аммиаке образует углеводород <i>транс</i>-конфигурации;</p> <p>в) в результате присоединения воды в присутствии солей ртути и серной кислоты образует смесь 4-метилгексан-2-она и этил-втор-бутилкетона</p>
24.30	C_6H_{10}	а) может существовать в виде <i>Z</i> - и <i>E</i> -изомеров

		<p>б) обесцвечивает раствор брома;</p> <p>в) вступает в реакцию диенового синтеза в качестве диеновой компоненты;</p> <p>г) продукт его исчерпывающего гидрирования может быть получен по реакции Вюрца из первичного галогеналкана в качестве единственного органического продукта</p>
--	--	---

7. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Основные термины и понятия

Ароматические углеводороды – непредельные циклические углеводороды, содержащие замкнутую систему сопряженных π -связей и удовлетворяющие правилу Хюккеля $N = 4n + 2$, где N – общее число π -электронов в цикле, $n = 0, 1, 2, 3, \dots$.

Арены – ароматические углеводороды ряда бензола.

Небензоидные ароматические соединения – все непредельные циклические соединения, удовлетворяющие правилу Хюккеля, не содержащие бензольные ядра.

мета-Изомер – дизамещенный бензол, в молекуле которого два заместителя находятся в положениях 1 и 3.

орто-Изомер – дизамещенный бензол, в молекуле которого два заместителя находятся у соседних атомов углерода, то есть в положениях 1 и 2.

пара-Изомер – дизамещенный бензол, в молекуле которого два заместителя находятся в положениях 1 и 4.

Реакция электрофильного замещения (символ S_E) – в ароматическом ядре замещение атома водорода, уходящего в виде протона, на частицу электрофильного агента (галогенирование, алкилирование, ацилирование, нитрование, сульфирование и др.).

Нитрование – замещение атома водорода в ароматическом соединении нитрогруппой NO_2 ; обычно реакция протекает с участием нитроний-иона NO_2^+ в качестве электрофила.

Алкилирование по Фриделю – Крафтсу – образование алкилзамещенного ароматического соединения в реакции арена с алкилгалогенидом под действием катализатора Фриделя – Крафтса или с алкеном (или спиртом) в присутствии минеральной кислоты.

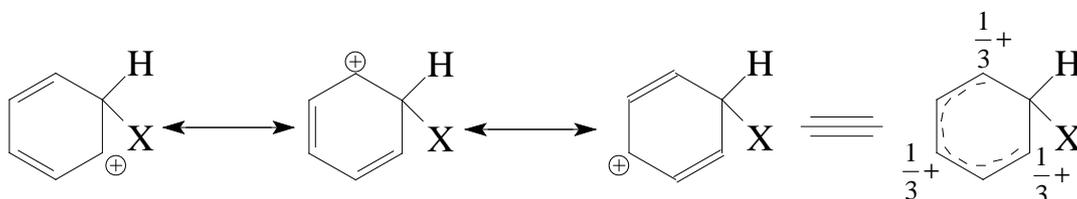
Ацилирование по Фриделю – Крафтсу – образование арилкетона в реакции ароматического соединения с ацилгалогенидом (или ангидридом карбоновой кислоты) в присутствии катализатора – кислоты Льюиса.

Ацилий-ион – катион $[\text{R}-\text{CO}]^+$, образующийся из производных карбоновых кислот $\text{R}-\text{COX}$ и выступающий в качестве электрофила в реакциях ацилирования аренов.

Сульфирование – замещение атома водорода в ароматическом соединении сульфогруппой SO_3H .

Десульфирование – реакция замещения сульфогруппы в аренсульфоокислоте на атом водорода; проводится нагреванием аренсульфоокислоты с 50%-й серной кислотой.

σ -Комплекс – промежуточное соединение, которое образуется в ходе электрофильного ароматического замещения и в котором имеется σ -связь между электрофилом X и ареном.



Активирующая группа – заместитель, который делает кольцо бензола (или другого арена) более реакционноспособным в реакциях электрофильного замещения по сравнению с незамещенным бензолом (ареном).

Дезактивирующая группа – заместитель, который делает кольцо бензола (или другого арена) менее реакционноспособным в реакциях электрофильного замещения по сравнению с незамещенным бензолом (ареном).

Фактор парциальной скорости (ФПС) – определяет реакционную способность данного положения в замещенном бензоле C_6H_5X относительно любого положения в бензоле.

Заместители орто- и пара-ориентанты – электронодонорные заместители в бензольном кольце, направляющие электрофильную атаку преимущественно в орто- и пара-положение к заместителю.

Заместители мета-ориентанты – электроноакцепторные заместители, направляющие электрофильную атаку преимущественно в мета-положение.

Несогласованная ориентация – ориентация в дизамещенных (или полизамещенных) бензолах, при которой оба (все) заместителя направляют атаку электрофила в реакциях S_EAr в различные положения бензольного кольца.

Согласованная ориентация – ориентация в дизамещенных (или полизамещенных) бензолах, при которой оба (все) заместителя направляют атаку электрофила в реакциях S_EAr в одно и то же (или одни и те же) положение бензольного кольца.

Бензильный атом углерода (бензильное положение) – атом углерода алкильной группы в арене, соседний с ароматическим фрагментом.

Бензильная защита – получение бензильного производного по какой-либо функциональной группе (например, карбоксильной или гидроксильной) с целью устранения ее реакционной способности. Как правило, бензильная защита легко удаляется на последующих стадиях, например, гидрогенолизом.

Восстановление по Берчу – реакция бензола (и его замещенных) со щелочными металлами в смеси жидкого аммиака и спирта, в результате которой образуется циклогексадиен или его производное.

Реакции боковой цепи алкилбензолов – реакции алкилбензолов, в которых трансформируется алкильный заместитель (боковая цепь). К этим реакциям относятся, в частности, радикальные реакции галогенирования, нитрования и окисления, протекающие преимущественно по бензильному атому углерода.

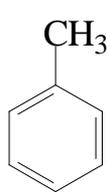
Изолированные бензольные кольца – бензольные кольца, соединенные в полициклическом ароматическом углеводороде простой связью.

Конденсированные бензольные кольца – бензольные кольца, имеющие два общих атома углерода.

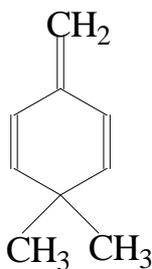
Полициклический ароматический углеводород – соединение, содержащее два (или несколько) изолированных или конденсированных бензольных кольца.

Тест для самоконтроля

1. К ароматическим соединениям относятся:



1)



2)

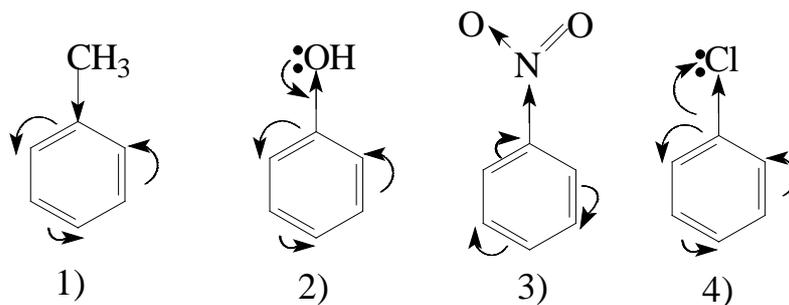


3)



4)

2. Укажите формулу, в которой неверно изображены электронные смещения:

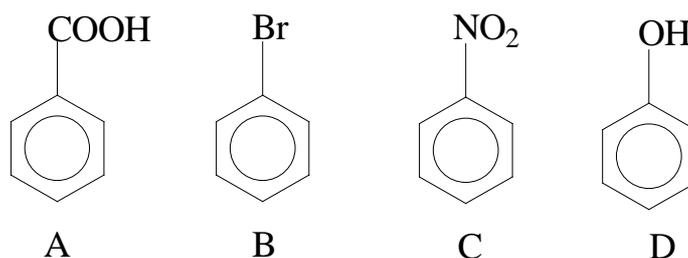


3. К реакциям электрофильного замещения (S_E) относятся следующие реакции:

- нитрование бензола нитрующей смесью;
- гидрирование бензола в присутствии катализатора;
- метилирование толуола метилхлоридом в присутствии $AlCl_3$;
- хлорирование бензола в присутствии $FeCl_3$.

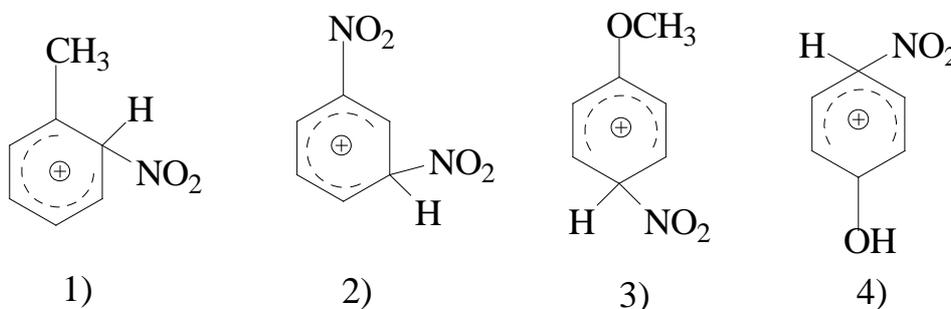
1) a, b; 2) a, b, c; 3) a, c, d; 4) b, d.

4. Уменьшение реакционной способности субстратов (от активированного к дезактивированному) правильно указано в ряду:

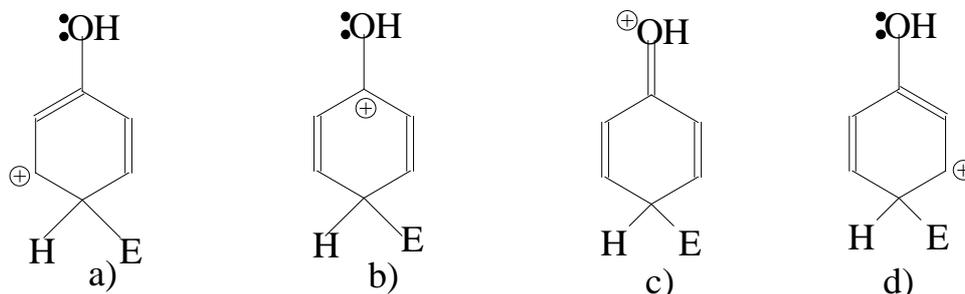


- $A > B > C > D$;
- $D > B > A > C$;
- $D > C > A > B$;
- $D > A > B > C$.

5. Неверно представлен наиболее стабильный σ -аддукт в S_E -реакции нитрования замещенных аренов:



6. Наибольший вклад в стабилизацию σ -аддукта в S_E -реакциях фенола вносят структуры:



1) a, b; 2) b, c; 3) c, d; 4) b, d.

7. При мононитровании 3-сульфобензойной кислоты смесью KNO_3/H_2SO_4 преимущественно образуется:

- 1) 2-нитро-3-сульфобензойная кислота;
- 2) 4-нитро-3-сульфобензойная кислота;
- 3) 3-нитро-5-сульфобензойная кислота;
- 4) 2-нитро-5-сульфобензойная кислота.

8. Выберите правильное название соединения, которое преимущественно образуется при моноэтировании *n*-метиланизола (метил-*n*-толилового эфира) по Фриделю – Крафтсу:

- 1) 4-метил-2-этиланизол;
- 2) 4-метил-3-этиланизол;
- 3) 4-метил-5-этиланизол;
- 4) 4-метил-6-этиланизол.

9. При монобромировании аспирина (ацетилсалициловой кислоты) преимущественно образуются:

- a) 2-ацетокси-3-бромбензойная кислота;
- b) 2-ацетокси-4-бромбензойная кислота;
- c) 2-ацетокси-5-бромбензойная кислота;
- d) 2-ацетокси-6-бромбензойная кислота.

1) a, b; 2) a, c; 3) b, c; 4) b, d.

10. Основным продуктом реакции 4-этиланизола с калий перманганатом в кислой среде при кипячении является:

- 1) бензойная кислота;
- 2) 4-метоксифенилуксусная кислота;
- 3) фенилуксусная кислота;

4) 4-метоксибензойная кислота.

Индивидуальные задания

25. Для соединений А, Б, В, приведенных в табл. 7.1, определите характер заместителей, используя электронные смещения (+I, -I, +M, -M эффекты):

а) электронодонорный (ЭД) или электроноакцепторный (ЭА);

б) *орто*-, *пара*- или *мета*-ориентант;

в) активирующий или дезактивирующий бензольное кольцо в реакциях электрофильного замещения (увеличивающий или снижающий скорость S_E -реакций).

Для соединения В укажите, какая имеет место ориентация заместителей (согласованная или несогласованная). Приведите уравнения реакций (если они возможны) соединений А, Б, В с реагентом Г, назовите продукты реакции; приведите механизм реакции соединения А с реагентом Г, поясните роль катализатора.

Таблица 7.1

Вариант	Соединение			Реагент
	А	Б	В	Г
25.1	пропилбензол	этилфенилкетон	4-бромбензойная кислота	$\text{Br}_2/\text{FeBr}_3$
25.2	этоксibenзол	нитробензол	<i>n</i> -изопропилтолуол	$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$
25.3	<i>трет</i> -бутилбензол	бензойная кислота	<i>о</i> -хлортолуол	$\text{CH}_3\text{Cl}/\text{AlCl}_3$
25.4	бензолсульфоновая кислота	метоксибензол	3-бромбензальдегид	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_3$
25.5	бензотрибромид	толуол	2-гидроксибензальдегид	$\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$
25.6	<i>втор</i> -бутилбензол	бензальдегид	4-гидроксибензолсульфовая кислота	$\text{Br}_2/\text{FeBr}_3$
25.7	бензотрихлорид	этилбензол	<i>м</i> -метокситолуол	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}/\text{AlCl}_3$
25.8	нитробензол	этоксibenзол	4-хлорбензотрихлорид	$\text{Br}_2/\text{FeBr}_3$
25.9	фенол	метилфенил-	<i>n</i> -метил- <i>втор</i> -	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3/$

		кетон	бутилбензол	H ₃ PO ₄
25.10	метокси-бензол	бромбензол	3-нитро-этилбензол	HNO ₃ /H ₂ SO ₄
25.11	толуол	бензолсульфоновая кислота	2-нитрофенол	Br ₂ /FeBr ₃
25.12	метилбензол	нитробензол	<i>n</i> -толуолсульфоновая кислота	HNO ₃ /H ₂ SO ₄
25.13	этилбензол	бензойная кислота	3-метокси-бензальдегид	H ₂ SO ₄ /SO ₃
25.14	бензотри-хлорид	метокси-бензол	<i>m</i> -метил- <i>трет</i> -бутилбензол	CH ₃ COCl/AlCl ₃

Окончание табл. 7.1

Вариант	Соединение		Реагент	
	А	Б	В	Г
25.15	изопропил-бензол	бензотри-бромид	2-этоксibenзолсульфоная кислота	CH ₂ =CH-CH ₃ /H ₃ PO ₄
25.16	хлорбензол	пропил-бензол	3-этоксibenзойная кислота	Br ₂ /FeBr ₃
25.17	бензойная кислота	бутилбензол	<i>m</i> -нитробром-бензол	HNO ₃ /H ₂ SO ₄
25.18	этоксibenзол	метилфенил-кетон	4-метилбензотрибромид	H ₂ SO ₄ /SO ₃
25.19	бензальдегид	фенол	1,3-диметилбензол	Br ₂ /FeBr ₃
25.20	этилфенил-кетон	этоксibenзол	<i>m</i> -этилбензойная кислота	CH ₃ CH ₂ Cl/AlCl ₃
25.21	бензотри-бромид	фенол	1,3-диметоксибензол	H ₂ SO ₄ /SO ₃
25.22	<i>трет</i> -бутил-бензол	бромбензол	3-нитро-этилбензол	HNO ₃ /H ₂ SO ₄
25.23	толуол	бензальдегид	<i>n</i> -нитрофенол	Br ₂ /FeBr ₃
25.24	фенол	бензотри-хлорид	<i>n</i> -метил- <i>втор</i> -бутилбензол	CH ₂ =CH ₂ /H ₃ PO ₄
25.25	бензойная кислота	<i>трет</i> -бутил-бензол	2-гидрокси-бензолсульфоновая кислота	HNO ₃ /H ₂ SO ₄

25.26	бензолсульфо- новая кислота	метокси- бензол	4-этилбенз- альдегид	H ₂ SO ₄ /SO ₃
25.27	хлорбензол	фенол	2-метилбенз- альдегид	CH ₃ CH ₂ Cl/AlCl ₃
25.28	метилфенил- кетон	<i>втор</i> -бутил- бензол	<i>м</i> -нитрофенол	Br ₂ /FeBr ₃
25.29	этилбензол	нитробензол	3-гидрокси- бензойная кислота	HNO ₃ /H ₂ SO ₄
25.30	этоксибензол	бензальдегид	<i>м</i> -хлортолуол	CH ₃ CH ₂ CH ₂ Cl/ AlCl ₃

26. Заполните цепочки превращений (табл. 7.2), назовите вещества, образующиеся на каждой стадии. В случае образования смеси изомеров для последующих превращений используйте соединение, образующееся в большем количестве (дайте пояснения, почему образуется преимущественно это соединение).

Таблица 7.2

Вариант	Схемы превращений
26.1	этилбензол $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3}$ А $\xrightarrow[h\nu]{\text{Br}_2}$ Б $\xrightarrow[\text{спирт}]{\text{KOH}}$ В $\xrightarrow[\text{Na}_2\text{CO}_3]{\text{KMnO}_4}$ Г
26.2	бензол $\xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{CH}_3\text{Cl}}$ А $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4}$ Б $\xrightarrow[t]{\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}}$ В $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KNO}_3}$ Г
26.3	хлорбензол $\xrightarrow{\text{H-C}_3\text{H}_7\text{Cl, Na}}$ А $\xrightarrow[t]{\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}}$ Б $\xrightarrow[\text{FeBr}_3]{\text{Br}_2}$ В $\xrightarrow[h\nu]{\text{Br}_2}$ Г
26.4	бензол $\xrightarrow[\text{H}^+]{\text{пропен}}$ А $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3}$ Б $\xrightarrow[h\nu]{\text{Cl}_2}$ В $\xrightarrow[\text{спирт}]{\text{KOH}}$ Г
26.5	ацетилен $\xrightarrow[600^\circ\text{C}]{\text{C}}$ А $\xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}}$ Б $\xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{CH}_3\text{COCl}}$ В $\xrightarrow[\text{FeBr}_3]{\text{Br}_2}$ Г
26.6	этилбензол $\xrightarrow[\text{FeCl}_3]{\text{Cl}_2}$ А $\xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl, Na}}$ Б $\xrightarrow[h\nu]{\text{Br}_2}$ В $\xrightarrow[\text{спирт}]{\text{KOH}}$ Г
26.7	толуол $\xrightarrow[\text{FeBr}_3]{\text{Br}_2}$ А $\xrightarrow[\text{Na}]{\text{CH}_3\text{Br}}$ Б $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4}$ В $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3}$ Г

26.8	бензол $\xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}}$ А $\xrightarrow[h\nu]{2\text{Cl}_2}$ Б $\xrightarrow[\text{спирт}]{\text{KOH}}$ В $\xrightarrow[\text{HgSO}_4]{\text{H}_2\text{O}}$ Г
26.9	толуол $\xrightarrow[\text{FeBr}_3]{\text{Br}_2}$ А $\xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br, Na}}$ Б $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4}$ В $\xrightarrow[t]{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ конц}}$ Г
26.10	этилбензол $\xrightarrow[h\nu]{2\text{Br}_2}$ А $\xrightarrow[\text{спирт}]{\text{KOH}}$ Б $\xrightarrow[\text{HgSO}_4]{\text{H}_2\text{O}}$ В $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3}$ Г
26.11	бензол $\xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{CH}_3\text{Cl}}$ А $\xrightarrow[h\nu]{3\text{Cl}_2}$ Б $\xrightarrow[t]{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ конц}}$ В $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3}$ Г
26.12	стирол $\xrightarrow[\text{Pt}]{\text{H}_2}$ А $\xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}}$ Б $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3}$ В $\xrightarrow[t]{\text{HNO}_3 \text{ разб}}$ Г

Продолжение табл. 7.2

Вариант	Схемы превращений
26.13	бензол $\xrightarrow[\text{FeCl}_3]{\text{Cl}_2}$ А $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{Cl, Na}}$ Б $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3}$ В $\xrightarrow[h\nu]{3\text{Cl}_2}$ Г
26.14	бензол $\xrightarrow[\text{AlCl}_3]{n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}}$ А $\xrightarrow[h\nu]{\text{Cl}_2}$ Б $\xrightarrow[\text{спирт}]{\text{KOH}}$ В $\xrightarrow[\text{Na}_2\text{CO}_3]{\text{KMnO}_4}$ Г
26.15	этилбензол $\xrightarrow[\text{FeBr}_3]{\text{Br}_2}$ А $\xrightarrow[h\nu]{\text{Br}_2}$ Б $\xrightarrow[\text{спирт}]{\text{KOH}}$ В $\xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{Br}_2}$ Г
26.16	бензол $\xrightarrow[\text{AlCl}_3]{n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}}$ А $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3}$ Б $\xrightarrow[h\nu]{\text{Cl}_2}$ В $\xrightarrow[\text{спирт}]{\text{KOH}}$ Г
26.17	бензол $\xrightarrow[\text{H}^+]{\text{пропен}}$ А $\xrightarrow[t]{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ конц}}$ Б $\xrightarrow[\text{FeBr}_3]{\text{Br}_2}$ В $\xrightarrow[h\nu]{\text{Br}_2}$ Г
26.18	бромбензол $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{Br, Na}}$ А $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4}$ Б $\xrightarrow[\text{FeCl}_3]{\text{Cl}_2}$ В $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KNO}_3}$ Г
26.19	этоксibenзол $\xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}}$ А $\xrightarrow[h\nu]{\text{Br}_2}$ Б $\xrightarrow[\text{спирт}]{\text{KOH}}$ В $\xrightarrow[\text{H}^+]{\text{H}_2\text{O}}$ Г
26.20	бензол $\xrightarrow[\text{H}^+]{\text{C}_2\text{H}_4}$ А $\xrightarrow[\text{FeBr}_3]{\text{Br}_2}$ Б $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3}$ В $\xrightarrow[t]{\text{HNO}_3 \text{ разб}}$ Г
26.21	бромбензол $\xrightarrow[\text{Na}]{\text{CH}_3\text{Br}}$ А $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3}$ Б $\xrightarrow[\text{FeBr}_3]{\text{Br}_2}$ В $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4}$ Г

26.22	$\text{трет-бутилбензол} \xrightarrow[\text{FeBr}_3]{\text{Br}_2} \text{А} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{Br}, \text{Na}} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3} \text{Г}$
26.23	$\text{анизол} \xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}} \text{А} \xrightarrow[h\nu]{\text{Br}_2} \text{Б} \xrightarrow[\text{спирт}]{\text{KOH}} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{Br}_2} \text{Г}$
26.24	$\text{бензол} \xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{CH}_3\text{Cl}} \text{А} \xrightarrow[\text{FeBr}_3]{\text{Br}_2} \text{Б} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{Br}, \text{Na}} \text{В} \xrightarrow[\text{Ni}, t]{3\text{H}_2} \text{Г}$
26.25	$\text{бензол} \xrightarrow[\text{FeBr}_3]{\text{Br}_2} \text{А} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{Br}, \text{Na}} \text{Б} \xrightarrow[t]{\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{Г}$
26.26	$\text{гептан} \xrightarrow[t]{\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3} \text{А} \xrightarrow[\text{FeBr}_3]{\text{Br}_2} \text{Б} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{Br}, \text{Na}} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{Г}$

Окончание табл. 7.2

Вариант	Схемы превращений
26.27	$\text{толуол} \xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{пропен}} \text{А} \xrightarrow[h\nu]{\text{Br}_2} \text{Б} \xrightarrow[\text{спирт}]{\text{KOH}} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}_2]{\text{HBr}} \text{Г}$
26.28	$\text{бензол} \xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{C}_2\text{H}_4} \text{А} \xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{CH}_3\text{COCl}} \text{Б} \xrightarrow[t]{\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{Г}$
26.29	$\text{анизол} \xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{пропен}} \text{А} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3} \text{Б} \xrightarrow[h\nu]{\text{Br}_2} \text{В} \xrightarrow[\text{спирт}]{\text{KOH}} \text{Г}$
26.30	$\text{бензол} \xrightarrow[\text{AlBr}_3]{\text{CH}_3\text{Br}} \text{А} \xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{трет-бутилхлорид}} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3} \text{В} \xrightarrow[h\nu]{3\text{Cl}_2} \text{Г}$

27. Осуществите синтез соединения **Б**, используя в качестве исходного вещество **А** (табл. 7.3).

Таблица 7.3

Вариант	Исходное соединение А	Целевой продукт Б
27.1	бензол	<i>m</i> -хлорбензотрихлорид
27.2	бензол	3-нитро-4-хлорбензойная кислота
27.3	бензол	<i>n</i> -сульфобензотрихлорид
27.4	этилбензол	4-сульфо-2-хлорбензойная кислота
27.5	бензол	<i>n</i> -нитробензилхлорид

27.6	бензол	4-нитрофенилэтандиол-1,2
27.7	стирол	<i>m</i> -нитробензойная кислота
27.8	хлорбензол	<i>n</i> -нитробензилхлорид
27.9	бромбензол	<i>m</i> -хлорбензойная кислота
27.10	бензол	3-бром-4-изопропилбензолсульфоновая кислота
27.11	бензол	<i>n</i> -нитростирол
27.12	бензол	1,2-дихлор-2-(4-хлорфенил)пропан
27.13	бензол	диметил(<i>n</i> -нитрофенил)карбинол
27.14	бензол	1-(4-нитрофенил)пропен
27.15	бензол	3-бром-5-нитробензойная кислота
27.16	бензол	изомерные бромбензойные кислоты

Окончание табл. 7.3

Вариант	Исходное соединение А	Целевой продукт Б
27.17	хлорбензол	<i>n</i> -бромбензилбромид
27.18	хлорбензол	терефталевая кислота (1,4-бензолдикарбоновая кислота)
27.19	бензол	<i>n</i> -нитрофенилнитрометан
27.20	бензол	<i>несим</i> -метилфенилэтилен
27.21	бензол	1,2-дибром-1-(4-нитрофенил)этан
27.22	бензол	<i>n</i> -бромфенилацетилен
27.23	бензол	1-нитро-1-(<i>n</i> -нитрофенил)этан
27.24	бензол	<i>n</i> -нитростирол
27.25	бензол	<i>n</i> -нитробензиловый спирт
27.26	бензол	3-бром-5-нитроацетофенон
27.27	бензол	<i>o</i> -бром- <i>n</i> -пропилбензол
27.28	бензол	2,4-динитробензойная кислота
27.29	стирол	1-нитро-1-(3-нитрофенил)этан
27.30	бромбензол	2-бром-4-сульфобензойная кислота

8. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Основные термины и понятия

Галогенопроизводные углеводородов – производные углеводородов, у которых один или несколько атомов водорода замещены на галогены.

Вицинальные атомы или группы (виц-) – такие атомы или группы атомов, которые связаны с соседними атомами углерода.

Геминальные атомы или группы (гем-) – такие атомы или группы атомов, которые связаны с одним и тем же атомом углерода.

Реакция алкилирования – введение в молекулу органического соединения вместо атома водорода либо металла алкильного остатка.

Мономолекулярное нуклеофильное замещение (S_N1) у насыщенного атома углерода – реакция нуклеофильного замещения у sp^3 -гибридизованного атома углерода, протекающая в две стадии: 1-я – ионизация субстрата с отщеплением уходящей группы и образованием карбокатиона (лимитирующая стадия), 2-я – взаимодействие карбокатиона с нуклеофилом.

Нуклеофуг – уходящая группа в реакции нуклеофильного замещения.

Бимолекулярное нуклеофильное замещение (S_N2) у насыщенного атома углерода – реакция нуклеофильного замещения у sp^3 -гибридизованного атома углерода, протекающая как согласованный одностадийный процесс, в котором разрыв старой связи и образование новой происходит через пентакоординационное переходное состояние одновременно.

Протонный растворитель – растворитель, молекулы которого содержат атомы водорода, способные образовывать водородные связи. Например: спирты, карбоновые кислоты, вода, амины и др.

Апротонный растворитель – растворитель, молекулы которого не содержат атомы водорода, способные образовывать водородные связи. Например: углеводороды, эфиры, кетоны.

Дипольный апротонный растворитель – апротонный растворитель, обладающий высоким дипольным моментом. Например: диметилсульфоксид, диметилформамид, гексаметилфосфотриамид.

Амбидентный ион (нуклеофил) – нуклеофильный реагент (ион), содержащий два реакционных центра, способных предоставлять пары электронов для образования ковалентной связи с атомом углерода субстрата.

Правило Корнблума – в S_N1 -реакциях атакующим центром амбидентного нуклеофила преимущественно будет атом, на котором больше электронная плотность (более электроотрицательный атом), в S_N2 -реакциях – атом, имеющий большую поляризуемость (более нуклеофильный атом).

Обращение конфигурации – в ходе S_N2 -реакции у хирального центра оптически активного субстрата, содержащего один асимметрический атом углерода, образуется оптически активный продукт с конфигурацией, противоположной конфигурации исходного соединения.

Рацемизация – в ходе S_N1 -реакции у хирального центра оптически активного субстрата, содержащего один асимметрический атом углерода, образуется оптически неактивная эквимолярная смесь энантиомеров.

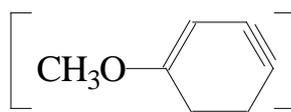
Сохранение конфигурации – сохранение конфигурации хирального центра в ходе S_N -реакции, которое наблюдается в том случае, если в реакции не участвует данный хиральный центр или не происходит обращения конфигурации у реакционного центра.

Мономолекулярное элиминирование (E1) – реакция элиминирования, которая протекает через скорость лимитирующую стадию образования карбокатиона, за которой следует отщепление протона с образованием кратной связи.

Бимолекулярное элиминирование (E2) – реакция элиминирования, в которой в переходном состоянии происходит согласованное отщепление уходящей группы и протона с образованием кратной связи.

Нуклеофильное замещение в неактивированных арилгалогенидах – замещение галогена в ароматическом кольце при атаке нуклеофилом, протекающее через стадии отщепления – присоединения с промежуточным образованием гипотетического арина.

Арины – чрезвычайно реакционноспособные ароматические соединения, содержащие тройную связь в цикле, образование которых как промежуточных соединений предполагается при нуклеофильном замещении в неактивированных арилгалогенидах. Например:

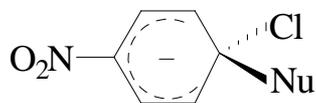


Дегидробензол – простейший представитель аринов, промежуточный продукт, образование которого предполагается из бензола при неактивированном замещении галогена нуклеофилом.

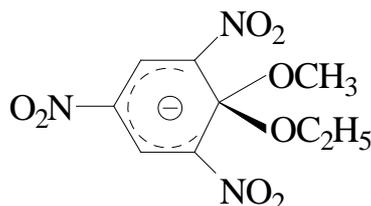


Нуклеофильное замещение в активированных арилгалогенидах (S_NAr) – замещение в ароматическом кольце, содержащем в *o*- либо *p*-положении к реакционному центру электроноакцепторные заместители, протекающее через стадии присоединения – отщепления с промежуточным образованием σ -аддукта (аниона).

Бензолониевый ион – анионный σ -аддукт, образующийся при нуклеофильном активированном замещении галогена. Например:

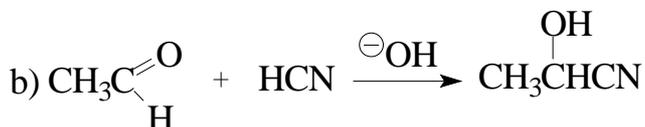
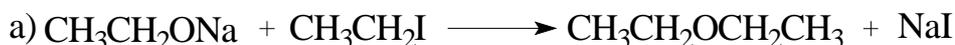


Комплекс Мейзенгеймера – анионный σ -аддукт, выделенный Мейзенгеймером в реакции 2,4,6-тринитроанизола с этилатом калия.



Тест для самоконтроля

1. Какие из приведенных ниже реакций являются реакциями алкилирования?





1) a, d; 2) c, d; 3) a, c; 4) a, b, c.

2. Расположите следующие соединения в ряд по возрастанию реакционной способности в реакциях нуклеофильного замещения:

- A) 2-бром-3-метилпентан;
- B) 3-метил-2-хлорпентан;
- C) 3-метил-2-фторпентан;
- D) 2-иод-3-метилпентан.

- 1) C < D < B < A;
- 2) C < B < A < D;
- 3) A < B < D < C;
- 4) D < A < B < C.

3. Расположите в ряд по возрастанию скорости щелочного гидролиза (S_N2 -механизм) следующие соединения:

- A) метилбромид;
- B) 1-бром-3-метилбутан;
- C) 2-бром-2-метилбутан;
- D) 2-бром-3-метилбутан.

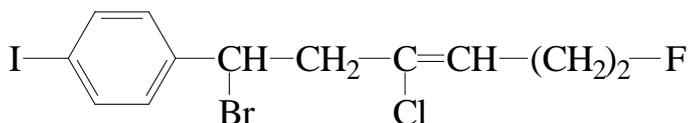
- 1) C < D < B < A;
- 2) B < A < D < C;
- 3) A < B < D < C;
- 4) A < B < C < D.

4. Расположите в ряд по возрастанию скорости щелочного гидролиза (S_N1 -механизм) следующие соединения:

- A) 3-хлорбут-2-ен;
- B) 3-метил-2-хлорбутан;
- C) 3-метил-1-хлорбутан;
- D) 2-метил-2-хлорбутан.

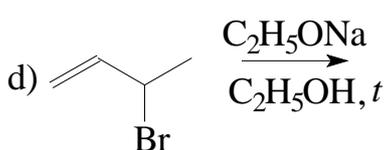
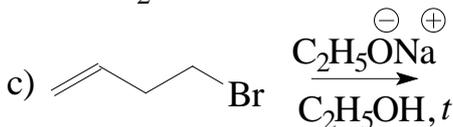
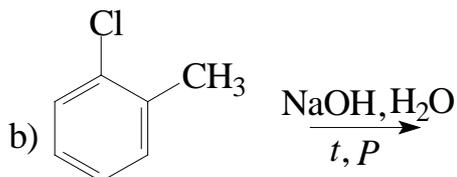
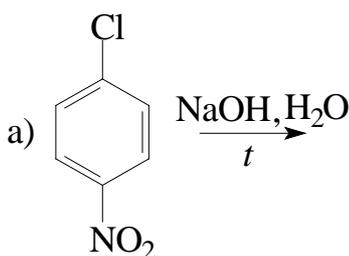
- 1) C < B < D < A;
- 2) B < A < D < C;
- 3) A < D < B < C;
- 4) A < B < C < D.

5. Какой из атомов галогена в приведенном соединении обладает повышенной подвижностью и замещается на гидроксильную группу при действии водного раствора соды?



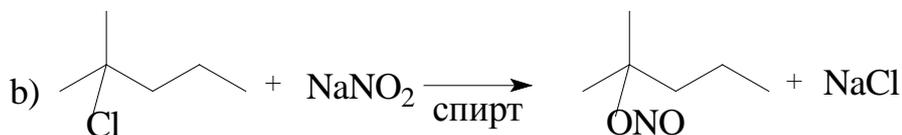
1) I; 2) Cl; 3) Br; 4) F.

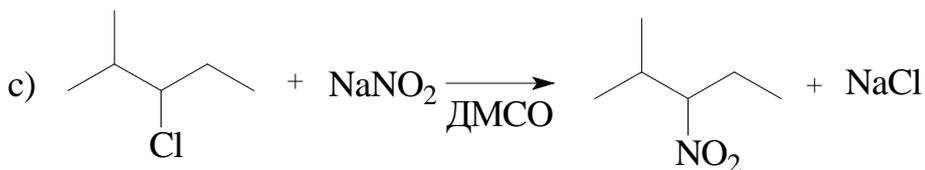
6. Какие из приведенных реакций нуклеофильного замещения приводят к образованию двух органических продуктов?



1) a, d; 2) c, d; 3) a, b, d; 4) b, d.

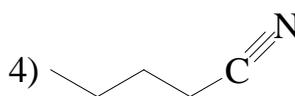
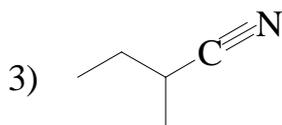
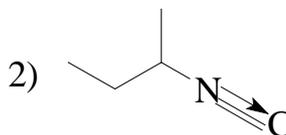
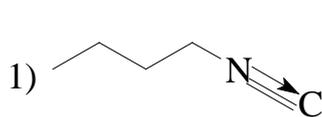
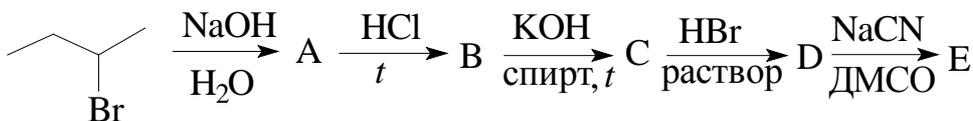
7. Выберите ответ, в котором в правильной последовательности перечислены реакции: нуклеофильного замещения, приводящая к обращению конфигурации, рацемизации, сохранению конфигурации, и реакция, обсуждение стереохимического результата которой является беспредметным:



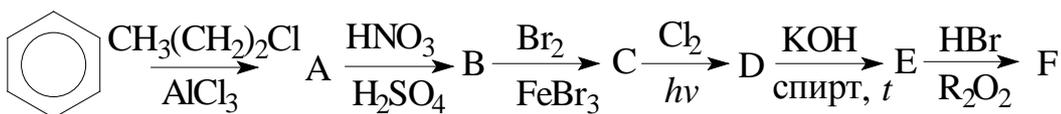


1) d, c, a, b; 2) c, d, a, b; 3) a, b, c, d; 4) c, b, d, a.

8. Укажите основной продукт, образующийся в результате следующих превращений:



9. Укажите основной продукт, образующийся в результате следующих превращений:



- 1) 1-бром-2-(2-бром-4-нитрофенил)пропан;
- 2) 1-бром-2-(3-бром-4-нитрофенил)пропан;
- 3) 2-бром-2-(2-бром-4-нитрофенил)пропан;
- 4) 2-бром-1-(2-бром-4-нитрофенил)пропан.

10. Какое из приведенных ниже веществ отвечает описанию:

- а) обладает оптической активностью;
- б) взаимодействует со спиртовым раствором нитрата серебра с образованием осадка желтоватого цвета;

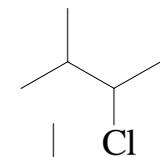
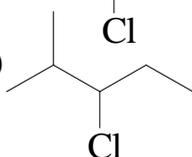
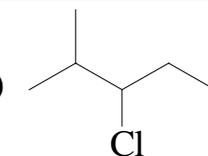
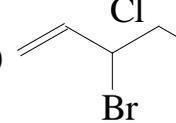
в) при окислении перманганатом калия в кислой среде превращается в соединение с согласованной ориентацией заместителей в S_E -реакциях?

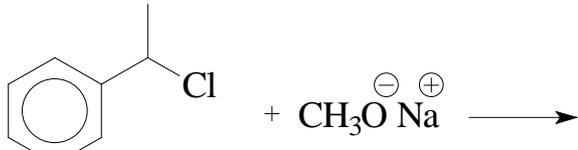
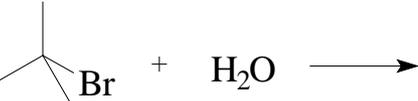
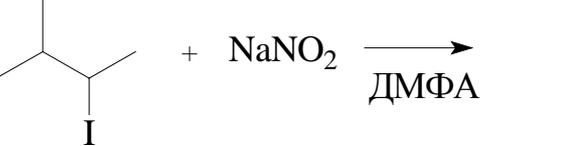
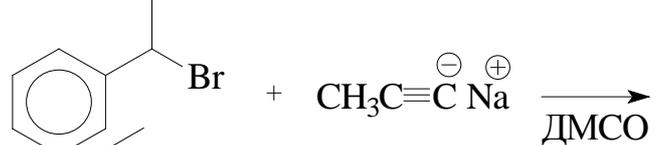
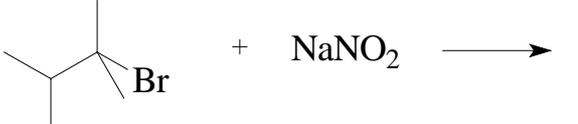
- 1) 1-(4-бромфенил)-1-хлорэтан;
- 2) 1-бром-1-(3-хлорфенил)этан;
- 3) 1-бром-1-(4-хлорфенил)этан;
- 4) 1-бром-2-(4-хлорфенил)этан.

Индивидуальные задания

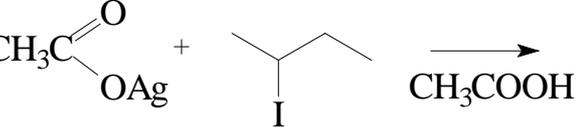
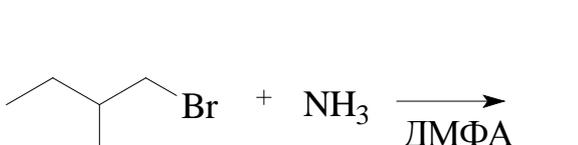
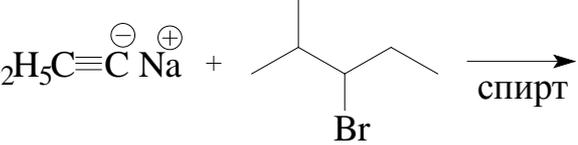
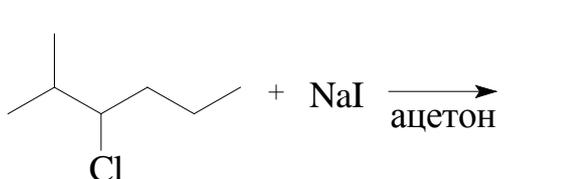
28. Напишите схемы превращений, приведенные в табл. 8.1. Назовите исходные вещества и продукты реакций. Приведите наиболее вероятные механизмы нуклеофильного замещения (S_N1 или S_N2) этих реакций, рассмотрите стереохимический результат. Укажите, для какой из реакций в большей степени будет характерна конкурирующая реакция элиминирования, дайте объяснение.

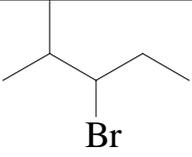
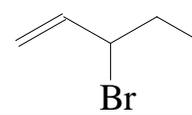
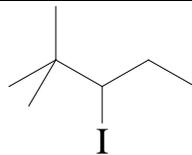
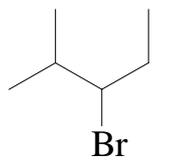
Таблица 8.1

Вариант	Схемы превращений
28.1	<p>a)  + $C_2H_5O^- Na^+$ $\xrightarrow{\hspace{1cm}}$ C_2H_5OH</p> <p>b)  + $NaNO_2$ $\xrightarrow{\text{ДМСО}}$</p>
28.2	<p>a)  + NaI $\xrightarrow{\text{ацетон}}$</p> <p>b)  + NH_3 $\xrightarrow{\hspace{1cm}}$</p>

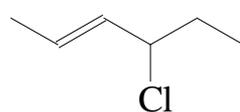
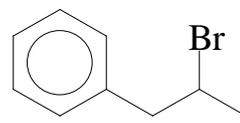
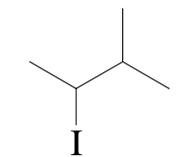
28.3	<p>a)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+ \longrightarrow$</p> <p>b)  $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OK} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{I})\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{эфир}}$</p>
28.4	<p>a)  $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{Br} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$</p> <p>b)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{I})\text{CH}_3 + \text{NaNO}_2 \xrightarrow{\text{ДМФА}}$</p>
28.5	<p>a)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}^-\text{Na}^+ \xrightarrow{\text{ДМСО}}$</p> <p>b)  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} + \text{NaNO}_2 \longrightarrow$</p>

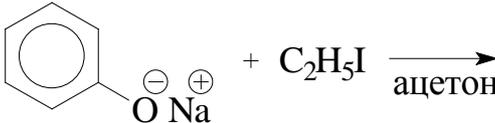
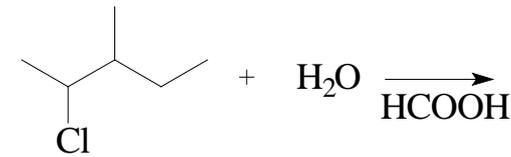
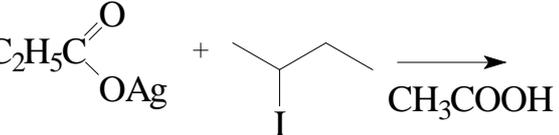
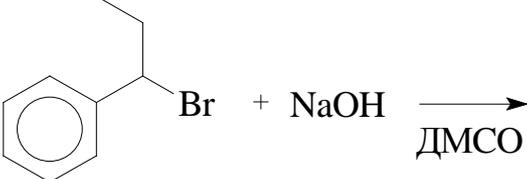
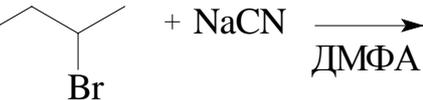
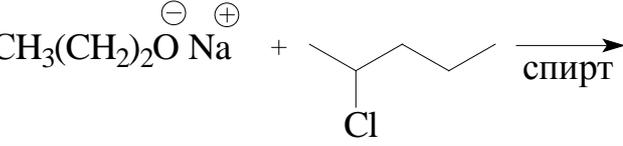
Продолжение табл. 8.1

Вариант	Схемы превращений
28.6	<p>a)  $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OAg} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{I})\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COOH}}$</p> <p>b)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_3 + \text{NH}_3 \xrightarrow{\text{ДМФА}}$</p>
28.7	<p>a)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}^-\text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} \xrightarrow{\text{спирт}}$</p> <p>b)  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{NaI} \xrightarrow{\text{ацетон}}$</p>

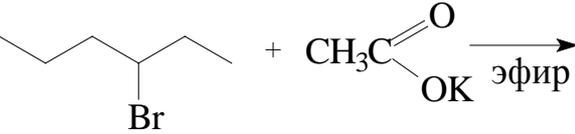
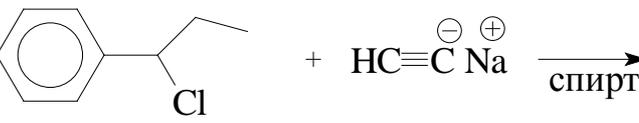
28.8	a)  + KCN $\xrightarrow{\text{DMCO}}$ b)  + NaOH $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$
28.9	a) $\text{NH}_3 + (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{Br})\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{DMФА}}$ b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{Cl})\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$
28.10	a)  + NaNO ₂ $\xrightarrow{\text{DMCO}}$ b)  + $\text{HC}\equiv\text{C}^{\ominus}\text{Na}^{\oplus}$ $\xrightarrow{\text{спирт}}$

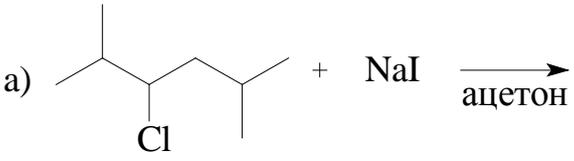
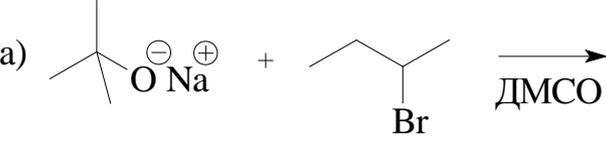
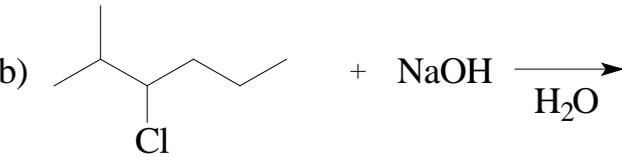
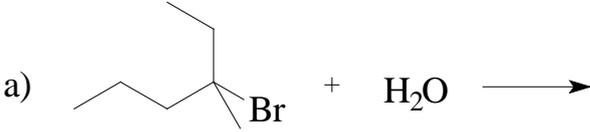
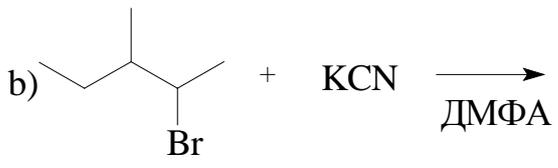
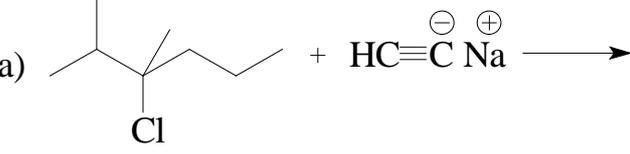
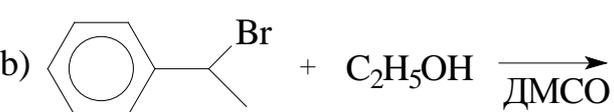
Продолжение табл. 8.1

Вариант	Схемы превращений
28.11	a)  + CH ₃ OH \longrightarrow b) $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}\equiv\text{C}^{\ominus}\text{Na}^{\oplus} + \text{img alt='Skeletal structure of 2-bromo-3-methylpentane' data-bbox='510 610 600 660'}$ $\xrightarrow{\text{DMCO}}$
28.12	a)  + NaNO ₂ $\xrightarrow{\text{DMФА}}$ b)  + NH ₃ $\xrightarrow{\text{спирт}}$

28.13	<p>a) </p> <p>b) </p>
28.14	<p>a) </p> <p>b) </p>
28.15	<p>a) </p> <p>b) </p>

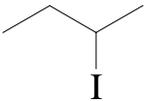
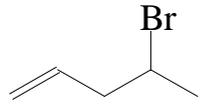
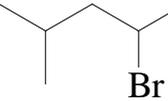
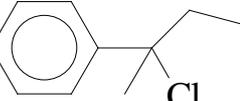
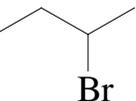
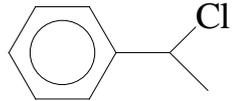
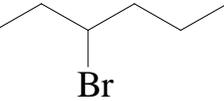
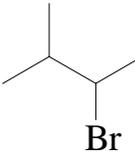
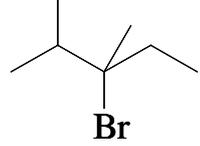
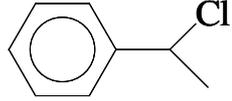
Продолжение табл. 8.1

Вариант	Схемы превращений
28.16	<p>a) </p> <p>b) </p>

28.17	<p>a) </p> <p>b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_3 + \text{NH}_3 \longrightarrow$</p>
28.18	<p>a) </p> <p>b) </p>
28.19	<p>a) </p> <p>b) </p>
28.20	<p>a) </p> <p>b) </p>

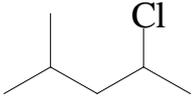
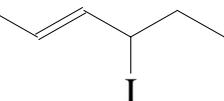
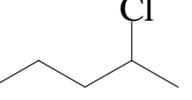
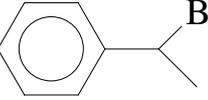
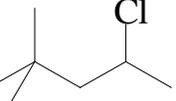
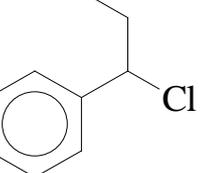
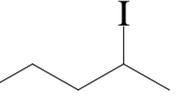
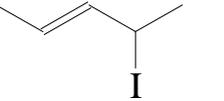
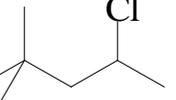
Продолжение табл. 8.1

Вариант	Схемы превращений
---------	-------------------

28.21	a)  + $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\ominus \text{Na}^\oplus \xrightarrow{\text{спирт}}$ b)  + $\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{ДМФА}}$
28.22	a)  + $\text{NaI} \xrightarrow{\text{ацетон}}$ b)  + $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow$
28.23	a)  + $\text{NaOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ b)  + $\text{NaCN} \xrightarrow{\text{ДМСО}}$
28.24	a)  + $\text{KI} \xrightarrow{\text{ДМСО}}$ b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{OAg}$ +  $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{COOH}}$
28.25	a)  + $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow$ b)  + $\text{NaNO}_2 \xrightarrow{\text{ДМСО}}$

Окончание табл. 8.1

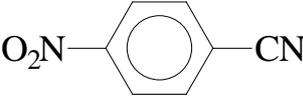
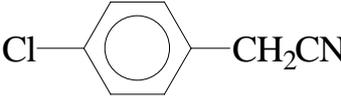
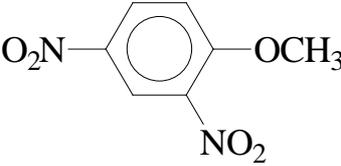
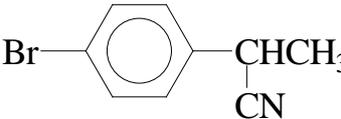
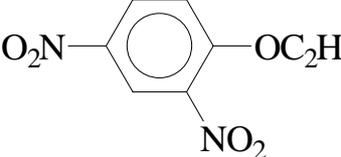
Вариант	Схемы превращений
---------	-------------------

28.26	a)  + NaI $\xrightarrow{\text{ДМСО}}$ b)  + C ₂ H ₅ OH \longrightarrow
28.27	a)  + KCN $\xrightarrow{\text{ДМФА}}$ b)  + CH ₃ OH \longrightarrow
28.28	a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^{\ominus}\text{Na}^{\oplus} \xrightarrow{\text{спирт}}$ b)  + NaCN $\xrightarrow{\text{ДМСО}}$
28.29	a)  + $\text{CH}_3\text{O}^{\ominus}\text{Na}^{\oplus} \xrightarrow{\text{спирт}}$ b)  + NH ₃ $\xrightarrow{\text{ДМФА}}$
28.30	a)  + H ₂ O \longrightarrow b)  + NaI $\xrightarrow{\text{ацетон}}$

29. Осуществите синтез соединения **Б**, используя в качестве исходного вещества **А** (табл. 8.2).

Таблица 8.2

Вариант	Исходное	Синтезируемое вещество Б
---------	----------	---------------------------------

	соединение А	
29.1	хлорбензол	2,4-динитрофенол
29.2	бензол	2-бром-4-нитробензойная кислота
29.3	бензол	нитрил 4-нитробензойной кислоты 
29.4	бензол	нитрил <i>n</i> -хлорфенилуксусной кислоты 
29.5	толуол	2-бром-4-нитробензиловый спирт
29.6	бромбензол	2,4-динитроанизол 
29.7	бензол	1-бром-1-(2-бром-4-нитрофенил)этан
29.8	пропилбензол	3-фенилпроп-2-ен-1-ол
29.9	хлорбензол	2-бром-4-нитроанилин
29.10	этилбензол	1-нитро-2-фенилэтан
29.11	изопропилбензол	2-(2-бром-4-сульфофенил)пропан-2-ол
29.12	хлорбензол	метил- <i>n</i> -бромфенилацетилен
29.13	бензол	<i>n</i> -бромбензиламин
29.14	хлорбензол	2-бром-4-нитрофенол
29.15	бромбензол	2,4-динитроанилин
29.16	бензол	нитрил метил- <i>n</i> -бромфенилуксусной кислоты 
29.17	пропилбензол	1-метокси-3-фенилпроп-2-ен
29.18	бензол	1-иод-2-фенилэтан
29.19	хлорбензол	2,4-динитрофенетол 

Окончание табл. 8.2

Вариант	Исходное соединение А	Синтезируемое вещество Б
29.20	бензол	1-нитро-1-(4-хлорфенил)этан
29.21	хлорбензол	1-(4-бромфенил)бут-1-ин
29.22	хлорбензол	2-бром-4-нитроанизол
29.23	бензол	2-иод-1-фенилпропан
29.24	этилбензол	1-бром-2-(4-бромфенил)этан
29.25	пропилбензол	1-(2-бром-4-нитрофенил)проп-1-ен
29.26	хлорбензол	1-(4-бромфенил)бутан-1-ол
29.27	бензол	2-(4-бромфенил)проп-1-ен
29.28	хлорбензол	2-бром-4-нитроэтоксibenзол
29.29	пропилбензол	1-(2-бром-4-нитрофенил)пропан-1-ол
29.30	бензол	2-(4-бромфенил)бут-2-ен

30. Установите строение соединения А по свойствам, описанным в задачах 30.1–30.30 (табл. 8.3). Приведите ход рассуждений в виде таблицы «факт – вывод» и напишите все уравнения реакций, упомянутые в задаче. Если соединение А существует в виде пространственных изомеров, нарисуйте их формулы и назовите с использованием соответствующих (*R*, *S*-, *Z*, *E*- или *цис*-, *транс*-) номенклатур.

Таблица 8.3

Вариант	Молекулярная формула соединения А	Описание свойств соединения А
30.1	$C_7H_6Cl_2$	а) при действии водного раствора соды превращается в соединение C_7H_7ClO ; б) окисление соединения C_7H_7ClO дает продукт с согласованной ориентацией заместителей в S_E -реакциях
30.2	$C_5H_{11}Br$	а) может существовать в виде смеси энантиомеров б) при обработке спиртовым раствором КОН образует соединение, дающее при озонлизе смесь уксусного альдегида и ацетона

Продолжение табл. 8.3

Вариант	Молекулярная формула соединения А	Описание свойств соединения А
30.3	$C_9H_{10}IBr$	а) может обладать оптической активностью; б) при действии спиртового раствора нитрата серебра дает осадок желтого цвета; в) при окислении превращается в галогенозамещенную кислоту с согласованной ориентацией заместителей в S_E -реакциях
30.4	C_4H_9Br	а) при гидролизе образует первичный спирт; б) при дегидробромировании и последующей гидратации образует третичный спирт
30.5	C_8H_8BrCl	а) может существовать в виде смеси энантиомеров; б) при действии спиртового раствора нитрата серебра дает осадок желтоватого цвета; в) при окислении превращается в галогенозамещенную кислоту с несогласованной ориентацией заместителей в S_E -реакциях
30.6	$C_6H_{13}Cl$	а) может существовать в виде смеси энантиомеров; б) при обработке спиртовым раствором КОН образует соединение, существующее в виде <i>цис</i> - и <i>транс</i> -изомеров; в) последнее при озонолизе дает один продукт
30.7	C_8H_8BrCl	а) может существовать в виде смеси энантиомеров; б) при действии спиртового раствора нитрата серебра дает осадок белого цвета, темнеющий на свету; в) при окислении превращается в галогенозамещенную кислоту с согласованной ориентацией заместителей в S_E -реакциях

30.8	$C_6H_{13}Br$	а) может обладать оптической активностью; б) при обработке спиртовым раствором КОН образует соединение, не способное существовать в виде <i>цис</i> - и <i>транс</i> -изомеров
------	---------------	---

Продолжение табл. 8.3

Вариант	Молекулярная формула соединения А	Описание свойств соединения А
30.9	$C_6H_3BrClNO_2$	а) может быть получено в результате нитрования 4-бромхлорбензола; б) при кипячении с раствором щелочи превращается в соединение $C_6H_4ClNO_3$
30.10	C_5H_9Cl	а) может быть получено при высокотемпературном хлорировании ($>450^\circ C$) пент-1-ена; б) легко гидролизуется при действии водного раствора щелочи с образованием двух изомерных соединений состава $C_5H_{10}O$
30.11	$C_{10}H_{13}Cl$	а) может обладать оптической активностью; б) при нагревании со щелочью под давлением образует два изомера состава $C_{10}H_{14}O$; в) при окислении превращается в соединение с согласованной ориентацией заместителей в S_E -реакциях, дающего один изомер при нитровании в ядро
30.12	$C_6H_{13}Br$	а) при гидролизе образует третичный спирт; б) при обработке спиртовым раствором КОН образует соединение, дающее при озонлизе один продукт
30.13	C_7H_7Cl	а) при хлорировании на свету превращается в соединение $C_7H_4Cl_4$ с согласованной ориентацией заместителей в S_E -ре-акциях; б) последнее образует один изомер при нитровании в ядро
30.14	$C_4H_6Br_2$	а) существует в виде смеси энантиомеров;

		б) при кипячении с водой превращается в соединение C_4H_7BrO ; в) при обработке цинком в спирте образует бута-1,3-диен
--	--	---

Продолжение табл. 8.3

Вариант	Молекулярная формула соединения А	Описание свойств соединения А
30.15	$C_9H_{10}BrCl$	а) существует в виде смеси энантиомеров; б) при взаимодействии с водой превращается в соединение $C_9H_{11}BrO$; в) последнее при окислении образует бромзамещенную бензолдикарбоновую кислоту с согласованной ориентацией заместителей в S_E -реакциях, которое при нитровании в ядро дает один изомер
30.16	C_4H_7Cl	а) не обладает оптической активностью; б) обесцвечивает бромную воду; в) при гидролизе образует одно вещество состава C_4H_8O ; г) при гидрировании превращается в бутан
30.17	$C_6H_3ClNO_2$	а) может быть получено при нитровании 4-иодхлорбензола; б) при кипячении с раствором щелочи превращается в соединение $C_6H_4ClNO_3$
30.18	$C_6H_{11}Hal$	а) обладает оптической активностью; б) легко гидролизуется водой по S_N1 -механизму с образованием двух продуктов; в) при действии спиртового раствора нитрата серебра дает осадок белого цвета, темнеющий на свету
30.19	C_8H_8BrCl	а) может быть получено при бромировании на свету соединения C_8H_9Cl в виде рацемической смеси; б) легко гидролизуется водой; в) при окислении образует галогенозамещенную кислоту с несогласованной ориентацией заместителей в S_E -реакциях.
30.20	C_5H_9Hal	а) обладает оптической активностью; б) подвергается щелочному гидролизу

		преимущественно по S_N2 -механизму с образованием одного продукта; в) при действии спиртового раствора нитрата серебра дает осадок желтого цвета
--	--	---

Продолжение табл. 8.3

Вариант	Молекулярная формула соединения А	Описание свойств соединения А
30.21	C_8H_9Br	а) при нагревании со щелочью под давлением образует два изомера состава $C_8H_{10}O$; б) при окислении превращается в галогенозамещенную кислоту с согласованной ориентацией заместителей в S_E -реакциях, дающую один изомер при нитровании в ядро
30.22	$C_7H_{15}Cl$	а) не может существовать в виде энантиомеров; б) при гидролизе образует вторичный спирт; в) при дегидробромировании и последующем гидробромировании дает третичное бромопроизводное
30.23	$C_{10}H_{13}Br$	а) может быть получено в результате бромирования на свету оптически активного углеводорода $C_{10}H_{14}$; б) при нагревании со спиртовой щелочью образует два изомера состава $C_{10}H_{12}$; в) при окислении $KMnO_4/H_2SO_4$ всех упомянутых соединений образуется одна и та же ароматическая карбоновая кислота
30.24	Молекулярная формула не установлена	а) может существовать в виде смеси энантиомеров; б) может быть получено из углеводорода состава C_5H_{10} гидробромированием в присутствии перекиси водорода; в) при гидролизе образует первичный спирт
30.25	C_8H_7Br	а) обесцвечивает раствор брома; б) при гидробромировании превращается в

		соединение, представляющее собой энантиомерную смесь, которое далее легко под-вергается гидролизу; в) при окислении образует соединение с несогласованной ориентацией заместителей в S_E -реакциях
--	--	---

Окончание табл. 8.3

Вариант	Молекулярная формула соединения А	Описание свойств соединения А
30.26	C_4H_7Cl	а) существует в виде <i>цис</i> - и <i>транс</i> -изомеров; б) легко гидролизуется водой с образованием двух структурных изомеров состава C_4H_8O , один из которых существует в виде энантиомерной смеси, а второй – в виде <i>цис</i> - и <i>транс</i> -изомеров
30.27	C_9H_{10}	а) не существует в виде пространственных изомеров; б) при окислении $KMnO_4/H_2SO_4$ образует бензойную кислоту; в) при высокотемпературном хлорировании ($>450^\circ C$) дает соединение C_9H_9Cl , которое легко гидролизуется водой с образованием двух структурных изомеров состава $C_9H_{10}O$, каждый из которых существует в виде пространственных изомеров
30.28	C_3H_5Br	а) не вступает в реакции нуклеофильного замещения; б) при гидробромировании превращается в 2,2-дибромпропан
30.29	$C_9H_{11}Br$	а) может быть получено в виде рацемической смеси при бромировании на свету углеводорода C_9H_{12} ; б) при обработке спиртовым раствором KOH образует соединение, способное существовать в виде <i>цис</i> - и <i>транс</i> -изомеров
30.30	$C_5H_{11}Cl$	а) не существует в виде пространственных изомеров; б) при гидролизе образует вторичный спирт;

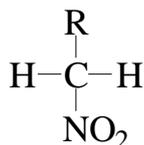
		в) при обработке спиртовым раствором КОН образует соединение, способное существовать в виде <i>цис</i> - и <i>транс</i> -изомеров
--	--	---

9. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ. АМИНЫ

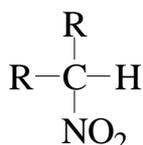
Основные термины и понятия

Нитросоединения – производные углеводородов, содержащие нитрогруппу NO_2 .

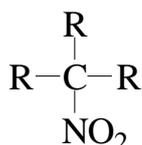
Нитросоединения:



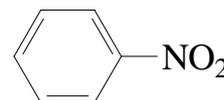
первичные



вторичные



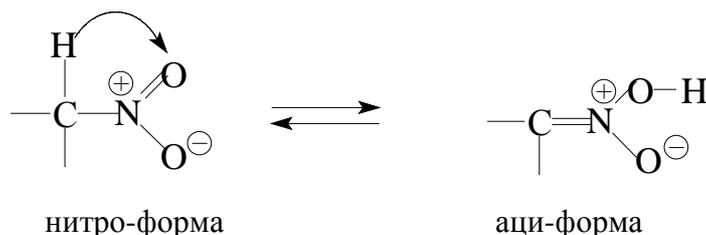
третичные



ароматические

Таутомерия – явление существования соединения в нескольких изомерных формах, находящихся в равновесии.

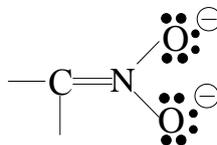
Нитро- и аци-нитро-таутомерия – подвижная изомерия, динамическое равновесие которой смещено в сторону термодинамически устойчивой нитроформы.



Нитро-форма – одна из таутомерных форм первичного или вторичного нитроалкана.

Аци-форма – одна из таутомерных форм первичного или вторичного нитроалкана, образующаяся при подкислении нитронат-иона.

Нитронат-ион – сопряженное основание аци-формы нитросоединения.



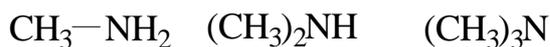
нитронат-ион

Реакция Зинина – реакция восстановления ароматических нитросоединений до аминов действием сульфида аммония.

Реакция Генри (Анри) – конденсация первичного или вторичного нитроалкана с альдегидом в присутствии щелочи, протекающая по типу альдольно-кетоновой конденсации.

Амины – производные аммиака, в которых один или несколько атомов водорода замещены на углеводородный остаток.

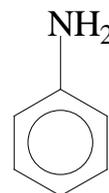
Алифатические амины:



первичный

вторичный

третичный



ароматический
амин

Четвертичные аммониевые соединения – аммониевые соли или основания, в которых атомы водорода замещены на углеводородные радикалы.



четвертичная
аммонийная
соль

(X – анион кислоты)



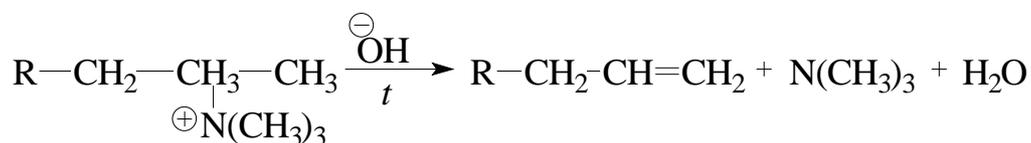
четвертичное
аммонийное
основание

Алкалоид – амин природного (растительного) происхождения. Алкалоиды являются основаниями и, как правило, обладают физиологической активностью.

Восстановительное аминирование – получение амина при гидрировании смеси карбонильного соединения и аммиака.

Реакция Габриэля – синтез первичных аминов, основанный на алкилировании фталимида и последующем гидролизе N-алкилфталимида.

Правило Гофмана – в реакциях элиминирования четвертичных аммониевых оснований преимущественно образуется менее замещенный алкен.



Перегруппировка Гофмана (гипогалогенитная реакция Гофмана) – реакция амида карбоновой кислоты со щелочным раствором галогена,

в результате которой получают первичный амин с уменьшением углеродной цепи в нем на один атом.

Енамины – соединения, содержащие кратную связь и аминогруппу, одним из путей образования которых может быть взаимодействие вторичных аминов и карбонильных соединений, сопровождающееся отщеплением воды. Аналоги енолов.

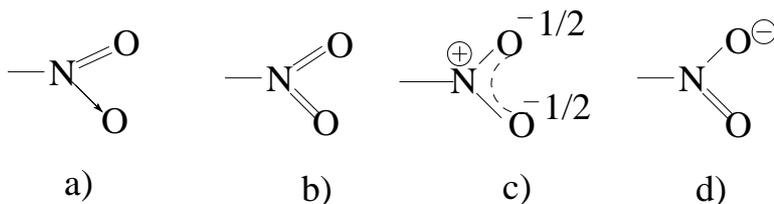
Имины – соединения, содержащие связь C=N, одним из путей образования которых может быть взаимодействие альдегидов и кетонов с аммиаком и первичными аминами.

Основания Шиффа – имины, образованные из ароматических аминов.

Элиминирование по Коупу – получение алкенов в результате пиролиза оксида третичного амина; протекает по циклическому согласованному механизму.

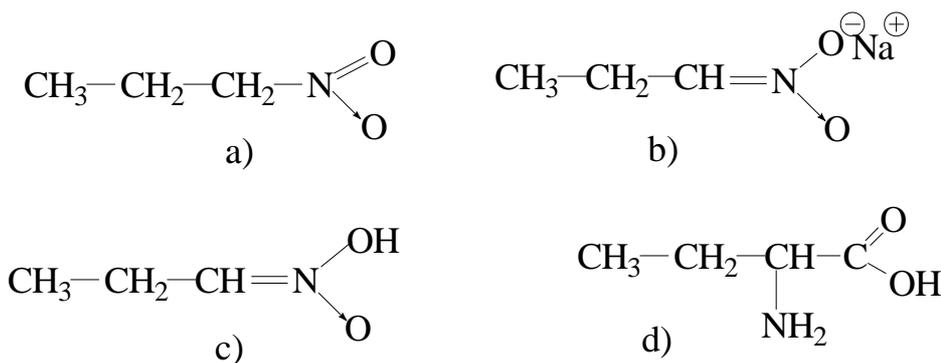
Тест для самоконтроля

1. Укажите формулы, верно отражающие строение нитрогруппы:



1) a, b; 2) a, b, c; 3) a, c; 4) a, d.

2. Таутомерами являются:



1) a, b; 2) a, c; 3) b, c; 4) a, d.

3. Нитросоединения, растворяющиеся в водном растворе щелочи:

a) 3-нитропентан;

- b) 2-нитро-2-фенилпропан;
 c) *n*-нитротолуол;
 d) 1-нитро-2-фенилпропан.

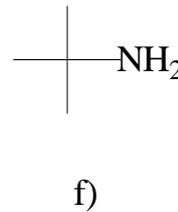
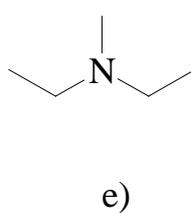
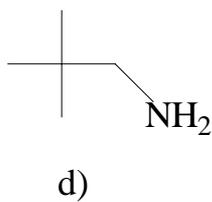
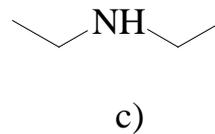
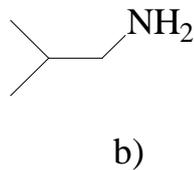
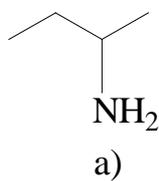
1) a, b; 2) b, c; 3) b, d; 4) a, d.

4. В щелочной среде нитробензол может быть восстановлен до:

- a) азоксибензола;
 b) нитрозобензола;
 c) гидразобензола;
 d) фенилгидроксиламина.

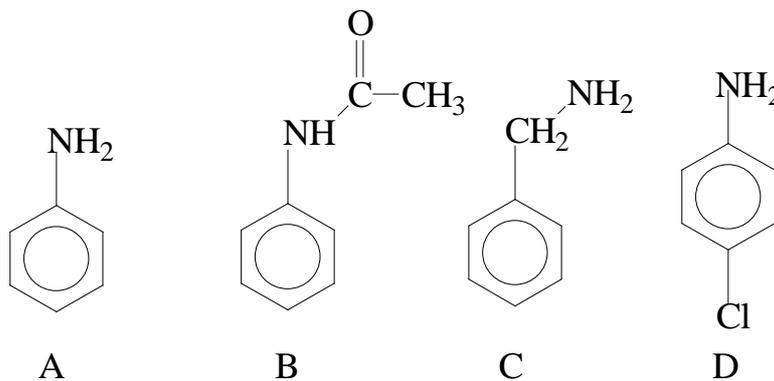
1) a, b; 2) a, c; 3) b, c; 4) a, d.

5. Выберите изомерные первичные амины:



1) a, b, f; 2) a, b, d, f; 3) b, c, d, e; 4) d, e, f.

6. Расположите вещества в ряд по усилению основности (от слабого к сильному):



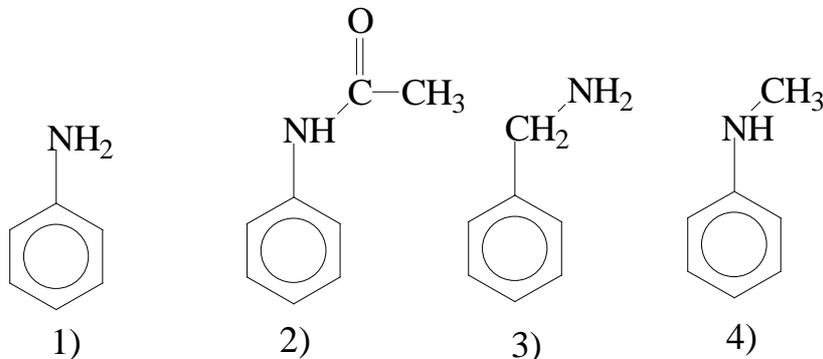
1) A < B < C < D;

2) $B < D < A < C$;

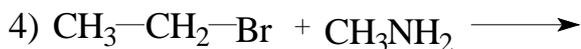
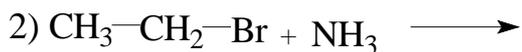
3) $D < C < A < B$;

4) $D < B < A < C$.

7. Для синтеза *n*-нитроанилина нитрованию следует подвергнуть:



8. Первичный амин образуется в реакции, которой соответствует уравнение:



9. Приведенному описанию:

а) не существует в виде энантиомеров;

б) растворяется в водном растворе щелочи;

в) с HNO_2 образует соединение синего цвета

соответствует:

1) 3-нитропентан;

2) 2-нитропентан;

3) 2-метил-1-нитробутан;

4) 2-метил-2-нитробутан.

10. Приведенному описанию:

а) существует в виде энантиомеров;

б) растворяется в водном растворе соляной кислоты;

в) с HNO_2 реагирует с выделением азота

соответствует:

- 1) 3-пентанамин;
- 2) анилин;
- 3) N-метил-2-бутанамин;
- 4) 2-метил-1-бутанамин.

Индивидуальные задания

31. Из соединения **А** осуществите синтез вещества **Б** (табл. 9.1). Приведите механизм стадии, на которой в молекулу вводится нитрогруппа.

Для соединения **Б** напишите уравнения реакций с:

- а) водным раствором натрий гидроксида, затем для полученного продукта – с соляной кислотой;
- б) азотистой кислотой;
- в) восстановления до соответствующего амина (с указанием реагента).

Таблица 9.1

Вариант	Исходное соединение А	Целевой продукт Б
31.1	метан	2-нитробутан
31.2	бензол	нитро(<i>n</i> -толил)метан
31.3	бензол	1-нитро-1-фенилэтан
31.4	ацетилен	1-нитропропан
31.5	ацетилен	1-нитробутан
31.6	бензол	1-нитро-2-фенилпропан
31.7	стирол	1-нитро-2-фенилэтан
31.8	хлорбензол	2-нитро-3-(4-нитрофенил)бутан
31.9	ацетилен	1,4-динитробутан
31.10	пропен	3-нитропроп-1-ен
31.11	бензол	1-нитро-1-(4-нитрофенил)этан
31.12	ацетилен	1-нитробут-2-ен
31.13	метан	2-нитропропан
31.14	бензол	2-нитро-3-фенилбутан
31.15	бензол	дифенилнитрометан
31.16	бензол	(<i>n</i> -нитрофенил)нитрометан
31.17	хлорбензол	2-нитро-3-фенилпентан
31.18	бензол	винилфенилнитрометан
31.19	пропен	1-нитропропан
31.20	изобутан	1-нитро-2-метилпропан

31.21	бутадиен-1,3	1-нитробутан
31.22	бензол	2-метил-1-нитро-1-фенилпропан
31.23	бензол	1-нитро-2-(<i>n</i> -нитрофенил)этан
31.24	ацетилен	2-нитробутан
31.25	этанол	1-нитробутан

Окончание табл. 9.1

Вариант	Исходное соединение А	Целевой продукт Б
31.26	бензол	2-метил-1-нитро-2-фенилпропан
31.27	бензол	1,2-дифенилнитроэтан
31.28	изобутилен	2,5-диметил-3-нитрогексан
31.29	3-хлорбутен-1	1-нитробут-2-ен
31.30	неопентан	2,2-диметил-1-нитропропан

32. Дайте определение понятия «основность» с точки зрения протолитической теории Бренстеда – Лоури. Расположите в ряд по усилению основных свойств (от слабого к сильному) амины, приведенные в табл. 9.2. Нарисуйте их формулы и представьте электронные смещения в молекулах, объясняющие полученную последовательность. Приведите уравнение реакции наиболее сильного основания с раствором серной кислоты.

Таблица 9.2

Вариант	Амины, аммиак
32.1	а) N-метилпропанамин, б) <i>n</i> -пропиланилин, в) бутанамин, г) N-пропиланилин
32.2	а) N-метилэтанамин, б) <i>n</i> -толуидин, в) аммиак, г) пропиламин
32.3	а) N,N-диметиланилин, б) диэтиламин, в) аммиак, г) анилин
32.4	а) анизидин, б) <i>n</i> -нитроанилин, в) бензиламин, г) анилин
32.5	а) N-фениланилин, б) 2-фенилэтанамин, в) аммиак, г) анилин
32.6	а) триэтиламин, б) N,N-диэтиланилин, в) диэтиламин, г) анилин
32.7	а) N,N-диметиланилин, б) изобутиламин, в) анилин, г) сульфаниловая кислота
32.8	а) трифениламин, б) N,N-диэтиланилин, в) диэтиламин, г) этиламин
32.9	а) N-метиланилин, б) ацетанилид, в) циклогексанамин, г) <i>n</i> -броманилин
32.10	а) N-фениланилин, б) аммиак, в) бензиламин, г) <i>n</i> -фенил-

	анилин
32.11	а) ацетанилид, б) анилин, в) бензиламин, г) анизидин
32.12	а) N-метилциклогексанамин, б) анилин, в) ацетанилид, г) циклогенсанамин
32.13	а) N-этиланилин, б) диэтиламин, в) этанамин, г) <i>n</i> -этиланилин

Окончание табл. 9.2

Вариант	Амины, аммиак
32.14	а) N-этиланилин, б) ацетамид, в) этанамин, г) N-метилэтанамин
32.15	а) N-этил-2-бутанамин, б) N,N-диэтиланилин, в) анилин, г) <i>n</i> -этиланилин
32.16	а) N-метил-1-бутанамин, б) N,N-диметиланилин, в) анилин, г) <i>p</i> -хлоранилин
32.17	а) N-метил-1-бутанамин, б) N,N-диметиланилин, в) анилин, г) <i>n</i> -хлоранилин
32.18	а) пропанамин, б) N,N-дипропиланилин, в) аммиак, г) дипропиламин
32.19	а) N-метилциклогексанамин, б) <i>n</i> -толуидин, в) анилин, г) циклогексанамин
32.20	а) N-метил-3-пентанамин, б) ацетанилид, в) анилин, г) неопентиламин
32.21	а) бензиламин, б) <i>n</i> -нитроанилин, в) анилин, г) <i>n</i> -анизидин
32.22	а) сульфаниловая кислота, б) 3-пентанамин, в) анилин, г) N-этил-3-пентанамин
32.23	а) трифениламин, б) N,N-диэтиланилин, в) бензиламин, г) анилин
32.24	а) <i>трет</i> -бутиламин, б) N,N-диэтиланилин, в) дифениламин, г) анилин
32.25	а) <i>втор</i> -бутиламин, б) N-метил-2-бутанамин, в) аммиак, г) анилин
32.26	а) N,N-диметиланилин, б) N-метил-2-пропанамин, в) 1-пропанамин, г) ацетанилид
32.27	а) N,N-диметилацетамид, б) N-метилэтанамин, в) 2-пропанамин, г) N,N-диметиланилин
32.28	а) изобутиламин, б) N-этиланилин, в) дифениламин, г) анилин
32.29	а) бензиламин, б) N,N-диэтиланилин, в) бензамид, г) анилин
32.30	а) дипропиламин, б) N-пропиланилин, в) дифениламин, г) изобутиламин

33. Установите строение соединения с молекулярной формулой А, которое соответствует приведенному в таблице описанию. Ответ аргументируйте. Напишите все упомянутые в условии уравнения реакций.

Таблица 9.3

Вариант	Молекулярная формула соединения А	Описание свойств соединения А
33.1	$C_7H_8N_2O_2$	а) не существует в виде энантиомеров; б) не растворяется в растворах щелочей; в) образует соли с минеральными кислотами; г) ацилируется; д) может быть выделено при подщелачивании реакционной смеси, полученной при нитровании <i>n</i> -толуидина
33.2	$C_5H_9NO_2$	а) существует в виде энантиомеров; б) растворяется в растворах щелочей; в) при обработке HNO_2 дает синее окрашивание; г) при каталитическом гидрировании превращается в соединение $C_5H_{11}NO_2$, которое не может существовать в виде энантиомеров
33.3	C_3H_9NO	а) существует в виде энантиомеров, при этом атом азота находится у асимметрического атома углерода; б) образует соли с соляной кислотой; в) при действии HNO_2 превращается в соединение $C_3H_8O_2$, тождественное веществу, образуемому при окислении пропилена по Вагнеру
33.4	$C_7H_8N_2O_2$	а) не существует в виде энантиомеров; б) образует соли с соляной кислотой; в) не растворяется в растворах щелочей; г) при действии HNO_2 превращается в соединение $C_7H_7NO_3$, окисление которого хромовой смесью приводит к монозамещенной бензойной кислоте с несогласованной ориентацией заместителей

		в S_E -реакциях
33.5	$C_8H_9NO_2$	а) существует в виде энантиомеров; б) растворяется в растворах щелочей; в) при обработке HNO_2 дает синее окрашивание; г) при окислении $KMnO_4/H_2SO_4$ образует бензойную кислоту

Продолжение табл. 9.3

Вариант	Молекулярная формула соединения А	Описание свойств соединения А
33.6	C_7H_9N	а) образует соли с минеральными кислотами; б) дает положительную изонитрильную реакцию; в) ацилируется; д) с HNO_2 образует соединение, которое после добавления щелочного раствора β -наф-тола образует оранжево-красный осадок; е) при бромировании бромной водой дает трибромпроизводное
33.7	$C_5H_{11}NO_2$	а) не существует в виде энантиомеров; б) растворяется в растворах щелочей; в) при обработке HNO_2 дает синее окрашивание
33.8	$C_5H_{11}NO_2$	а) не существует в виде энантиомеров; б) растворяется в растворах щелочей; в) с HNO_2 дает красное окрашивание; г) восстанавливается до $C_5H_{13}N$, который после обработки HNO_2 образует спирт, не способный подвергаться внутримолекулярной дегидратации
33.9	$C_7H_8N_2O_2$	а) не существует в виде энантиомеров; б) образует соли с соляной кислотой; в) не растворяется в растворах щелочей; г) при действии HNO_2 превращается в соединение $C_7H_7NO_3$, окисление которого хромовой смесью приводит к монозамещенной бензойной кислоте с

		согласованной ориентацией заместителей в S_E -реакциях
33.10	$C_9H_{13}N$	а) может обладать оптической активностью; б) образует соли с соляной кислотой; в) дает положительную изонитрильную пробу; г) ацилируется; д) с HNO_2 образует соединение $C_9H_{12}O$, окисление которого приводит к бензолдикарбоновой кислоте с согласованной ориентацией заместителей в S_E -реакциях

Продолжение табл. 9.3

Вариант	Молекулярная формула соединения А	Описание свойств соединения А
33.11	$C_7H_{15}NO_2$	а) не существует в виде энантиомеров; б) не образует соли с соляной кислотой и не растворяется в растворах щелочей; в) восстанавливается до $C_7H_{17}N$, которое при действии HNO_2 превращается в $C_7H_{16}O$, при этом последнее при дегидратации с последующим окислением хромовой смесью дает ацетон и метилэтилкетон
33.12	$C_8H_9NO_2$	а) не существует в виде энантиомеров; б) не растворяется в растворах щелочей; в) при окислении образует монозамещенную бензойную кислоту; г) восстанавливается до $C_8H_{11}N$, которое при действии бромной воды образует $C_8H_9Br_2N$, содержащее атомы брома в <i>орто</i> -положениях по отношению к более сильному ориентанту 1 рода
33.13	$C_7H_{17}N$	а) существует в виде энантиомеров; б) образует соли с соляной кислотой; в) при действии HNO_2 превращается в $C_7H_{16}O$, при этом последнее при дегидратации с последующим окислением хромовой смесью дает ацетон и метилэтилкетон

33.14	$C_8H_9NO_2$	а) не существует в виде энантиомеров; б) растворяется в растворах щелочей; в) при обработке HNO_2 дает красное окрашивание; г) окисляется до бензойной кислоты
33.15	$C_7H_8N_2O_2$	а) не существует в виде энантиомеров; б) образует соли с соляной кислотой; в) растворяется в растворах щелочей; г) при действии бромной воды образует $C_7H_6Br_2N_2O_2$, содержащее атомы брома в <i>орто</i> -положениях по отношению к более сильному ориентанту 1 рода

Продолжение табл. 9.3

Вариант	Молекулярная формула соединения А	Описание свойств соединения А
33.16	$C_5H_9NO_2$	а) существует в виде энантиомеров; б) растворяется в растворах щелочей; в) с HNO_2 дает синее окрашивание; г) при полном восстановлении превращается в соединение $C_5H_{13}N$, которое не существует в виде энантиомеров
33.17	$C_9H_{13}N$	а) не существует в виде энантиомеров; б) образует соли с соляной кислотой; в) дает положительную изонитрильную пробу; г) окисляется до бензойной кислоты; д) с HNO_2 образует соединение $C_9H_{12}O$
33.18	$C_5H_{13}N$	а) существует в виде энантиомеров; б) образует соли с соляной кислотой; в) ацилируется; г) с азотистой кислотой образует соединение $C_5H_{12}N_2O$
33.19	$C_6H_{11}NO_2$	а) не существует в виде энантиомеров; б) растворяется в растворах щелочей; в) при обработке HNO_2 дает синее окрашивание; г) при восстановлении превращается в соединение $C_6H_{13}N$, которое идентично соединению, образуемому при полном

		гидрировании анилина
33.20	$C_6H_{15}N$	а) не существует в виде энантиомеров; б) образует соли с соляной кислотой; в) ацилируется; г) с HNO_2 образует соединение $C_6H_{14}N_2O$; д) может быть получено по реакции Гофмана с использованием одного первичного галоидного алкила
33.21	$C_8H_{11}N$	а) не существует в виде энантиомеров; б) образует соли с соляной кислотой; в) ацилируется; г) с HNO_2 образует соединение $C_8H_{10}N_2O$; д) окисляется до бензойной кислоты

Продолжение табл. 9.3

Вариант	Молекулярная формула соединения А	Описание свойств соединения А
33.22	$C_4H_9NO_2$	а) не существует в виде энантиомеров; б) растворяется в растворах щелочей; в) с HNO_2 дает красное окрашивание; г) при нагревании с $H_2SO_{4\text{конц}}$ превращается в 2-метилпропановую кислоту и соль гидроксиламина
33.23	$C_9H_{13}N$	а) существует в виде энантиомеров; б) образует соли с соляной кислотой; в) дает положительную изонитрильную пробу; г) окисляется до 1,4-бензолдикарбоновой кислоты; д) с HNO_2 образует соединение $C_9H_{12}O$
33.24	$C_6H_{13}NO_2$	а) не существует в виде энантиомеров; б) не образует соли с соляной кислотой и не растворяется в растворах щелочей; в) восстанавливается до $C_6H_{15}N$, которое при действии HNO_2 превращается в $C_6H_{14}O$, при этом последнее при дегидратации с последующим жестким окислением дает ацетон
33.25	$C_9H_{13}N$	а) обладает оптической активностью; б) образует соли с соляной кислотой;

		<p>в) дает положительную изонитрильную пробу;</p> <p>г) окисляется до бензойной кислоты;</p> <p>д) с HNO_2 образует соединение $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$, не содержащее функциональную группу в бензильном положении</p>
33.26	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$	<p>а) существует в виде энантиомеров;</p> <p>б) дает соли с минеральными кислотами;</p> <p>в) ацилируется;</p> <p>г) дает положительную изонитрильную реакцию;</p> <p>д) с HNO_2 образует соединение, которое со щелочным раствором β-нафтола дает оранжево-красный осадок;</p> <p>е) с бромной водой дает дибромпроизводное</p>

Окончание табл. 9.3

Вариант	Молекулярная формула соединения А	Описание свойств соединения А
33.27	$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$	<p>а) не существует в виде энантиомеров;</p> <p>б) растворяется в растворах щелочей;</p> <p>в) с HNO_2 дает красное окрашивание;</p> <p>г) при окислении образует монозамещенную бензойную кислоту с согласованным расположением заместителей в S_E-реакциях</p>
33.28	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_2$	<p>а) существует в виде энантиомеров;</p> <p>б) не растворяется в растворах щелочей;</p> <p>в) восстанавливается до $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}$, которое при действии HNO_2 превращается в $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$, при этом последнее при дегидратации с последующим окислением хромовой смесью дает ацетон и метилэтилкетон</p>
33.29	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$	<p>а) может обладать оптической активностью;</p> <p>б) дает положительную изонитрильную пробу;</p> <p>в) окисляется до бензойной кислоты;</p> <p>г) с HNO_2 образует соединение $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$, содержащее функциональную группу в бензильном положении</p>
33.30	$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$	<p>а) не существует в виде энантиомеров;</p>

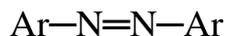
		б) не растворяется в растворах щелочей; в) при окислении образует монозамещенную бензойную кислоту; г) восстанавливается до $C_8H_{11}N$, которое при действии бромной воды образует $C_8H_8Br_3N$
--	--	---

10. ДИАЗО- И АЗОСОЕДИНЕНИЯ

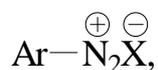
Основные термины и понятия

Диазосоединения – соединения, содержащие группировки $-\text{N}_2\text{X}$ или $=\text{N}_2$, которые связаны с одним углеводородным радикалом.

Азосоединения – соединения, содержащие азогруппу $-\text{N}=\text{N}-$, связанную с двумя углеводородными радикалами. Например, ароматические азосоединения:

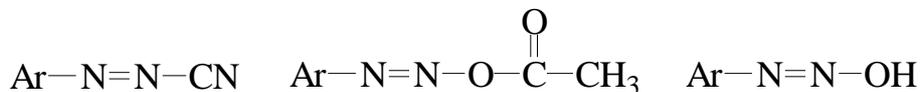


Соли диазония – соединения, содержащие диазогруппу (диазониевую группу) $-\overset{\oplus}{\text{N}}\equiv\text{N}\cdot$, связанную с углеводородным радикалом. Например, ароматические соли диазония:



где анионом может быть анион сильной минеральной кислоты.

Ароматические диазосоединения – диазосоединения, у которых один атом азота азогруппы связан с арилом, второй – с кислотным остатком слабой минеральной или органической кислоты, либо гидроксигруппой. Например:



Реакция диазотирования – реакция первичных ароматических аминов с азотистой кислотой, приводящая к образованию соли диазония.

Реакции Зандмейера – реакции замещения диазогруппы на Cl, Br, CN-группу и др. в присутствии солей одновалентной меди.

Реакция азосочетания – взаимодействие солей диазония с ароматическими соединениями, содержащими сильные электронодонорные заместители, – фенолами, ароматическими аминами и их производными – приводящее к образованию азокрасителей.

Диазосоставляющая – в реакции азосочетания соль диазония или амин, из которого она получается.

Азосоставляющая – в реакции азосочетания фенол или ароматический амин, реагирующий с солью диазония.

Азосокрасители – гидрокси- и аминоазоарены, поглощающие свет в видимой области спектра.

Тест для самоконтроля

1. К солям диазония относятся соединения:

- А) *n*-нитробензолдиазонийгидросульфат;
- В) бензолдиазоцианид;
- С) фенилдиазонийхлорид;
- Д) бензолдиазотат натрия;
- Е) *n*-толилдиазонийтетрафторборат.

1) А, D; 2) А, С, D; 3) А, С, Е; 4) А, В, С.

2. Какие из соединений вступают в реакцию диазотирования?

- А) бензиламин;
- В) *n*-нитроанилин;
- С) *n*-толуидин;
- Д) N-метиланилин;
- Е) *n*-динитробензол.

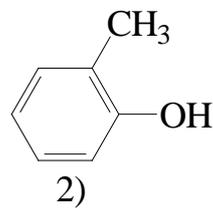
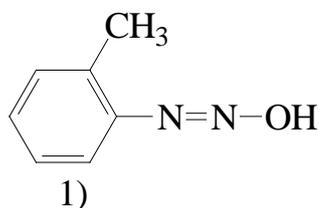
1) А, D; 2) А, С, D; 3) В, Е; 4) В, С.

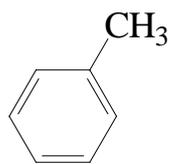
3. Подберите необходимые условия для осуществления реакции диазотирования анилина:

- а) $t = 0-5^{\circ}\text{C}$;
- б) $t = 20-25^{\circ}\text{C}$;
- с) HNO_2 ;
- д) $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$;
- е) избыток HCl 2–3 моль.

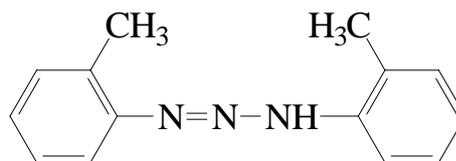
1) а, с; 2) а, d, е; 3) а, d; 4) b, d, е.

4. Какой побочный продукт получается при диазотировании *o*-толуидина при несоблюдении температурных условий реакции?





3)



4)

5. Расположите следующие соединения в ряд по возрастанию скорости диазотирования:

- A) *n*-толуидин;
- B) анилин;
- C) 4-аминосульфоновая кислота;
- D) 2,4-динитроанилин.

1) C < D < B < A;

2) C < B < A < D;

3) A < B < D < C;

4) D < C < B < A.

6. В реакцию азосочетания с хлористым *n*-нитрофенилдиазонием могут вступать:

- A) 2-нитротолуол;
- B) *o*-бромфенол;
- C) 4-метил-*N,N*-диметиланилин;
- D) 2,4,6-трибромфенол.

1) C, D; 2) B; 3) B, C; 4) B, C, D.

7. Из приведенных соединений выберите диазо- и азосоставляющие, из которых можно получить азокраситель:

- A) 4-нитросульфоновая кислота;
- B) 2,4-динитроанилин;
- C) бензойная кислота;
- D) *o*-гидроксибензойная кислота.

1) A, D; 2) B, D; 3) A, B; 4) B, C.

8. Расположите следующие диазокатионы в ряд по возрастанию скорости азосочетания с фенолом:

- A) *n*-нитрофенилдиазоний;
- B) фенилдиазоний;
- C) *n*-метоксифенилдиазоний;

D) *o*-толилдиазоний.

- 1) C < D < B < A;
- 2) C < B < A < D;
- 3) A < B < D < C;
- 4) D < C < B < A.

9. Оптимальное значение рН среды при азосочетании хлористого фенилдиазония с N,N-диметиланилином:

- 1) рН = 2–3; 2) рН = 5–6; 3) рН = 11–12; 4) рН = 8–9.

10. Оптимальное значение рН среды при азосочетании *n*-бромфенилдиазонийгидросульфата с фенолом:

- 1) рН = 2–3; 2) рН = 5–6; 3) рН = 11–12; 4) рН = 8–9.

Индивидуальные задания

34. Предложите схемы синтеза соединений, названия которых приведены в правом столбце, из соединений, названных в левом столбце табл. 10.1, используя на одной из стадий реакцию диазотирования.

Таблица 10.1

Вариант	Исходное соединение	Синтезируемое соединение
34.1	а) ацетанилид	а) метоксибензол
	б) 4-метиланилин	б) 3-нитробензойная кислота
34.2	а) <i>o</i> -толуидин	а) <i>o</i> -фтортолуол
	б) бензол	б) <i>m</i> -гидроксibenзойная кислота
34.3	а) <i>m</i> -динитробензол	а) <i>m</i> -иодфенол
	б) бензол	б) 1,3,5-трибромбензол
34.4	а) 4-нитроанилин	а) 4-хлоранилин
	б) бензол	б) <i>n</i> -метоксианилин
34.5	а) <i>m</i> -нитроанилин	а) нитробензол
	б) толуол	б) 4-метилбензойная кислота
34.6	а) нитробензол	а) иодбензол
	б) бензол	б) <i>m</i> -дибромбензол
34.7	а) <i>m</i> -динитробензол	а) <i>m</i> -нитрофторбензол
	б) ацетанилид	б) 2,4,6-трибромбензойная кислота
34.8	а) 1,3-динитробензол	а) 3-нитробензойная кислота
	б) бензол	б) <i>n</i> -динитробензол
34.9	а) 2-метиланилин	а) 2-метоксибензойная кислота

	б) <i>n</i> -нитроанилин	б) <i>m</i> -бромидбензол
34.10	а) <i>n</i> -нитротолуол	а) <i>n</i> -метилбензойная кислота
	б) анилин	б) <i>n</i> -хлорметоксибензол
34.11	а) бензол	а) иодбензол
	б) бензол	б) 1,3-бензолдикарбоновая кислота
34.12	а) нитробензол	а) фенол
	б) анилин	б) 1,2,3,5-тетрабромбензол

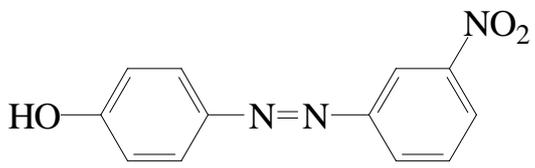
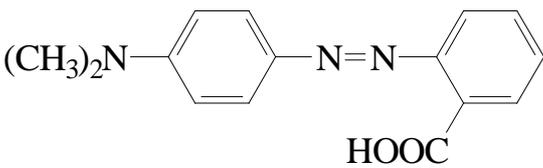
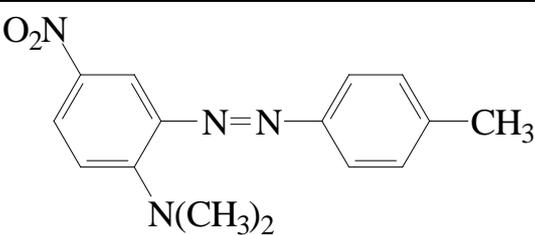
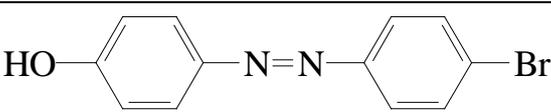
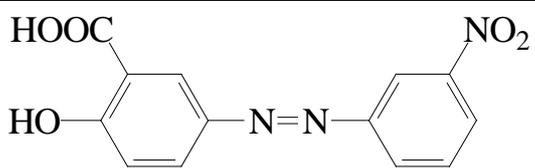
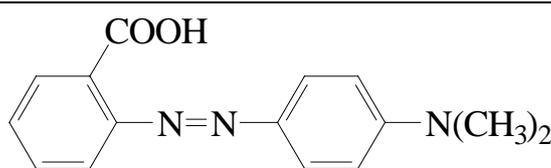
Окончание табл. 10.1

Вариант	Исходное соединение	Синтезируемое соединение
34.13	а) ацетанилид	а) нитробензол
	б) <i>n</i> -толуидин	б) <i>m</i> -толуидин
34.14	а) <i>n</i> -толуидин	а) <i>n</i> -фтортолуол
	б) <i>m</i> -нитробензойная кислота	б) 2,4,6-трибромбензойная кислота
34.15	а) <i>o</i> -толуидин	а) <i>o</i> -иодтолуол
	б) бензол	б) 2,4,6-трибромфенол
34.16	а) <i>m</i> -динитробензол	а) <i>m</i> -нитрофенол
	б) 4-нитроанилин	б) 1,3-дибромбензол
34.17	а) ацетанилид	а) <i>n</i> -бромфенол
	б) бензол	б) нитрил <i>n</i> -нитробензойной кислоты
34.18	а) нитробензол	а) фторбензол
	б) анилин	б) <i>n</i> -иодхлорбензол
34.19	а) ацетанилид	а) хлорбензол
	б) толуол	б) нитрил 3-метилбензойной кислоты
34.20	а) <i>n</i> -нитроацетанилид	а) <i>n</i> -иоднитробензол
	б) анилин	б) 1,3-дихлорбензол
34.21	а) <i>o</i> -толуидин	а) <i>o</i> -хлортолуол
	б) 4-нитроанилин	б) 3-иодфенол
34.22	а) <i>n</i> -бромацетанилид	а) <i>n</i> -бромнитробензол
	б) бензол	б) 3-хлорбензойная кислота
34.23	а) <i>o</i> -толуидин	а) бензойная кислота
	б) бензол	б) <i>m</i> -нитрохлорбензол
34.24	а) 3-нитроанилин	а) 3-нитрометоксибензол
	б) <i>o</i> -толуидин	б) <i>n</i> -бромтолуол
34.25	а) <i>n</i> -нитробромбензол	а) <i>n</i> -бромфенол
	б) ацетанилид	б) 4-аминобензойная кислота
34.26	а) <i>m</i> -нитроанилин	а) <i>m</i> -хлоранилин
	б) бензол	б) 2-фторфенол
34.27	а) <i>n</i> -аминофенол	а) <i>n</i> -хлорфенол
	б) бензол	б) 4-хлорбензойная кислота

34.28	а) 2-метиланилин	а) 2-нитрометилбензол
	б) ацетанилид	б) 1,3,5-трибромбензол
34.29	а) <i>n</i> -нитроанилин	а) <i>n</i> -нитрофенол
	б) ацетанилид	б) <i>m</i> -дибромбензол
34.30	а) 3-амино-5-нитротолуол	а) 3-нитротолуол
	б) нитробензол	б) <i>m</i> -иодбензойная кислота

35. Напишите уравнения реакций азосочетания, приводящих к образованию азокрасителей, формулы которых приведены в табл. 10.2. Объясните, в какой среде следует проводить реакцию. Приведите механизм реакции.

Таблица 10.2

Вариант	Азосоединение
35.1	
35.2	
35.3	
35.4	
35.5	
35.6	

35.7	
35.8	

Продолжение табл. 10.2

Вариант	Азосоединение
35.9	
35.10	
35.11	
35.12	
35.13	
35.14	
35.15	

35.16	
35.17	

Продолжение табл. 10.2

Вариант	Азосоединение
35.18	
35.19	
35.20	
35.21	
35.22	
35.23	

35.24	
35.25	

Окончание табл. 10.2

Вариант	Азосоединение
35.26	
35.27	
35.28	
35.29	
35.30	

11. СПИРТЫ, ФЕНОЛЫ, ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

Основные термины и понятия

Спирты (алканолаы) – гидроксилпроизводные углеводородов, у которых OH-группа связана с sp^3 -гибридным атомом углерода.

Фенолы – гидроксилпроизводные ароматических углеводородов, у которых OH-группа связана с sp^2 -гибридным атомом углерода бензольного кольца.

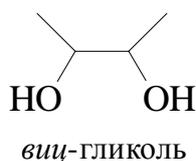
Енолы – гидроксилпроизводные алкенов, у которых OH-группа связана с sp^2 -гибридным атомом углерода.

Первичный спирт – спирт, в молекуле которого OH-группа связана с первичным атомом углерода.

Вторичный спирт – спирт, в молекуле которого OH-группа связана с вторичным атомом углерода.

Третичный спирт – спирт, в молекуле которого OH-группа связана с третичным атомом углерода.

Гликоли – двухатомные спирты. α -Гликоли или *виц*-гликоли – соединения, содержащие OH-группы у соседних атомов углерода. *Гем*-гликоли – соединения, содержащие две OH-группы у одного и того же атома углерода.



Глицерины – трехатомные спирты.

Алкоксид-анион (алкокси-анион, алколят-ион) – сопряженное основание, в которое превращается спирт, отдавая протон, как OH-кислота.

Феноксид-анион (фенокси-анион, фенолят-ион) – сопряженное основание, в которое превращается фенол, отдавая протон, как OH-кислота.

Енолят-ион – сопряженное основание, в которое превращается енол, отдавая протон, как OH-кислота.

Проба Лукаса – качественная реакция на первичные, вторичные или третичные спирты, основанная на различной скорости S_N1 -реакции при действии $HCl_{конц}/ZnCl_2$.

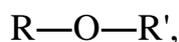
Реакция Кольбе – Шмидта – введение карбоксильной группы в бензольное кольцо при взаимодействии фенолятов щелочных металлов с оксидом углерода (IV).

Реакция Реймара – Тимана – введение альдегидной группы в бензольное кольцо при взаимодействии фенолов с хлороформом в щелочной среде.

Реакция Шоттен – Баумана – получение феноловых эфиров карбоновых кислот взаимодействием фенолов с хлорангидридами карбоновых кислот в щелочной среде.

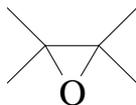
Перегруппировка Фриса – перегруппировка феноловых эфиров карбоновых кислот в ацилфенолы, протекающая в присутствии избытка $AlCl_3$ при высокой температуре.

Простые эфиры – производные спиртов и фенолов, у которых атом водорода OH-группы замещен на углеводородный остаток.



где R, R' = Alk или Ar.

Эпоксиды (оксираны) – трехчленные циклические простые эфиры.



Краун-эфиры – макроциклические простые эфиры, содержащие в цикле более четырех атомов кислорода.

Реакция Вильямсона – получение простых эфиров взаимодействием алкоголятов и фенолятов с галогеналканами.

Тест для самоконтроля

1. Расположите следующие соединения в ряд по возрастанию кислотности (от слабой к сильной):

- A) 3-фенилпропан-1,2-диол;
- B) бензиловый спирт;
- C) *n*-крезол;
- D) 4-нитрофенол.

- 1) C < D < B < A;
- 2) B < A < C < D;
- 3) A < B < C < D;
- 4) D < C < A < B.

2. Расположите следующие соединения в ряд по возрастанию основности (от слабого к сильному):

- A) этилат-ион;
- B) изобутиловый спирт;
- C) бутан-2-ол;
- D) триметилкарбинол.

- 1) C < D < B < A;
- 2) C < B < A < D;
- 3) A < C < B < D;
- 4) D < C < B < A.

3. Какой продукт преимущественно образуется при действии на бутан-2-ол H_2SO_4 при $t=150^\circ C$?

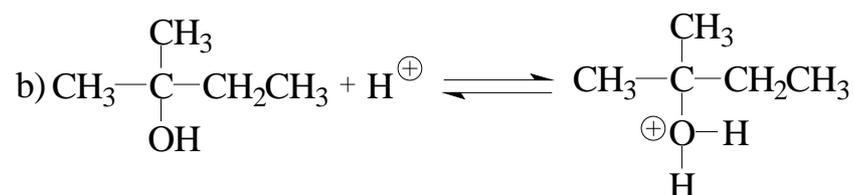
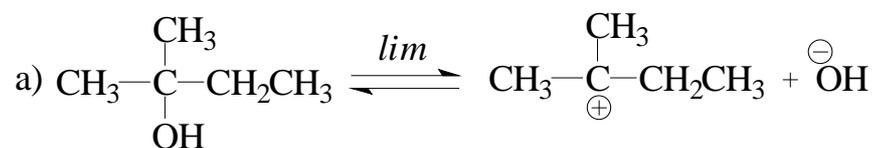
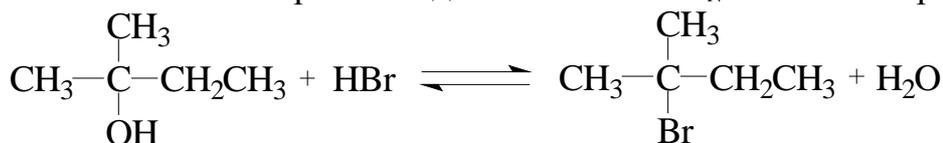
- 1) ди-втор-бутиловый эфир;
- 2) сим-диметилэтилен;
- 3) втор-бутилоксонийгидросульфат;
- 4) втор-бутилгидросульфат.

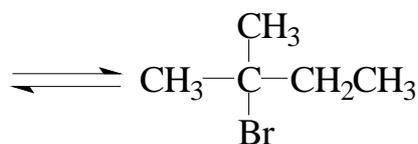
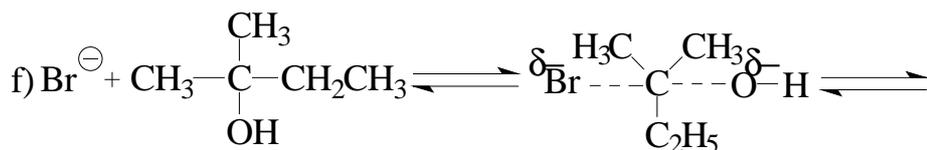
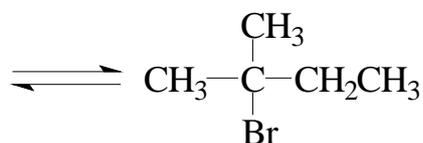
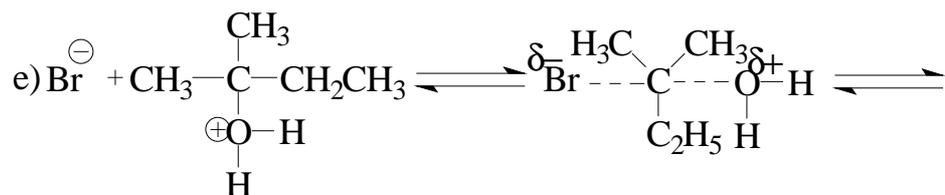
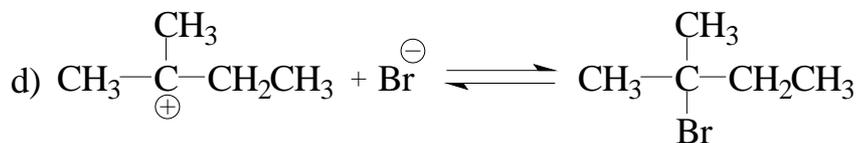
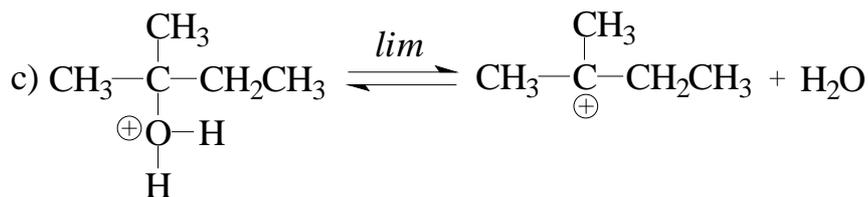
4. Какие из приведенных ниже соединений способны образовывать оксониевые катионы с H_2SO_4 на холоду?

- A) 3-фенилпропан-2-ол;
- B) метилизопропиловый эфир;
- C) *n*-крезол;
- D) 2-метоксипентан.

- 1) A; 2) A, C; 3) A, B, D; 4) A, C, D.

5. Какие элементарные стадии составляют S_N1 -механизм реакции?





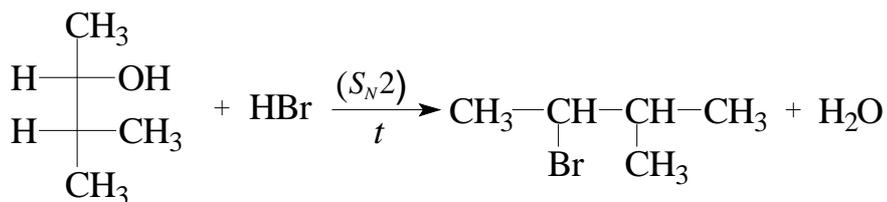
1) a, d; 2) b, c, d; 3) b, e; 4) a, f.

6. Расположите в ряд по возрастанию скорости замещения OH-группы на галоген в реакции с HBr (S_N1 -механизм) следующие спирты:

- A) 1-фенилэтан-1-ол;
- B) 3-метилпентан-2-ол;
- C) метилдиэтилкарбинол;
- D) 3-метилпентан-1-ол.

- 1) D < B < C < A;
- 2) D < B < A < C;
- 3) A < D < B < C;
- 4) A < C < B < D.

7. Основной продукт приведенной ниже реакции будет представлять собой:



- 1) энантиомер *S*-конфигурации;
- 2) рацемическую смесь;
- 3) энантиомер *R*-конфигурации;
- 4) мезоформу.

8. Какую пару соединений целесообразнее использовать для синтеза 2-этоксипутана по реакции Вильямсона?

- A) бутан-2-ол;
- B) *втор*-бутилат натрия;
- C) этилат натрия;
- D) этилиодид;
- E) 2-иодбутан;
- F) хлорэтан.

1) A, D; 2) B, D; 3) C, E; 4) B, F.

9. Выберите реагенты, при действии которых можно расщепить простую эфирную связь в метилпропиловом эфире:

- A) $\text{HCl}_{\text{конц}}$;
- B) NaOH ;
- C) $\text{Na}/\text{NH}_{3\text{ж}}$;
- D) $\text{HI}_{\text{конц}}$.

1) A, D; 2) B, C; 3) A, B; 4) C, D.

10. С помощью каких реагентов можно различить бутан-2,3-диол, бутан-2-ол, *о*-крезол?

- A) Na_2CO_3 ;
- B) $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$;
- C) $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{OH}^-$;
- D) Na .

1) A, B, C; 2) B, C; 3) A, B, D; 4) C, D.

Индивидуальные задания

36. Расположите соединения **А**, **Б**, **В**, приведенные в табл. 11.1, в ряд по возрастанию кислотных свойств (от слабой кислоты к сильной). Изобразите электронные смещения графически, дайте необходимые объяснения. Для наиболее сильной кислоты приведите уравнение реакции, иллюстрирующее кислотные свойства.

Таблица 11.1

Вариант	Соединение		
	А	Б	В
36.1	изобутиловый спирт	<i>трет</i> -бутиловый спирт	бутан-1,2-диол
36.2	<i>n</i> -крезол	пентан-1-ол	этиленгликоль
36.3	2,4,6-тринитрофенол	<i>о</i> -хлорфенол	пропан-2-ол
36.4	циклогексанол	гексан-1-ол	гексан-3,4-диол
36.5	изопропиловый спирт	2-метилпропан-2-ол	бензиловый спирт
36.6	2,4-динитрофенол	<i>n</i> -нитробензиловый спирт	метилфенилкарбинол
36.7	фенол	4-бромфенол	изоамиловый спирт
36.8	4-этилфенол	2-хлорфенол	<i>втор</i> -бутиловый спирт
36.9	пропан-1,2-диол	2,4,6-тринитрофенол	угольная кислота
36.10	бутан-1,2-диол	бутан-1,3-диол	<i>трет</i> -бутиловый спирт
36.11	пентанол-1	диэтилкарбинол	2-метилбутан-2-ол
36.12	2-хлорпропан-1-ол	пропиловый спирт	фенол
36.13	3-метилбутан-2-ол	3-хлорбутан-2-ол	бутиловый спирт
36.14	2-метоксифенол	2-бромфенол	<i>n</i> -бромбензиловый спирт
36.15	4-нитрофенол	фенол	этиленгликоль
36.16	фенол	пропан-1,2-диол	пропан-1,3-диол
36.17	1-фенилэтан-1,2-диол	метилфенилкарбинол	4-этилфенол
36.18	2-хлорпентан-1-ол	пентанол-1	метилпропилкарбинол
36.19	бензиловый спирт	циклогексанол	циклогексан-1,2-диол
36.20	<i>трет</i> -бутиловый	2,3-диметил-	<i>втор</i> -бутиловый

	спирт	бутан-2,3-диол	спирт
36.21	2,4,6-трихлорфенол	гексиловый спирт	2,4,6-тринитрофенол
36.22	4-гидроксибензальдегид	фенол	метилфенилкарбинол

Окончание табл. 11.1

Вариант	Соединение		
	А	Б	В
36.23	этиловый спирт	вода	изопропиловый спирт
36.24	2-фенилэтан-1-ол	<i>o</i> -метоксифенол	2-гидроксибензальдегид
36.25	1,3-дигидроксибензол	2,4,6-тринитрофенол	1-фенилэтан-1,2-диол
36.26	вода	этан-1,2-диол	этанол
36.27	1-фенилэтан-1-ол	1,3-дигидроксибензол	2-фенилэтан-1-ол
36.28	<i>o</i> -крезол	фенол	бензиловый спирт
36.29	циклогексанол	фенол	циклогексан-1,2-диол
36.30	2-хлорбутан-1-ол	3-хлорбутан-1-ол	2-хлорфенол

37. Предложите схемы синтеза соединений, названия которых приведены в правом столбце, из соединений, названных в левом столбце табл. 11.2. Назовите промежуточные продукты.

Таблица 11.2

Вариант	Исходное соединение	Синтезируемое соединение
37.1	а) пропиловый спирт	а) 2-метилпентан-3-ол
	б) бензол	б) <i>m</i> -иодфенол
37.2	а) 1-бромпропан	а) ди- <i>втор</i> -пропиловый эфир
	б) толуол	б) <i>m</i> -гидроксибензойная кислота
37.3	а) 1,2-дибромэтан	а) метилэтилкарбинол
	б) бензол	б) <i>n</i> -гидроксибензиловый спирт
37.4	а) пропан	а) ацетон
	б) бензол	б) 2,4-динитрофенол
37.5	а) пропен	а) изобутиловый спирт
	б) бензол	б) <i>n</i> -нитрометоксибензол
37.6	а) пропен	а) бутанон

	б) фенол	б) <i>n</i> -этоксиацетанилид
37.7	а) изопропилбромид б) бензол	а) аллиловый спирт б) <i>n</i> -бромфенол
37.8	а) бутан-2-ол б) бензол	а) бутан-2,3-диол б) 2,4,6-трибромфенол

Продолжение табл. 11.2

Вариант	Исходное соединение	Синтезируемое соединение
37.9	а) пропан-2-ол б) бензол	а) пропаналь б) <i>m</i> -нитрометоксибензол
37.10	а) метилацетилен б) бензол	а) диметилизопропилкарбинол б) <i>n</i> -аминофенол
37.11	а) пропиловый спирт б) бензол	а) диизопропиловый эфир б) 4-гидроксисульфоновая кислота
37.12	а) метилэтилен б) бензол	а) глицерин б) <i>m</i> -бромфенол
37.13	а) 1,2-дихлорбутан б) бензол	а) монометиловый эфир этиленгликоля б) <i>m</i> -нитрофенол
37.14	а) изобутан б) бензол	а) 3-метилбутан-1-ол б) <i>o</i> -аминофенол
37.15	а) изобутан б) бензол	а) 2-метилбутан-2-ол б) бензилфениловый эфир
37.16	а) этилен б) хлорбензол	а) этаноламин б) 4-нитрометоксибензол
37.17	а) пропиловый спирт б) толуол	а) 2-метилпентан-3-ол б) <i>n</i> -метоксибензиловый спирт
37.18	а) бутиловый спирт б) бензол	а) бутанон б) <i>n</i> -крезол
37.19	а) этиловый спирт б) бензол	а) <i>втор</i> -бутиловый спирт б) резорцин (1,3-дигидроксибензол)
37.20	а) 2-метилпропан б) бензол	а) 2-метилпропан-1-ол б) гидрохинон (1,4-дигидроксибензол)
37.21	а) бутан-1-ол б) этилбензол	а) пентан-1-ол б) 4-гидроксифенилэтан-1-ол
37.22	а) изопропиловый спирт б) хлорбензол	а) дипропиловый эфир б) 2,4-динитрофенол
37.23	а) 1,2-дихлорпропан б) бензол	а) бутан-2-ол б) 3-нитрометоксибензол

37.24	а) ацетилен б) бензол	а) моноэтиловый эфир этиленгликоля б) 4-фторбензол
37.25	а) бензол б) фенол	а) дифенилкарбинол б) 4-метоксиацетанилид

Окончание табл. 11.2

Вариант	Исходное соединение	Синтезируемое соединение
37.26	а) 2-метилбутан б) бензол	а) 2-метилбутан-2,3-диол б) <i>m</i> -хлорфенол
37.27	а) бутан-2,3-диол б) бензол	а) <i>втор</i> -бутиловый спирт б) пирокатехин (1,2-дигидроксибензол)
37.28	а) этанол б) бензол	а) метилэтилкетон б) <i>n</i> -нитрозофенол
37.29	а) пропилэтилен б) бензол	а) пентан-1-ол б) салициловая кислота (<i>o</i> -гидроксибензойная кислота)
37.30	а) этанол б) бензол	а) бутан-1,4-диол б) <i>o</i> -крезол

38. Установите строение соединений по их свойствам, описанным в задачах 38.1–38.30 (табл. 11.3). Приведите ход рассуждений в виде таблицы «факт – вывод» и напишите все уравнения реакций, упомянутые в задаче. Если рассматриваемое соединение существует в виде пространственных изомеров, нарисуйте их формулы и назовите с использованием соответствующих (*R*, *S*-, *Z*, *E*- или *цис*-, *транс*-) номенклатур.

Таблица 11.3

Вариант	Молекулярная формула соединения	Описание свойств соединения
38.1	$C_5H_{12}O$	а) существует в виде энантиомеров; б) растворяется в концентрированной серной кислоте; в) реагирует с металлическим натрием при комнатной температуре; г) при окислении дихроматом натрия в кислой среде образует кетон нормального

		строения с тем же углеродным скелетом
38.2	$C_8H_{10}O$	а) горит коптящим пламенем; б) растворяется в водном растворе щелочи; в) дает цветную реакцию с $FeCl_3$; г) при действии бромной воды превращается в соединение $C_8H_7OBr_3$

Продолжение табл. 11.3

Вариант	Молекулярная формула соединения	Описание свойств соединения
38.3	$C_5H_{12}O$	а) растворяется в концентрированной серной кислоте; б) не реагирует с металлическим натрием при комнатной температуре; в) при действии иодоводородной кислоты образует иодистый алкил и спирт, превращающийся при окислении в диметилкетон
38.4	C_7H_8O	а) растворяется в щелочах; б) алкилируется диметилсульфатом в щелочной среде с образованием соединения $C_8H_{10}O$ с согласованной ориентацией заместителей в S_E -реакциях
38.5	$C_5H_{12}O$	а) растворяется в концентрированной серной кислоте; б) при окислении образует кетон; в) при дегидратации превращается в алкен, который при окислении дает смесь кетона и кислоты
38.6	$C_7H_8O_2$	а) растворяется в концентрированной серной кислоте и в водном растворе щелочи; б) дает цветную реакцию с хлорным железом; в) алкилируется метилиодидом в щелочной среде; г) при окислении продукта метилирования образуется <i>n</i> -метоксибензойная кислота
38.7	$C_6H_{14}O_2$	а) может существовать в виде смеси

		энантиомеров; б) реагирует с металлическим натрием с выделением водорода; в) растворяет в щелочной среде $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с образованием темно-синего раствора; г) при окислении иодной кислотой дает кетон и альдегид
--	--	---

Продолжение табл. 11.3

Вариант	Молекулярная формула соединения	Описание свойств соединения
38.8	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$	а) может существовать в виде трех стереоизомеров; б) реагирует с металлическим натрием с выделением водорода; в) растворяет в щелочной среде $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с образованием темно-синего раствора; г) при окислении иодной кислотой дает только один альдегид
38.9	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	а) горит коптящим пламенем; б) растворяется в водном растворе щелочи; в) дает цветную реакцию с FeCl_3 ; г) при действии бромной воды образует осадок дибромпроизводного
38.10	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$	а) не существует в виде пространственных изомеров; б) реагирует с Na с выделением водорода; в) растворяет в щелочной среде $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с образованием темно-синего раствора; г) при окислении иодной кислотой дает только один кетон
38.11	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$	а) не существует в виде пространственных изомеров; б) не растворяется в водном растворе щелочи; в) при действии HI образует вещество $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$, которое легко окисляется до 1,4-бензохинона
38.12	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$	а) может быть разделено на энантиомеры;

		б) растворяется в концентрированной серной кислоте; в) дает окрашивание с хлорным железом; г) метилируется диметилсульфатом в щелочной среде; д) при окислении продукта метилирования образуется 4-метоксибензойная кислота
--	--	--

Продолжение табл. 11.3

Вариант	Молекулярная формула соединения	Описание свойств соединения
38.13	$C_5H_{12}O$	а) может быть разделено на энантиомеры; б) образует оксониевую соль с концентрированной серной кислотой; в) не реагирует с металлическим натрием при комнатной температуре; г) при действии иодоводородной кислоты образует иодистый алкил и спирт
38.14	$C_6H_6O_2$	а) горит коптящим пламенем; б) растворяется в водном растворе щелочи; в) дает цветную реакцию с хлорным железом; г) алкилируется метилиодидом в щелочной среде; д) легко окисляется до 1,4-бензохинона
38.15	$C_5H_{12}O$	а) может быть разделено на энантиомеры; б) реагирует с металлическим натрием при комнатной температуре; б) при окислении образует альдегид; г) при нагревании с концентрированной серной кислотой превращается в соединение C_5H_{10} , одним из продуктов окисления которого является метилэтилкетон
38.16	$C_7H_8O_2$	а) дает цветную реакцию с $FeCl_3$; б) растворяется в водном растворе щелочи; в) при действии иодистоводородной кислоты образует вещество $C_6H_6O_2$ и CH_3I ; г) при бромировании бромной водой образует 2,4-дибромпроизводное по

		отношению к наиболее активному заместителю
38.17	$C_8H_{10}O$	а) дает цветную реакцию с $FeCl_3$; б) вступает в реакцию азосочетания с фенилдиазонийхлоридом; в) метилируется $(CH_3)_2SO_4/NaOH$; г) при окислении продукта метилирования образуется метоксибензойная кислота с согласованной ориентацией заместителей в S_E -реакциях

Продолжение табл. 11.3

Вариант	Молекулярная формула соединения	Описание свойств соединения
38.18	$C_6H_{14}O_2$	а) существует в виде пространственных изомеров; б) растворяется в концентрированной H_2SO_4 ; в) реагирует с металлическим натрием с выделением водорода; г) не растворяется в щелочной среде $Cu(OH)_2$ с образованием темно-синего раствора; д) при нагревании с концентрированной серной кислотой превращается в соединение состава C_6H_{10} , озонлиз которого приводит к смеси уксусного альдегида и этандиоля
38.19	$C_6H_{14}O$	а) может существовать в виде смеси энантиомеров; б) растворяется в концентрированной серной кислоте; в) реагирует с металлическим натрием при комнатной температуре; г) при окислении образует кетон; д) нагревание с концентрированной серной кислотой приводит к образованию смеси соединений состава C_6H_{12} , при окислении одного из которых образуется одна кислота
38.20	$C_9H_{12}O$	а) не существует в виде пространственных изомеров;

		<p>б) растворяется в водном растворе щелочи;</p> <p>в) при хлорировании на свету превращается в соединение $C_9H_{11}ClO$, которое может быть разделено на энантиомеры;</p> <p>г) метилируется диметилсульфатом в щелочной среде;</p> <p>д) при окислении продукта метилирования образуется метоксибензолдикарбоновая кислота с согласованной ориентацией заместителей в S_E-реакциях</p>
--	--	---

Продолжение табл. 11.3

Вариант	Молекулярная формула соединения	Описание свойств соединения
38.21	$C_6H_{14}O$	<p>а) не существует в виде пространственных изомеров;</p> <p>б) растворяется в концентрированной серной кислоте;</p> <p>в) реагирует с металлическим натрием при комнатной температуре;</p> <p>г) довольно устойчиво к окислению;</p> <p>д) при нагревании с концентрированной серной кислотой превращается в соединение состава C_6H_{12}, при окислении которого образуется один кетон</p>
38.22	$C_9H_{12}O$	<p>а) не существует в виде пространственных изомеров;</p> <p>б) растворяется в водном растворе щелочи;</p> <p>в) при хлорировании на свету превращается в соединение $C_9H_{11}ClO$, которое может быть разделено на энантиомеры;</p> <p>г) метилируется диметилсульфатом в щелочной среде;</p> <p>д) при окислении продукта метилирования образуется метоксибензойная кислота с несогласованной ориентацией заместителей в S_E-реакциях</p>
38.23	$C_8H_{10}O$	<p>а) существует в виде смеси энантиомеров;</p> <p>б) горит коптящим пламенем;</p>

		<p>в) растворяется в концентрированной серной кислоте;</p> <p>г) не дает цветной реакции с FeCl_3;</p> <p>д) при окислении дает бензойную кислоту</p>
38.24	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	<p>а) горит коптящим пламенем;</p> <p>б) может быть разделено на энантиомеры;</p> <p>в) дает цветную реакцию с хлорным железом;</p> <p>г) обесцвечивает бромную воду;</p> <p>д) вступает в реакцию азосочетания с хлористым фенилдиазонием</p>

Продолжение табл. 11.3

Вариант	Молекулярная формула соединения	Описание свойств соединения
38.25	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$	<p>а) горит коптящим пламенем;</p> <p>б) растворяется в водном растворе щелочи;</p> <p>в) обесцвечивает бромную воду;</p> <p>г) метилируется метилиодидом в щелочной среде;</p> <p>д) при окислении продукта метилирования превращается в метоксибензойную кислоту с несогласованной ориентацией заместителей в S_E-реакциях</p>
38.26	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	<p>а) горит коптящим пламенем;</p> <p>б) растворяется в концентрированной серной кислоте;</p> <p>в) не дает цветной реакции с FeCl_3;</p> <p>г) при окислении образует бензолдикарбоновую кислоту с согласованной ориентацией в S_E-реакциях</p>
38.27	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	<p>а) горит коптящим пламенем;</p> <p>б) может быть разделено на энантиомеры;</p> <p>в) растворяется в водном растворе щелочи;</p> <p>г) обесцвечивает бромную воду</p>
38.28	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	<p>а) может существовать в виде смеси энантиомеров;</p> <p>б) горит коптящим пламенем;</p> <p>в) реагирует с металлическим натрием без</p>

		нагревания; г) не дает цветной реакции с FeCl ₃ ; д) при окислении образует кетон
38.29	C ₅ H ₁₀ O	а) может быть разделено на энантиомеры; б) реагирует с металлическим натрием при комнатной температуре; в) обесцвечивает бромную воду; г) может существовать в виде <i>цис</i> - и <i>транс</i> -изомеров

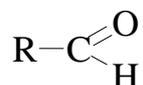
Окончание табл. 11.3

Вариант	Молекулярная формула соединения	Описание свойств соединения
38.30	C ₉ H ₁₂ O	а) растворяется в водном растворе щелочи; б) при хлорировании на свету и последующем гидролизе превращается в соединение C ₉ H ₁₂ O ₂ , которое растворяется в концентрированной серной кислоте; в) метилируется диметилсульфатом в щелочной среде; г) при окислении продукта метилирования образуется метоксибензойная кислота с согласованной ориентацией заместителей в S _E -реакциях

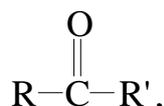
12. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Основные термины и понятия

Альдегид – соединение, содержащее формильную группу, с общей формулой



Кетон – соединение, содержащее карбонильную группу, с общей формулой

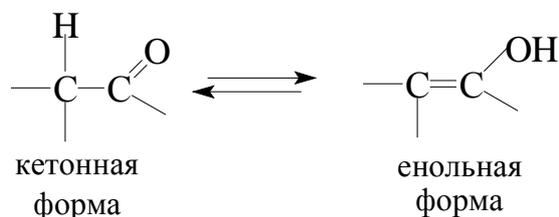


где R – углеводородный радикал.

Енол – таутомерная форма альдегида или кетона, не содержащая карбонильной группы, но имеющая в своем составе гидроксильную группу при двойной связи.

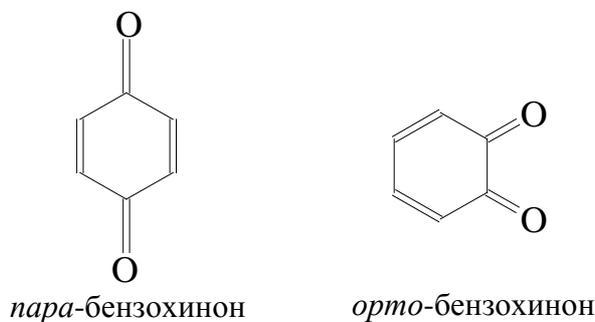
Кето-форма – таутомер альдегида или кетона, содержащий карбонильную группу.

Кето-енольная таутомерия – таутомерия, при которой соединение существует в двух, находящихся в равновесии, формах: кетонной и енольной.

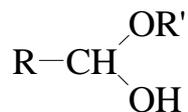


Кетен – соединение, содержащее кумулированные C=O и C=C связи.

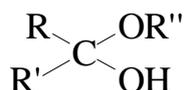
Хиноны – непредельные циклические дикетоны.



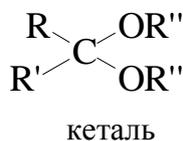
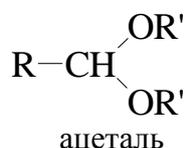
Полуацеталь – продукт присоединения одной молекулы спирта по карбонильной группе альдегида.



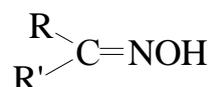
Полукеталь – продукт присоединения одной молекулы спирта по карбонильной группе кетона.



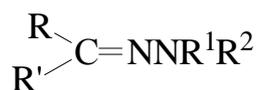
Ацеталь – гем-диэфир, продукт присоединения двух молекул спирта с альдегидом (в случае кетонов – кеталь).



Оксимы – соединения, содержащие группу C=N–OH, одним из путей образования которых является взаимодействие альдегидов или кетонов с гидросиламином.



Гидразоны – соединения, содержащие группу C=N–NR¹R², одним из путей образования которых является взаимодействие альдегидов или кетонов с гидразином и его производными.



Альдольная конденсация – реакция конденсации двух молекул альдегида или кетона, одна из которых ионизирована с образованием еноля (метиленовая компонента), а другая вступает в реакцию по карбонильной группе в неионизированной форме (карбонильная компонента). Продуктом альдольной конденсации является β-гидроксиальдегид или β-гидрокси-кетон.

Кротоновая конденсация – реакция альдольной конденсации, завершающаяся дегидратацией альдоля с образованием α,β-ненасыщенного альдегида или кетона.

Перекрестная альдольная (критоновая) конденсация – реакция альдольной или критоновой конденсации с участием двух различных альдегидов или кетонов.

Реакция Кляйзена – Шмидта – перекрестная критоновая конденсация, протекающая с участием ароматического альдегида и енолизируемого алифатического альдегида или кетона.

Реакция Канницаро – реакция, в которой из двух молекул альдегида, не содержащих водородных атомов при α -углеродном атоме, образуется спирт и соль карбоновой кислоты.

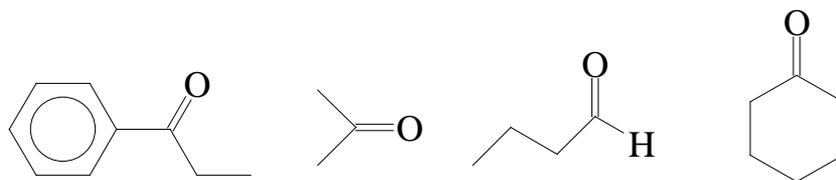
Перекрестная реакция Канницаро – реакция Канницаро, в которой принимают участие два различных альдегида.

Реакция Кижнера – Вольфа – реакция восстановления карбонильной группы в кетоне действием гидразина в присутствии щелочи.

Реакция Клеменсена – реакция восстановления карбонильной группы в кетоне амальгамой цинка в соляной кислоте.

Тест для самоконтроля

1. Среди приведенных соединений отсутствует:



- 1) жирноароматический кетон;
- 2) алифатический альдегид;
- 3) алициклический кетон;
- 4) ароматический альдегид.

2. Метилэтилкетон можно получить:

- a) пиролизом ацетата кальция;
- b) гидратацией бут-2-ина по Кучерову;
- c) озонлизом 3,4-диметилгекс-3-ена;
- d) окислением метилэтилкарбинола.

- 1) a, b, c; 2) b, c; 3) b, d; 4) b, c, d.

3. В порядке увеличения реакционной способности в A_N реакциях (от менее к более активному) карбонильные соединения расположены **неверно** в ряду:

1) диизопропилкетон < ацетон < 4-нитробензойный альдегид < метаналь;

2) дифенилкетон < бензойный альдегид < ацетон < ацетальдегид;

3) бутанон < *n*-толуиловый альдегид < ацетальдегид < хлораль;

4) ацетофенон < ацетон < ацетальдегид < формальдегид.

4. Для выявления карбонильной группы можно использовать качественную реакцию кетона с:

а) бисульфитом натрия;

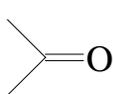
б) гидросиламином;

с) аммиачным раствором оксида серебра $[Ag(NH_3)_2]OH$;

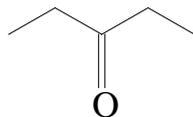
д) 2,4-динитрофенилгидразином.

1) а, б, с; 2) а, б, д; 3) б, д; 4) б, с, д.

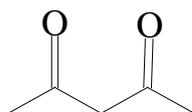
5. Содержание енольной формы максимально в соединении:



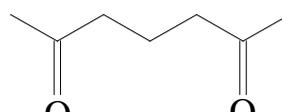
1)



2)



3)



4)

6. При выборе катализатора в A_N реакциях карбонильных соединений со слабыми нуклеофилами правильными являются соображения:

а) активировать реагент прибавлением кислоты;

б) активировать субстрат прибавлением кислоты;

с) активировать реагент прибавлением основания;

д) активировать субстрат прибавлением основания.

1) а, б; 2) б, с; 3) с, б; 4) а, д.

7. В качестве метиленовой компоненты в конденсации с бензойным альдегидом могут выступать:

а) нитроэтан;

б) уксусный ангидрид;

с) ацетон;

д) формальдегид.

1) а, б, с; 2) б, с; 3) с, д; 4) б, с, д.

8. Под действием щелочей межмолекулярному диспропорционированию (реакции Канницаро) подвергаются:

- a) 4-хлорбензойный альдегид;
- b) ацетофенон;
- c) триметилуксусный альдегид;
- d) формальдегид.

1) a, b; 2) b, c; 3) a, c, d; 4) b, c, d.

9. Пропиофенон восстановить до пропилбензола можно с помощью реагентов:

- a) Zn/Hg, HCl;
- b) NaBH₄;
- c) NH₂NH₂, KOH;
- d) CH₃MgBr.

1) a, b; 2) b, c; 3) a, c; 4) c, d.

10. Для синтеза метилдиэтилкарбинола можно использовать пары веществ:

- a) диэтилкетон + метилмагнийбромид;
- b) метилэтилкетон + этилмагнийбромид;
- c) диметилкетон + этилмагнийбромид;
- d) диэтилкетон + этилмагнийбромид.

1) a, b; 2) b, c; 3) a, c; 4) a, d.

Индивидуальные задания

39. Из соединения **A** осуществите синтез карбонильного соединения **B** (табл. 12.1). Для соединения **B** напишите уравнения реакций с перечисленными реагентами. Для реакций, помеченных *, приведите механизм.

Таблица 12.1

Вариант	Синтез $A \rightarrow B$	Реагенты для реакций с карбонильным соединением B
39.1	этанол \rightarrow бутанон	a)*NaHSO ₃ ; б) NH ₂ OH; в) NaBH ₄

39.2	бензол → 4-нитроацетофенон	а) *HCN/OH ⁻ ; б) NH ₂ NHC ₆ H ₅ ; в) H ₂ /Ni
------	----------------------------	--

Продолжение табл. 12.1

Вариант	Синтез А → Б	Реагенты для реакций с карбонильным соединением Б
39.3	бензол → фенилуксусный альдегид	а) *CH ₃ OH/H ⁺ ; б) C ₆ H ₅ NH ₂ ; в) Na/Hg, HCl
39.4	пропилен → изомасляный альдегид	а) *2C ₂ H ₅ OH/H ⁺ ; б) (<i>para</i> -) NH ₂ NHC ₆ H ₄ NO ₂ ; в) Cu(OH) ₂
39.5	толуол → коричный альдегид	а) NaHSO ₃ ; б) *NH ₂ OH; в) [Ag(NH ₃) ₂]OH
39.6	ацетофенон → фенилуксусный альдегид	а) C ₂ H ₅ OH/H ⁺ ; б) *NH ₂ OH; в) KMnO ₄ /H ₂ SO ₄ , нагрев.
39.7	ацетилен → метилпропилкетон	а) *HOCH ₂ CH ₂ OH/H ⁺ ; б) NH ₂ NH ₂ ; в) 3I ₂ /NaOH
39.8	бензол → циклогексанон	а) HCN/OH ⁻ ; б) *NH ₂ OH; в) HNO ₃ _{конц}
39.9	метанол → пропаналь	а) NaHSO ₃ ; б) *NH ₂ NH ₂ ; в) Cu(OH) ₂
39.10	гептан → бензойный альдегид	а) 2CH ₃ OH/H ⁺ ; б) *C ₆ H ₅ NH ₂ ; в) HCN/OH ⁻
39.11	пропаналь → гексанон-3	а) HOCH ₂ CH ₂ OH/H ⁺ ; б) *NH ₂ OH; в) PCl ₅
39.12	бензол → бензофенон	а) C ₂ H ₅ MgBr; б) *NH ₂ NH ₂ ; в) HNO ₃ /H ₂ SO ₄ , нагрев.
39.13	гексан → циклогексанон	а) *HOCH ₂ CH ₂ OH/H ⁺ ; б) NH ₂ NHC ₆ H ₅ ; в) KMnO ₄ /H ₂ SO ₄ , нагрев.

39.14	пропаналь → пентанон-3	а) *HCN/OH ⁻ ; б) [NH ₃ OH]Cl; в) NH ₂ NH ₂ /KOH, нагрев.
-------	------------------------	---

Продолжение табл. 12.1

Вариант	Синтез А → Б	Реагенты для реакций с карбонильным соединением Б
39.15	толуол → ацетофенон	а) NaHSO ₃ ; б) *C ₆ H ₅ NH ₂ /H ⁺ ; в) 3I ₂ /NaOH
39.16	1,4-дибромбутан → циклопентанон	а) *HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH/H ⁺ ; б) NH ₂ NH ₂ ; в) LiAlH ₄
39.17	<i>сим</i> -диизопропилэтилен → диметилуксусный альдегид	а) *2 CH ₃ OH/H ⁺ ; б) NH ₂ OH; в) [Ag(NH ₃) ₂]OH
39.18	бензол → 4-нитробензойный альдегид	а) *NaHSO ₃ ; б) 4-CH ₃ C ₆ H ₄ NH ₂ ; в) NaBH ₄
39.19	пропанол-2 → пропаналь	а) 2C ₂ H ₅ OH/H ⁺ ; б) *4-NO ₂ C ₆ H ₄ NHNH ₂ ; в) C ₆ H ₅ MgBr
39.20	этилен → хлораль	а) *H ₂ O; б) HCN/OH ⁻ ; в) Cu(OH) ₂
39.21	бензилхлорид → бензальацетон	а) HCN/OH ⁻ ; б) *[NH ₃ OH]Cl; в) H ₂ /Pt
39.22	бутаналь → метилэтилкетон	а) HOCH ₂ CH ₂ OH/H ⁺ ; б) *NH ₂ NH ₂ ; в) 3I ₂ /NaOH
39.23	<i>сим</i> -диэтилэтилен → диэтилкетон	а) HOCH ₂ CH ₂ OH/H ⁺ ; б) *NH ₂ NHC ₆ H ₅ ; в) NaBH ₄
39.24	толуол → фенилуксусный альдегид	а) C ₂ H ₅ OH/H ⁺ ; б) *C ₆ H ₅ NH ₂ ; в) [Ag(NH ₃) ₂]OH
39.25	ацетилен → кротоновый альдегид	а) HCN/OH ⁻ ; б) *NH ₂ OH; в) 2H ₂ /Pd/C

39.26	стирол → бензилуксусный альдегид	а) $*(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}/\text{H}^+$; б) $\text{NH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$; в) $\text{Cu}(\text{OH})_2$
-------	----------------------------------	--

Окончание табл. 12.1

Вариант	Синтез А → Б	Реагенты для реакций с карбонильным соединением Б
39.27	изобутилен → изопропил- <i>трет</i> -бутилкетон	а) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}^+$; б) $*\text{NH}_2\text{OH}$; в) $\text{Br}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$
39.28	бензол → 3-нитробензойный альдегид	а) $*\text{NaHSO}_3$; б) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2/\text{H}^+$; в) SnCl_2/HCl
39.29	<i>n</i> -пентилбромид → метилпропилкетон	а) NaHSO_3 ; б) $*\text{NH}_2\text{OH}$; в) $3\text{I}_2/\text{NaOH}$
39.30	этилбензол → фенилуксусный альдегид	а) $2\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}^+$; б) $*\text{NH}_2\text{NH}_2$; в) $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$

40. Напишите продукты превращений карбонильных соединений под действием приведенных катализаторов и реагентов в соответствии со схемами табл. 12.2. Для реакций, помеченных *, приведите механизм.

Таблица 12.2

Вариант	Схемы превращений
40.1	а) 2-метилпропаналь $\xrightarrow{\text{KOH}}$ б) $*\text{4-нитробензойный альдегид} \xrightarrow{\text{NaOH}}$
40.2	а) $*\text{ацетон} \xrightarrow{\text{NaOH}}$ б) 2,2-диметилпропаналь $\xrightarrow{\text{NaOH}}$
40.3	а) $*\text{пропаналь} \xrightarrow{\text{Ca}(\text{OH})_2}$ б) формальдегид $\xrightarrow{\text{NaOH}}$
40.4	а) $*\text{ацетон} + \text{бензальдегид} \xrightarrow{\text{NaOH}}$ б) 4-хлорбензойный альдегид $\xrightarrow{\text{NaOH}}$

40.5	а) *ацетон + формальдегид $\xrightarrow{\text{KOH}}$ б) этаналь $\xrightarrow{(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Al}}$
------	--

Продолжение табл. 12.2

Вариант	Схемы превращений
40.6	а) фенилуксусный альдегид $\xrightarrow{\text{NaOH}}$ б) *формальдегид + 2,2-диметилпропаналь $\xrightarrow{\text{NaOH}}$
40.7	а) *ацетон + <i>n</i> -нитробензойный альдегид $\xrightarrow{\text{NaOH}}$ б) триметилуксусный альдегид $\xrightarrow{\text{NaOH}}$
40.8	а) *пентанон-3 $\xrightarrow{\text{NaOH}}$ б) формальдегид + <i>n</i> -фторбензойный альдегид $\xrightarrow{\text{NaOH}}$
40.9	а) бутаналь $\xrightarrow{\text{KOH}}$ б) *бензальдегид + <i>n</i> -нитробензойный альдегид $\xrightarrow{\text{NaOH}}$
40.10	а) *ацетон + пропаналь $\xrightarrow{\text{KOH}}$ б) <i>n</i> -толуиловый альдегид $\xrightarrow{\text{NaOH}}$
40.11	а) *бензальдегид + этаналь $\xrightarrow{\text{NaOH}}$ б) 2,2-диметилбутаналь $\xrightarrow{\text{NaOH}}$
40.12	а) *гексаналь $\xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}}$ б) триэтилуксусный альдегид $\xrightarrow{\text{NaOH}}$
40.13	а) *ацетон + 4-хлорбензальдегид $\xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}}$ б) формальдегид + 4-хлорбензальдегид $\xrightarrow{\text{NaOH}}$
40.14	а) *ацетофенон + формальдегид $\xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}}$ б) 3-бромбензальдегид $\xrightarrow{\text{NaOH}}$

40.15	а) бензилуксусный альдегид $\xrightarrow{\text{NaOH}}$ б)*формальдегид + 2,2-диметибутаналь $\xrightarrow{\text{NaOH}}$
-------	--

Продолжение табл. 12.2

Вариант	Схемы превращений
40.16	а) пропиофенон $\xrightarrow{\text{NaOH}}$ б)*4-нитробензальдегид + <i>o</i> -толуиловый альдегид $\xrightarrow{\text{KOH}}$
40.17	а)*изомасляный альдегид $\xrightarrow{\text{NaOH}}$ б) 3-хлорбензойный альдегид $\xrightarrow{\text{KOH}}$
40.18	а) этилуксусный альдегид $\xrightarrow{\text{NaOH}}$ б)*метаналь + 2,2-диметилпентаналь $\xrightarrow{\text{KOH}}$
40.19	а)*ацетофенон + бензойный альдегид $\xrightarrow{\text{NaOH}}$ б) метаналь $\xrightarrow{\text{KOH}}$
40.20	а)*пентанон + муравьиный альдегид $\xrightarrow{\text{NaOH}}$ б) пропаналь $\xrightarrow{(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Al}}$
40.21	а)*ацетон + 4-нитробензальдегид $\xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}}$ б) 2-метил-2-этилбутаналь $\xrightarrow{\text{KOH}}$
40.22	а)*ацетон + этаналь $\xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}}$ б) 3-метилбензойный альдегид $\xrightarrow{\text{KOH}}$
40.23	а)*циклогексанон + формальдегид $\xrightarrow{\text{NaOH}}$ б) 2,2-диметилпентаналь $\xrightarrow{\text{NaOH}}$
40.24	а)*пропаналь + бензойный альдегид $\xrightarrow{\text{NaOH}}$ б) диметилфенилуксусный альдегид $\xrightarrow{\text{KOH}}$
40.25	а)*уксусный ангидрид + бензойный альдегид $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{COONa}, t}$

	б) 3-метоксибензойный альдегид $\xrightarrow{\text{KOH}}$
40.26	а)*ацетофенон + этаналь $\xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}}$ б) триэтилуксусный альдегид $\xrightarrow{\text{KOH}}$

Окончание табл. 12.2

Вариант	Схемы превращений
40.27	а)*ацетон + бутаналь $\xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}}$ б) 3-нитробензойный альдегид $\xrightarrow{\text{KOH}}$
40.28	а)*пропиофенон + формальдегид $\xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}}$ б) диметилбутилуксусный альдегид $\xrightarrow{\text{KOH}}$
40.29	а)*пентанон + бензойный альдегид $\xrightarrow{\text{NaOH}}$ б) бутаналь $\xrightarrow{(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Al}}$
40.30	а) метилфенилуксусный альдегид $\xrightarrow{\text{NaOH}}$ б)*формальдегид + <i>o</i> -толуиловый альдегид $\xrightarrow{\text{NaOH}}$

41. Установите строение соединения с молекулярной формулой **A**, которое соответствует приведенному в табл. 12.3 описанию. Ответ аргументируйте. Напишите все упомянутые в условии уравнения реакций.

Таблица 12.3

Вариант	Молекулярная формула соединения A	Описание свойств соединения A
41.1	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	а) дает реакцию «серебряного зеркала»; б) изменяет окраску при действии растворов щелочей; в) при действии хромовой смеси образует бензойную кислоту
41.2	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$	а) обесцвечивает бромную воду; б) дает реакцию «серебряного зеркала»; в) при жестком окислении образует

		щавелевую кислоту и ацетон
41.3	$C_6H_{10}O$	а) обесцвечивает бромную воду; б) не дает реакции «серебряного зеркала»; в) при жестком окислении образует ацетон и пировиноградную кислоту; г) может быть получено из ацетона

Продолжение табл. 12.3

Вариант	Молекулярная формула соединения А	Описание свойств соединения А
41.4	$C_{10}H_{12}O$	а) образует оксимы; б) не дает реакции «серебряного зеркала»; в) дает положительную иодоформную реакцию; г) при действии хромовой смеси образует бензойную кислоту
41.5	$C_7H_{14}O$	а) образует оксимы; б) не дает реакции «серебряного зеркала»; в) при восстановлении образует соединение $C_7H_{16}O$, которое после дегидратации и жесткого окисления образует смесь ацетона и масляной кислоты
41.6	$C_9H_{10}O$	а) образует оксимы и гидразоны; в) не дает реакции «серебряного зеркала»; г) дает положительную иодоформную реакцию; д) при действии хромовой смеси образует бензойную кислоту
41.7	$C_6H_8O_2$	а) существует в виде двух пространственных изомеров; б) не дает реакции «серебряного зеркала»; в) дает положительную иодоформную реакцию; г) образует оксимы; д) реагирует с реактивом Вагнера, а при жестком окислении образует только пировиноградную кислоту
41.8	$C_{10}H_{10}O$	а) обесцвечивает бромную воду;

		<p>б) образует оксимы;</p> <p>в) не дает реакции «серебряного зеркала»;</p> <p>г) дает положительную иодоформную реакцию;</p> <p>д) при действии хромовой смеси образует бензойную и пировиноградную кислоты</p>
--	--	--

Продолжение табл. 12.3

Вариант	Молекулярная формула соединения А	Описание свойств соединения А
41.9	C_9H_8O	<p>а) может существовать в виде двух пространственных изомеров;</p> <p>б) дает реакцию «серебряного зеркала»;</p> <p>в) обесцвечивает бромную воду;</p> <p>д) при действии хромовой смеси образует бензойную и щавелевую кислоты</p>
41.10	C_5H_8O	<p>а) обесцвечивает бромную воду;</p> <p>б) не дает реакцию «серебряного зеркала»;</p> <p>в) дает положительную иодоформную реакцию;</p> <p>г) при жестком окислении образует уксусную и пировиноградную кислоты</p>
41.11	$C_9H_{14}O$	<p>а) обесцвечивает бромную воду;</p> <p>б) не дает реакции «серебряного зеркала»;</p> <p>в) с солянокислым гидроксиламином образует оксим;</p> <p>г) может быть получено только из ацетона;</p> <p>д) при жестком окислении образует ацетон и 2-оксопропандиовую кислоту</p>
41.12	$C_6H_{10}O$	<p>а) образует оксимы и гидразоны;</p> <p>б) не дает реакции «серебряного зеркала»;</p> <p>в) не обесцвечивает бромную воду;</p> <p>г) при действии $HNO_{3\text{конц}}$ образует адипиновую кислоту;</p> <p>д) продукт перегруппировки оксима этого вещества является сырьем для получения промышленного полимера</p>
41.13	$C_6H_{12}O$	<p>а) образует оксимы;</p> <p>б) не дает реакции «серебряного зеркала»;</p>

		<p>в) дает положительную иодоформную реакцию;</p> <p>в) при восстановлении образует соединение $C_6H_{14}O$, которое после дегидратации и жесткого окисления образует углекислый газ и триметилуксусную кислоту</p>
--	--	--

Продолжение табл. 12.3

Вариант	Молекулярная формула соединения А	Описание свойств соединения А
41.14	$C_9H_{10}O$	<p>а) образует оксимы и гидразоны;</p> <p>в) не дает реакции «серебряного зеркала»;</p> <p>г) не дает иодоформную реакцию;</p> <p>д) при действии хромовой смеси образует бензойную кислоту</p>
41.15	$C_7H_{14}O$	<p>а) образует оксимы;</p> <p>б) не дает реакции «серебряного зеркала»;</p> <p>в) при восстановлении образует соединение $C_7H_{16}O$, которое после дегидратации и жесткого окисления образует смесь ацетона и изомасляной кислоты</p>
41.16	C_5H_8O	<p>а) образует оксимы;</p> <p>б) не дает реакции «серебряного зеркала» и не обесцвечивает бромную воду;</p> <p>в) не дает иодоформную реакцию;</p> <p>в) может быть получено при пиролизе адипината кальция</p>
41.17	C_9H_8O	<p>а) обесцвечивает бромную воду;</p> <p>б) не дает реакцию «серебряного зеркала»;</p> <p>в) образует оксимы и гидразоны;</p> <p>д) при действии хромовой смеси образует бензойную кислоту с выделением CO_2</p>
41.18	$C_5H_{10}O$	<p>а) может существовать в виде смеси энантиомеров;</p> <p>б) образует оксимы и гидразоны;</p> <p>в) дает реакцию «серебряного зеркала»</p>
41.19	$C_9H_{10}O$	<p>а) образует оксимы и гидразоны;</p> <p>б) дает реакцию «серебряного зеркала»;</p> <p>в) при действии хромовой смеси образует</p>

		бензойную кислоту
41.20	C_8H_8O	а) не дает реакцию «серебряного зеркала»; б) дает иодоформную реакцию; в) образует оксимы и гидразоны; г) при действии хромовой смеси образует бензойную кислоту

Продолжение табл. 12.3

Вариант	Молекулярная формула соединения А	Описание свойств соединения А
41.21	$C_5H_{10}O$	а) дает реакцию «серебряного зеркала»; б) образует оксимы и гидразоны; в) при восстановлении образует соединение $C_5H_{12}O$, которое не может быть подвергнуто внутримолекулярной дегидратации
41.22	$C_{10}H_{10}O_2$	а) образует оксимы и гидразоны; в) не дает реакции «серебряного зеркала»; г) дает иодоформную реакцию; д) при действии хромовой смеси образует терефталевую кислоту
41.23	C_4H_6O	а) обесцвечивает бромную воду; б) дает реакцию «серебряного зеркала»; в) может быть получено из ацетальдегида; г) при жестком окислении образует щавелевую и уксусную кислоты
41.24	$C_{13}H_{10}O$	а) образует оксимы и гидразоны; б) не дает реакции «серебряного зеркала»; в) не способно образовывать енольные формы; г) может быть получено из бензола и тетрахлорметана
41.25	$C_9H_{10}O$	а) образует оксимы и гидразоны; б) дает реакцию «серебряного зеркала»; в) при действии хромовой смеси образует 1,4-бензолдикарбоновую кислоту
41.26	$C_9H_{10}O$	а) образует оксимы и гидразоны; б) дает реакцию «серебряного зеркала»; в) существует в виде энантиомеров и легко подвергается рацемизации; г) при действии хромовой смеси образует

		бензойную кислоту
41.27	$C_{10}H_{12}O$	а) образует оксимы; б) не дает реакции «серебряного зеркала»; в) дает иодоформную реакцию; г) существует в виде энантиомеров; д) при действии хромовой смеси образует бензойную кислоту

Окончание табл. 12.3

Вариант	Молекулярная формула соединения А	Описание свойств соединения А
41.28	$C_7H_{14}O$	а) образует оксимы; б) не дает реакции «серебряного зеркала»; в) не дает иодоформную реакцию; в) при восстановлении образует соединение $C_7H_{16}O$, которое после дегидратации и жесткого окисления образует уксусную и триметилуксусную кислоты
41.29	$C_6H_{12}O_3$	а) не образует оксимы и гидразоны и не дает реакцию «серебряного зеркала»; б) при нагревании со следами кислоты превращается в соединение C_2H_4O , которое образует оксимы и гидразоны и дает реакцию серебряного зеркала
41.30	$C_9H_{10}O$	а) образует оксимы и гидразоны; б) не дает реакцию «серебряного зеркала»; в) дает положительную иодоформную реакцию; в) при действии хромовой смеси образует 1,3-бензолдикарбоновую кислоту

13. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Основные термины и понятия

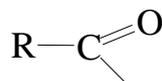
Карбоновые кислоты – производные углеводородов, содержащие карбоксильную группу –COOH.

Функциональные производные карбоновых кислот – соединения, образующиеся в результате химических превращений по карбоксильной группе.

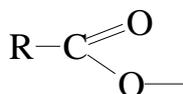
Замещенные карбоновые кислоты – кислоты, содержащие в углеводородном остатке другие функциональные группы.

ω-Замещенная кислота – замещенная кислота, у которой заместитель связан с концевым атомом алкильного остатка.

Ацил – остаток карбоновой кислоты, образующийся при отщеплении –ОН-группы.

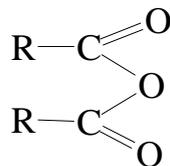


Ацилат (ацилоксигруппа) – остаток карбоновой кислоты, образующийся при отщеплении –H-атома от карбоксильной группы.

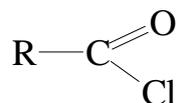


Соли карбоновых кислот – производные карбоновых кислот, у которых ацилат-анион связан с катионом металла или аммония.

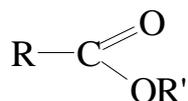
Ангидриды карбоновых кислот – производные карбоновых кислот, у которых ацил связан с ацилатом.



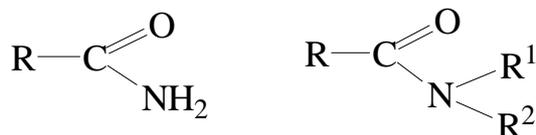
Галогенангидриды карбоновых кислот – производные карбоновых кислот, у которых ацил связан с галогеном. Например, хлорангидриды:



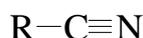
Сложные эфиры – производные карбоновых кислот, у которых ацил связан с алкоксигруппой.



Амиды карбоновых кислот – производные карбоновых кислот, у которых ацил связан с аминогруппой (замещенной аминогруппой).



Нитрилы – производные карбоновых кислот, содержащие нитрильную группу $-\text{C}\equiv\text{N}$.



Реакция ацилирования – введение в молекулу органического соединения вместо атома водорода либо металла ацильного остатка.

Декарбоксилирование – реакции карбоновых кислот или их солей, сопровождающиеся отщеплением оксида углерода (IV).

Реакция Розенмунда – Зайцева – реакция восстановления хлорангидридов карбоновых кислот до альдегидов каталитическим гидрированием на отравленном катализаторе Pd/BaSO_4 с добавкой хинолина и серы.

Реакция этерификации – реакция образования сложного эфира при взаимодействии карбоновой кислоты со спиртом, катализируемая сильными кислотами.

Переэтерификация – превращение одного сложного эфира в другой под действием соответствующего спирта в условиях кислотного либо основного катализа.

Реакция Геля – Фольганда – Зелинского – реакция получения α -замещенных карбоновых кислот галогенированием карбоновых кислот в присутствии фосфора.

Сложноэфирная конденсация Кляйзена – получение эфиров β -кетокрбоновых кислот реакцией самоконденсации эфиров карбоновых кислот в присутствии этилата натрия.

Тест для самоконтроля

1. Сила кислот возрастает в следующей последовательности:
А) пропионовая кислота; С) 3-хлорпропановая кислота;

В) 2-хлорпропановая кислота; D) 2,2-дихлорпропановая кислота.

1) $B < C < D < A$;

3) $D < B < C < A$;

2) $A < C < B < D$;

4) $C < B < A < D$.

2. Расположите в ряд по возрастанию кислотности (от слабой кислоты к сильной) следующие соединения:

A) бензойная кислота;

B) *n*-метоксибензойная кислота;

C) *n*-нитробензойная кислота;

D) 4-нитрофенол.

1) $C < D < B < A$;

3) $D < B < A < C$;

2) $A < D < B < C$;

4) $D < C < A < B$.

3. Функциональными производными карбоновых кислот являются:

A) этилбензоат;

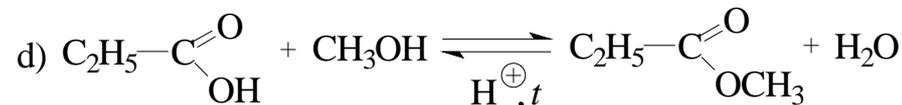
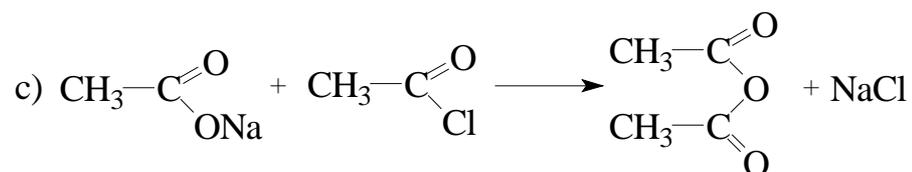
B) β-аминомасляная кислота;

C) этаноилбромид;

D) ацетонитрил.

1) A, C; 2) A, B, C; 3) B, C, D; 4) A, C, D.

4. Какие из приведенных ниже реакций являются реакциями ацилирования?



1) c, d; 2) b, c, d; 3) a, b, c; 4) a, c.

5. Расположите в ряд по возрастанию скорости щелочного гидролиза следующие соединения:

A) пропионилхлорид;

- В) пропановый ангидрид;
 С) пропиоамид;
 D) метиловый эфир пропионовой кислоты.

- 1) $C < D < A < B$;
 2) $A < B < D < C$;
 3) $D < C < B < A$;
 4) $C < D < B < A$.

6. Какое исходное соединение и реагент необходимо взять для получения в одну стадию 3-метилбутановой кислоты?

- A) метилэтилуксусный альдегид; a) $KMnO_4/Na_2CO_3$;
 B) *несим*-метилизопропилэтилен; b) $KMnO_4/H_2SO_4$;
 C) 3-метилбутан-2-ол; c) $Ag(NH_3)_2OH$.
 D) изобутилкарбинол.

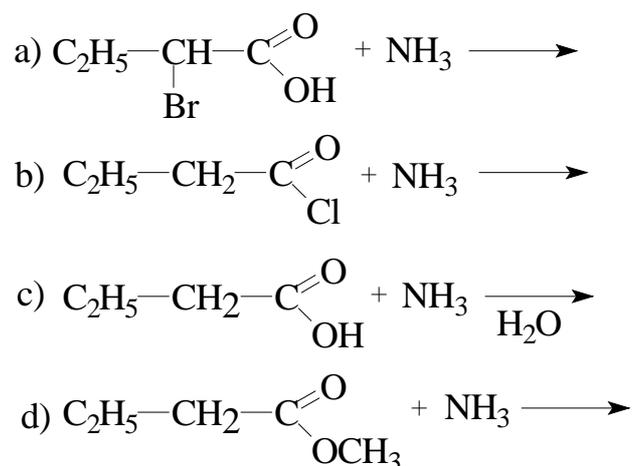
- 1) A, c; 2) B, a; 3) D, b; 4) C, b.

7. При последовательном действии каких реагентов можно из пропилена получить масляную кислоту:

- a) $KMnO_4/H_2SO_4$; e) $(BH_3)_2$;
 b) HBr/H_2O ; f) H_2O_2/OH^- ;
 c) KCN / спирт; g) $NaCN$ / ДМСО;
 d) HBr/R_2O_2 ; h) H_2O/H_2SO_4 .

- 1) e, f, a; 2) d, g, h; 3) b, g, h; 4) d, c, h.

8. Выберите реакции, в результате которых образуется амид масляной кислоты:



1) b, d; 2) b, c; 3) a, b, d; 4) b, c, d.

9. С помощью каких реагентов можно различить акриловую кислоту, *n*-крезол, *n*-толуиловую кислоту, муравьиную кислоту?

- a) $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$;
- b) $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$;
- c) Na_2CO_3 ;
- d) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$;
- e) NaOH .

1) a, c, e; 2) b, c, e; 3) a, c, d; 4) b, c, d.

10. Соединение **В** образуется в результате бромирования пропионовой кислоты (**А**) по реакции Гея – Фольганда – Зелинского. Соединение **С**, изомерное **В**, образуется в результате взаимодействия акриловой кислоты с бромистоводородной кислотой. Расположите соединения **А**, **В** и **С** в порядке возрастания кислотности.

- 1) $\text{C} < \text{A} < \text{B}$;
- 2) $\text{A} < \text{B} < \text{C}$;
- 3) $\text{A} < \text{C} < \text{B}$;
- 4) $\text{C} < \text{B} < \text{A}$.

Индивидуальные задания

42. Расположите карбоновые кислоты **А**, **Б**, **В**, приведенные в табл. 13.1, в ряд по усилению кислотных свойств (от слабой к сильной). Изобразите электронные смещения графически, дайте необходимые объяснения.

Таблица 13.1

Вариант	Карбоновая кислота		
	А	Б	В
42.1	муравьиная	хлоруксусная	α -броммасляная
42.2	γ -броммасляная	β -броммасляная	масляная
42.3	2-гидроксипропановая	пропановая	уксусная
42.4	фенилуксусная	2-хлор-2-фенилэтановая	2-бром-2-фенилэтановая
42.5	акриловая	пропановая	пропионовая
42.6	бензойная	<i>m</i> -нитробензойная	<i>m</i> -метоксибензой-

			ная
--	--	--	-----

Окончание табл. 13.1

Вариант	Карбоновая кислота		
	А	Б	В
42.7	щавелевая	адипиновая	малоновая
42.8	пропионовая	метилпропандиовая	янтарная
42.9	фторуксусная	2-хлорэтановая	бромуксусная
42.10	салициловая	4-гидроксибензойная	бензойная
42.11	2-нитробутановая	масляная	2-гидроксибутановая
42.12	<i>o</i> -хлорбензойная	бензойная	<i>n</i> -толуиловая
42.13	хлоруксусная	трихлоруксусная	дихлоруксусная
42.14	β -хлорвалериановая	α -хлорвалериановая	ω -хлорвалериановая
42.15	уксусная	муравьиная	пропионовая
42.16	иодуксусная	хлоруксусная	бромуксусная
42.17	2,2-дифторпропановая	α -фторпропионовая	β -фторпропионовая
42.18	2,4-динитробензойная	бензойная	<i>m</i> -нитробензойная
42.19	4-нитробензойная	<i>n</i> -иодбензойная	<i>n</i> -хлорбензойная
42.20	4-фторбензойная	4-метоксибензойная	<i>n</i> -бромбензойная
42.21	бутановая	метилпропандиовая	бутандиовая
42.22	бут-2-еновая	масляная	бут-2-иновая
42.23	диметилуксусная	уксусная	триметилуксусная
42.24	трифторуксусная	акриловая	пропионовая
42.25	α -нитропропионовая	молочная	2-иодпропановая
42.26	гидроксиуксусная	фторуксусная	хлоруксусная
42.27	<i>n</i> -этоксibenзойная	4-бромбензойная	4-фторбензойная
42.28	<i>n</i> -ацетилбензойная	бензойная	<i>n</i> -метоксибензойная
42.29	фталева	бензойная	терефталева
42.30	изомасляная	2-метил-2-хлорпропановая	2-бром-2-метилпропановая

43. Напишите уравнения реакций получения из кислоты **A** ее функциональных производных (табл. 13.2): а) натриевой соли; б) хлорангидрида; в) ангидрида; г) сложного эфира (реакцией этерификации); д) амида; е) нитрила. Полученные производные, обладающие ацилирующей способностью, расположите в ряд по увеличению их активности в реакции ацилирования. Для вариантов 1–15 приведите уравнение и механизм реакции ацилирования соединения **B** ангидридом кислоты **A**, а для вариантов 16–30 – хлорангидридом кислоты **A**.

Таблица 13.2

Вариант	Кислота A	Соединение B
43.1	этановая	диметиламин
43.2	изомасляная	анилин
43.3	<i>m</i> -бромбензойная	вода
43.4	триметилуксусная	изопропиламин
43.5	<i>n</i> -толуиловая	этиламин
43.6	пентановая	этанол
43.7	2-метоксибензойная	фенолят натрия
43.8	бензойная	бензоат калия
43.9	2-метилбутановая	бутират натрия
43.10	<i>n</i> -метоксибензойная	<i>n</i> -нитрофенолят натрия
43.11	2-2-диметилпропановая	<i>o</i> -толуидин
43.12	валериановая	<i>n</i> -толуидин
43.13	диметилуксусная	натрия гидроксид
43.14	<i>m</i> -нитробензойная	пропиламин
43.15	фенилуксусная	пропионат натрия
43.16	метановая	вода
43.17	бромуксусная	пропанол-2
43.18	2-хлорпропановая	изоамиловый спирт
43.19	2-хлорбензойная	метилат натрия
43.20	уксусная	салициловая кислота
43.21	фторуксусная	бутанол-1
43.22	изовалериановая	метиламин
43.23	<i>n</i> -аминобензойная	пропилат натрия
43.24	<i>n</i> -бромбензойная	бутиламин
43.25	масляная	этанат натрия
43.26	муравьиная	этиловый спирт
43.27	хлоруксусная	вода

43.28	пропионовая	аммиак
43.29	<i>n</i> -нитробензойная	пропанол-1
43.30	3-метилбутановая	натрия гидроксид

44. Заполните схемы превращений, приведенных в табл. 13.3. Назовите промежуточные и конечные продукты.

Таблица 13.3

Вариант	Схема превращений
45.1	$2,5\text{-диметилгекс-3-ен} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{A} \xrightarrow{\text{PCl}_5} \text{B} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{OH}} \text{C} \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{D} \xrightarrow[t]{\text{P}_2\text{O}_5} \text{E}$
45.2	$\text{толуол} \xrightarrow[h\nu]{3\text{Cl}_2} \text{A} \xrightarrow{3\text{H}_2\text{O}} \text{B} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3} \text{C} \xrightarrow[\text{H}^+, t]{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \text{D} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{NaOH}} \text{E}$
44.3	$\text{CH}_2=\text{CHC}_2\text{H}_5 \xrightarrow[\text{раствор}]{\text{HBr}} \text{A} \xrightarrow[\text{эфир}]{\text{Mg}} \text{B} \xrightarrow{\text{CO}_2} \text{C} \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{H}_2\text{O}} \text{D} \xrightarrow{\text{SOCl}_2} \text{E}$
44.4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na} \xrightarrow[\text{сплавл.}]{\text{NaOH}} \text{A} \xrightarrow[\text{P}, t]{\text{CO}_2} \text{B} \xrightarrow{\text{HCl}} \text{C} \xrightarrow[\text{H}^+, t]{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \text{D} \xrightarrow{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}} \text{E}$
44.5	$\text{пропен} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}_2]{\text{HBr}} \text{A} \xrightarrow[\text{DMCO}]{\text{NaCN}} \text{B} \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{H}_2\text{O}} \text{C} \xrightarrow[t]{\text{NH}_3} \text{D} \xrightarrow[\text{NaOH}]{\text{Br}_2} \text{E}$
44.6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{A} \xrightarrow[\text{H}^+, t]{\text{CH}_3\text{OH}} \text{B} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3} \text{C} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{D} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COCl}} \text{E}$
44.7	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{A} \xrightarrow{\text{PCl}_5} \text{B} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COONa}} \text{C} \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{CH}_3\text{OH}} \text{D} \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \text{E}$
44.8	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \xrightarrow[\text{HCl}, 0^\circ\text{C}]{\text{NaNO}_2} \text{A} \xrightarrow{\text{KCN/CuCN}} \text{B} \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{H}_2\text{O}} \text{C} \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{D} \xrightarrow[t]{} \text{E}$
44.9	$\text{CH}_4 \xrightarrow[h\nu]{\text{Cl}_2} \text{A} \xrightarrow[\text{DMFA}]{\text{KCN}} \text{B} \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{H}_2\text{O}} \text{C} \xrightarrow{\text{Ca(OH)}_2} \text{D} \xrightarrow[t]{} \text{E}$

44.10	n -толуидин $\xrightarrow[\text{HCl, } 0^\circ\text{C}]{\text{NaNO}_2}$ A $\xrightarrow{\text{KCN/CuCN}}$ B $\xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{H}_2\text{O}}$ C $\xrightarrow{\text{PCl}_5}$ D $\xrightarrow[\text{Pd/BaSO}_4]{\text{H}_2}$ E
44.11	пропен $\xrightarrow[\text{раствор}]{\text{HBr}}$ A $\xrightarrow[\text{эфир}]{\text{Mg}}$ B $\xrightarrow{\text{CO}_2}$ C $\xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{NaOH}}$ D $\xrightarrow{\text{электролиз}}$ E

Продолжение табл. 13.3

Вариант	Схема превращений
44.12	толуол $\xrightarrow[h\nu]{\text{Cl}_2}$ A $\xrightarrow[\text{ДМСО}]{\text{NaCN}}$ B $\xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{H}_2\text{O}}$ C $\xrightarrow{\text{PCl}_5}$ D $\xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2}$ E
44.13	гекс-3-ен $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4}$ A $\xrightarrow[\text{P}]{\text{Br}_2}$ B $\xrightarrow{\text{SOCl}_2}$ C $\xrightarrow{\text{NH}_3}$ D $\xrightarrow[t]{\text{P}_2\text{O}_5}$ E
44.14	o -толуидин $\xrightarrow{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}}$ A $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4}$ B $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3}$ C $\xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{H}_2\text{O}}$ D $\xrightarrow{\text{NaOH}}$ E
44.15	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ $\xrightarrow{\text{Ca(OH)}_2}$ A $\xrightarrow[t]{}$ B $\xrightarrow[\ominus]{\text{HCN}}$ C $\xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{H}_2\text{O}}$ D $\xrightarrow[\text{H}^\oplus, t]{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ E
44.16	o -бромтолуол $\xrightarrow[\text{эфир}]{\text{Mg}}$ A $\xrightarrow{\text{CO}_2}$ B $\xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{H}_2\text{O}}$ C $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4}$ D $\xrightarrow[t]{}$ E
44.17	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ $\xrightarrow[450^\circ\text{C}]{\text{Cl}_2}$ A $\xrightarrow[\text{ДМСО}]{\text{NaCN}}$ B $\xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{H}_2\text{O}}$ C $\xrightarrow{\text{HBr}}$ D $\xrightarrow{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ E
44.18	o -нитрофенол $\xrightarrow[\text{HCl}]{\text{Zn}}$ A $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4, 0^\circ\text{C}]{\text{NaNO}_2}$ B $\xrightarrow{\text{KCN/CuCN}}$ C $\xrightarrow[\text{HO}^\ominus]{\text{H}_2\text{O}}$ D $\xrightarrow{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}}$ E
44.19	изомасляная кислота $\xrightarrow[\text{P}]{\text{Br}_2}$ A $\xrightarrow[\text{спирт, } t]{\text{KOH}}$ B $\xrightarrow{\text{HBr}}$ C $\xrightarrow[\text{ДМФА}]{\text{KCN}}$ D $\xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{H}_2\text{O}}$ E
44.20	толуол $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$ A $\xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{NaOH}}$ B $\xrightarrow[\text{сплав.}]{\text{NaCN}}$ C $\xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{H}_2\text{O}}$ D $\xrightarrow{\text{PCl}_5}$ E

44.21	пропен $\xrightarrow[\text{H}_2\text{O}_2]{\text{HBr}}$ A $\xrightarrow[\text{эфир}]{\text{Mg}}$ B $\xrightarrow{\text{CO}_2}$ C $\xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{H}_2\text{O}}$ D $\xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ E
44.22	масляная кислота $\xrightarrow{\text{Ca(OH)}_2}$ A $\xrightarrow[t]{}$ B $\xrightarrow[\ominus\text{OH}]{\text{HCN}}$ C $\xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{H}_2\text{O}}$ D $\xrightarrow[t]{\text{NH}_3}$ E

Окончание табл. 13.3

Вариант	Схема превращений
44.23	толуол $\xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{COCl}_2}$ A $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ B $\xrightarrow[\text{FeBr}_3]{\text{Br}_2}$ C $\xrightarrow{\text{NH}_3}$ D $\xrightarrow[t]{}$ E
44.24	<i>n</i> -нитротолуол $\xrightarrow[h\nu]{3\text{Cl}_2}$ A $\xrightarrow{3\text{H}_2\text{O}}$ B $\xrightarrow{\text{PCl}_5}$ C $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{COONa}}$ D $\xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ E
44.25	$\text{CH}\equiv\text{CH}$ $\xrightarrow[\text{HgSO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4]{\text{H}_2\text{O}}$ A $\xrightarrow{\text{Ag(NH}_3)_2\text{OH}}$ B $\xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{H}_2\text{O}}$ C $\xrightarrow{\text{PCl}_5}$ D $\xrightarrow{(\text{CH}_3)_2\text{NH}}$ E
44.26	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ $\xrightarrow[\text{эфир}]{\text{Mg}}$ A $\xrightarrow{\text{CO}_2}$ B $\xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{H}_2\text{O}}$ C $\xrightarrow[\text{H}^\oplus, t]{\text{CH}_3\text{OH}}$ D $\xrightarrow{\text{NH}_3}$ E
44.27	окт-4-ен $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4}$ A $\xrightarrow{\text{SOCl}_2}$ B $\xrightarrow{\text{NH}_3}$ C $\xrightarrow{\text{LiAlH}_4}$ D $\xrightarrow{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}}$ E
44.28	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$ $\xrightarrow[\text{сплавл.}]{\text{NaCN}}$ A $\xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{H}_2\text{O}}$ B $\xrightarrow{\text{PCl}_5}$ C $\xrightarrow{\text{NH}_3}$ D $\xrightarrow{\text{NaOH}}$ E
44.29	2-бромбутан $\xrightarrow[\text{спирт}]{\text{KOH}}$ A $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4}$ B $\xrightarrow{\text{SOCl}_2}$ C $\xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ D $\xrightarrow[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]{\text{Na}}$ E
44.30	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ $\xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{H}_2\text{O}}$ A $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3}$ B $\xrightarrow{\text{PCl}_5}$ C $\xrightarrow{\text{NH}_3}$ D $\xrightarrow{\text{LiAlH}_4}$ E

45. Из соединения А осуществите синтез вещества Б в соответствии с табл. 13.4.

Таблица 13.4

Вариант	Исходное соединение А	Целевой продукт Б
45.1	ацетон	изомасляная кислота
45.2	1,4-дибромбутан	адипиновая кислота
45.3	пропанон	пропановая кислота
45.4	толуол	4-нитрофенилуксусная кислота
45.5	<i>трет</i> -бутилэтилен	3,3-диметилбутановая кислота

Продолжение табл. 13.3

Вариант	Исходное соединение А	Целевой продукт Б
45.6	ацетон	метакриловая кислота
45.7	толуол	коричная кислота
45.8	анизол	4-метоксибензойная кислота
45.9	толуол	3-фенилпропановая кислота
45.10	циклогексанон	ϵ -аминокапроновая кислота
45.11	этанол	кротоновая кислота
45.12	метан	акриловая кислота
45.13	уксусная кислота	малоновая кислота
45.14	бензол	салициловая кислота
45.15	толуол	терефталевая кислота
45.16	гексан	циклогексанкарбоновая кислота
45.17	циклопентанол	5-гидроксивалериановая кислота
45.18	адипиновая кислота	глутаровая кислота
45.19	пропен	масляная кислота
45.20	ацетилен	3-гидрокси-3-метилбутановая кислота
45.21	стирол	бензилуксусная кислота
45.22	ацетилен	3-бромпропановая кислота
45.23	неопентилкарбинол	триметилуксусная кислота
45.24	фумаровая кислота	пировиноградная кислота
45.25	ацетилен	пропиновая кислота
45.26	бензол	янтарная кислота
45.27	бензол	винная кислота
45.28	ацетилен	ацетоуксусная кислота
45.29	уксусная кислота	молочная кислота
45.30	фталевая кислота	антраниловая кислота

14. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Основные термины и понятия

Качественные реакции – реакции, сопровождающиеся какими-либо внешними изменениями: появлением или исчезновением окраски, выпадением осадка, выделением пузырьков газа, появлением специфического запаха и т. п.

Качественные реакции на характерные фрагменты структур основных классов органических соединений с указанием наблюдаемых изменений приведены в табл. 14.1.

Реакция Вагнера – реакция на обнаружение кратных связей (двойной или тройной) с раствором калий перманганата в слабощелочной или нейтральной средах.

Проба Бейльштейна – реакция на выявление галогенов (Cl, Br, I) нагреванием с медной проволокой.

Изонитрильная (карбиламиновая) реакция – реакция на первичные ароматические и алифатические амины с $\text{CHCl}_3/\text{NaOH}$, приводящая к образованию изонитрилов.

Проба Лукаса – реакция с HCl/ZnCl_2 , позволяющая различить первичные, вторичные и третичные спирты.

Иодоформная реакция (иодоформное расщепление) – реакция на выявление метилкетонного и метилкарбинольного фрагментов с избытком I_2 с последующим действием раствора NaOH .

Проба Либена – определение метилкетонов иодоформной реакцией.

Реактив Толленса – аммиачный раствор гидроксида серебра $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$.

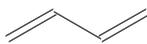
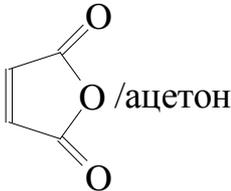
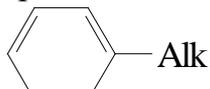
Реакция «серебряного зеркала» – реакция альдегидов с $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$.

Проба Троммера (реакция «медного зеркала») – реакция альдегидов с $\text{CuSO}_4/\text{NaOH}$.

Реактив Фелинга – раствор $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в калиево-натриевой соли винной кислоты.

Реакция Либермана – реакция обнаружения фенолов с незамещенным *para*-положением с использованием азотистой кислоты ($\text{NaNO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$).

Таблица 14.1

Выявляемый фрагмент органического соединения	Реагент (название реакции)	Наблюдаемые изменения
Кратные связи 	$\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ или Br_2/CCl_4	Обесцвечивание желтой окраски брома
	$\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (реакция Вагнера)	Обесцвечивание розовой окраски реактива, появление бурого осадка
Концевая тройная связь $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$	Осадок белого цвета
	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$	Осадок красного цвета
Сопряженные 1,3-двойные связи 	 /ацетон	Выпадение кристаллического осадка при разбавлении водой
Ароматическое кольцо 	$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4, t$	Выпадение осадка либо нерастворимой маслянистой жидкости желтоватого цвета при разбавлении водой
Боковая цепь в ароматическом кольце 	$\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4, t$	Обесцвечивание розовой окраски реактива
Галогены $\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$	Cu (медная проволока) 400°C , 500°C (проба Бейльштейна)	Окрашивание пламени в зеленый цвет
Подвижный галоген: а) $\text{Alk}-\text{Cl}$	$\text{AgNO}_3/\text{спирт}, t$	Осадок: а) белого цвета, темнеющий на свету;

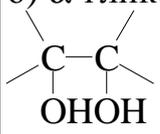
б) Alk–Br	«	б) желтоватого цвета;
в) Alk–I	«	в) желтый

Продолжение табл. 14.1

Выявляемый фрагмент органического соединения	Реагент (название реакции)	Наблюдаемые изменения
Нитрогруппа: —NO ₂		Окрашивание:
а) первичные нитросоединения	NaNO ₂ /H ₂ SO ₄ , затем NaOH	а) красный цвет;
б) вторичные нитросоединения	NaNO ₂ /H ₂ SO ₄	б) синий цвет
Аминогруппа:		
а) первичные алифатические и ароматические амины R–NH ₂	CHCl ₃ /NaOH (изонитрильная или карбиламиновая реакция)	Неприятный запах;
алифатические амины Alk–NH ₂	NaNO ₂ /HCl	выделение газа;
ароматические амины Ar–NH ₂	NaNO ₂ /HCl, затем β-нафтол / NaOH	осадок красного цвета;
	Br ₂ /H ₂ O	обесцвечивание желтой окраски брома и появление белого осадка;
б) вторичные амины R–NH–R	NaNO ₂ /HCl	осадок желтого цвета;

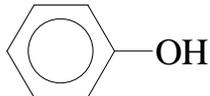
в) третичные жирно-ароматические амины $C_6H_5N(CH_3)_2$	$NaNO_2/HCl$	зеленый цвет
---	--------------	--------------

Продолжение табл. 14.1

Выявляемый фрагмент органического соединения	Реагент (название реакции)	Наблюдаемые изменения
Гидроксильная группа —ОН а) спирты: первичные $R-CH_2OH$ вторичные $R-CH(OH)-R$ третичные $R-CR(OH)-R$ спирты: первичные и вторичные спирты: вторичные $R-CH(OH)-CH_3$ и этанол	Na $HCl/ZnCl_2$ (проба Лукаса) CrO_3/H_2SO_4 $I_2, NaOH$ (иодоформная реакция)	Выделение газа, растворение металлического натрия; помутнение раствора: при нагревании; в течение 5–10 мин. при комнатной температуре; мгновенно при комнатной температуре; изменение окраски реагента с оранжевой на голубовато-зеленую; осадок желтого цвета со специфическим запахом;
б) α -гликоли 	$Cu(OH)_2/NaOH$	растворение голубого осадка и окрашивание раствора в интенсивный синий цвет;

в) фенолы Ar-OH	FeCl ₃ Br ₂ /H ₂ O	окрашивание раствора в фиолетовый, зеленый или другой цвет; обесцвечивание желтой окраски брома и появление белого осадка
--------------------	--	--

Продолжение табл. 14.1

Выявляемый фрагмент органического соединения	Реагент (название реакции)	Наблюдаемые изменения
Фенолы с незамещенным <i>пара</i> -положением 	NaNO ₂ /H ₂ SO ₄ (реакция Либермана)	появление розово-красной окраски
Карбонильная группа $>C=O$ а) альдегиды и кетоны $R-C(=O)H$ $R-C(=O)R$ б) альдегиды и метилкетоны $R-C(=O)H$ $R-C(=O)CH_3$ в) метилкетоны $R-C(=O)CH_3$ г) альдегиды	NH ₂ -NH-Ar NaHSO ₃ I ₂ , NaOH (иодоформная реакция или иодоформное расщепление, проба Либена)	Осадки: желтый, оранжевый, красный цвет; кристаллический осадок; осадок желтого цвета со специфическим запахом; окрашивание

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	<p>фуксинсернистая кислота</p> <p>реактив Толленса: $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ (реакция «серебряного зеркала»)</p> <p>$\text{CuSO}_4/\text{NaOH}$ (проба Троммера, реакция «медного зеркала»)</p>	<p>раствора в пурпурно-фиолетовый цвет;</p> <p>зеркальный осадок на стенках сосуда;</p> <p>изменение окраски осадка от голубой до оранжево-красной;</p>
---	--	---

Окончание табл. 14.1

Выявляемый фрагмент органического соединения	Реагент (название реакции)	Наблюдаемые изменения
<p>алифатические альдегиды</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Alk}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	реактив Фелинга: раствор $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в калиево-натриевой соли винной кислоты	выпадение осадка желтовато-красного цвета
<p>Карбоксильная группа</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	$\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}$ NaOH , затем $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ BaCl_2 или AgNO_3	<p>Выделение газа, растворение кислоты</p> <p>Выпадение осадка нерастворимой соли</p>

Тест для самоконтроля

1. Качественными реакциями на кратную связь являются реакции ненасыщенных соединений с:

- Na_2CO_3 ;
- $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$;
- $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$;
- HBr .

1) a, b; 2) b, c; 3) b, d; 4) c, d.

2. С помощью реакции с металлическим натрием можно различить следующую пару соединений:

- 1) фенол и этанол;
- 2) этанол и диэтиловый эфир;

- 3) этанол и уксусную кислоту;
- 4) этанол и этиленгликоль.

3. С помощью реакции с AgNO_3 /спирт можно различить следующую пару соединений:

- a) хлорбензол и бензилхлорид;
- b) бензилхлорид и толуол;
- c) бензилхлорид и бутилхлорид;
- d) бензол и хлорбензол.

1) a, b; 2) b, c; 3) b, d; 4) c, d.

4. С помощью реакции с CuCl/NH_3 можно различить следующую пару соединений:

- a) гексин-1 и гексин-2;
- b) фенилацетилен и стирол;
- c) дифенилацетилен и бензол;
- d) гексен-1 и гексин-2.

1) a, b; 2) b, c; 3) b, d; 4) c, d.

5. Укажите реагент, с помощью которого можно различить бензол и кумол:

- 1) $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$;
- 2) $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$;
- 3) $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$;
- 4) $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$.

6. Изомерные спирты: триметилкарбинол, *втор*-бутиловый спирт и бутанол-1 можно различить с помощью реакции с:

- 1) Na;
- 2) $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{NaOH}$;
- 3) HCl/ZnCl_2 ;
- 4) H_2SO_4 конц.

7. Анилин и бензиламин можно различить с помощью реакции со следующими реагентами:

- a) NaNO_2/HCl ;
- b) $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$;
- c) $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$;
- d) $\text{HCl}_{\text{конц}}$.

1) a, b; 2) b, c; 3) b, d; 4) c, d.

8. Нитробензол и нитроциклогексан можно различить с помощью реакции со следующими реагентами:

- a) NaOH/H₂O;
- b) NaNO₂/HCl;
- c) Br₂/H₂O;
- d) HCl_{конц.}

1) a, b; 2) b, c; 3) b, d; 4) c, d.

9. Бутанол-1 и бутаналь можно различить с помощью:

- a) NaHSO₃;
- b) NH₂NH₂;
- c) I₂/ NaOH;
- d) Ag(NH₃)₂OH.

1) a, b; 2) b, c; 3) b, d; 4) a, d.

10. Растворы бензойной кислоты и *m*-крезола можно различить с помощью:

- a) Na;
- b) NaHCO₃;
- c) NaOH;
- d) FeCl₃.

1) a, b; 2) b, c; 3) b, d; 4) c, d

Индивидуальные задания

46. Составьте план эксперимента, в ходе которого, используя качественные реакции и пробы, можно различить соединения **А**, **Б**, **В**, приведенные в табл.14.2. Запишите уравнения использованных при этом реакций, укажите наблюдаемые визуальные изменения.

Таблица 14.2

Вариант	Соединение А	Соединение Б	Соединение В
46.1	<i>n</i> -ксилол	<i>n</i> -крезол	<i>n</i> -толилкарбинол
46.2	бутин-1	бутадиен-1,3	бутен-2
46.3	пентанол-2	пентанон-2	пентанон-3
46.4	бромбензол	1-бром-3-	4-пропилбромбензол

		фенилпропан	
46.5	этилацетат	ацетон	дипропиловый эфир
46.6	муравьиная кислота	уксусная кислота	бензойная кислота
46.7	бензол	циклогексен	циклогексан
46.8	циклогексанон	метилбутилкетон	циклогексанкарбальдегид
46.9	циклогексан	циклогексен	гексан
46.10	кротоновый альдегид	масляный альдегид	масляная кислота
46.11	акриловый альдегид	ацетон	масляный альдегид
46.12	бутилацетилен	диэтилацетилен	этилбензол

Окончание табл. 14.2

Вариант	Соединение А	Соединение Б	Соединение В
46.13	неопентиловый спирт	сорбит	гексаналь
46.14	глицерин	пропанол-2	пропаналь
46.15	пропановая кислота	акриловая кислота	акрилонитрил
46.16	этилбутират	метилбутиловый эфир	пропилкарбинол
46.17	бутанон	бутаналь	масляная кислота
46.18	коричная кислота	бензойная кислота	резорцин
46.19	фенилацетилен	дифенилацетилен	дифенил
46.20	бензол	стирол	этилбензол
46.21	анилин	бензиламин	глицин
46.22	триэтиламин	1-нитробутан	2-метил-2-нитропропан
46.23	1-бутанами́н	метилбутиламин	анилин
46.24	муравьиная кислота	бензойная кислота	этилбензоат
46.25	<i>n</i> -крезол	бензиловый спирт	анизол
46.26	бензоилхлорид	бензамид	этилбензоат
46.27	фенол	анилин	нитробензол
46.28	салициловая кислота	фенол	бензойная кислота

46.29	олеиновая кислота	стеариновая кислота	тристеарин
46.30	аланин	пропиоамид	N,N-диметилформамид

ОТВЕТЫ К ТЕСТАМ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

№ задачи	№ раздела													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	3	4	3	3	3	3	1	3	3	3	2	4	2	2
2	3	3	2	3	4	4	4	2	2	4	4	4	3	2
3	2	2	3	2	2	3	3	1	4	2	2	2	4	1
4	4	1	4	4	3	2	2	1	2	2	3	2	1	1
5	1	3	1	4	2	3	4	3	1	4	2	3	4	4
6	3	1	2	2	2	2	2	4	2	3	1	2	3	3
7	2	4	1	2	3	3	3	2	2	2	3	1	2	1
8	3	3	4	4	2	3	1	3	3	1	2	3	1	1
9	2	2	2	3	4	3	2	1	1	2	4	3	4	4
10	3	3	4	2	3	3	4	3	4	4	2	1	3	3

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ ОСНОВНЫХ ТЕРМИНОВ И ПОНЯТИЙ

- Абсолютная конфигурация 43
Азосоединения 156
Азосокрасители 156
Азосоставляющая 156
Активирующая группа 113
Алкадиены 89
Алкалоид 143
Алканы 80
Алкены 89
Алкилирование
по Фриделю – Крафтсу 112
Алкильная группа 8
Алкины 89
Алкоксид-анион 165
Альдегид 181
Альдольная конденсация 182
Амбидентный ион 123
Амиды карбоновых кислот 198
Амины 143
Ангидриды карбоновых кислот 197
Анионная полимеризация 90
Апротонный растворитель 123
Арены 112
Арины 124
Ароматические diaзосоединения 156
Ароматические углеводороды 112
Атактический полимер 91
Атомная орбиталь (АО) 22
Ахиральная молекула 43
Ацеталь 182
Ацетилениды 91
Ациклические соединения 6
Ацил 197
Ацилат 197
Ацилий-ион 112
Ацилирование
по Фриделю – Крафтсу 112
Аци-форма 142
Барьер вращения 43
Бензильная защита 113
Бензильный атом углерода 113
Бензолониевый ион 125
Бимолекулярное нуклеофильное замещение (S_N2) 23
Бимолекулярное элиминирование ($E2$) 124
Вицинальные атомы или группы (*виц-*) 123
Водородная связь 22
Восстановительное аминирование 143
Восстановление по Берчу 114
Вторичный атом углерода 6
Вторичный спирт 165
Вторичный углеводородный радикал 9
Галогенангидриды карбоновых кислот 197
Галогенопроизводные углеводов 123
Геминальные атомы или группы (*гем-*) 123
Гетерогенный катализ 60
Гетеролиз 59
Гетеролитическая реакция 60
Гетерополимер 90
Гетероциклические соединения 7
Гибридизация 22
 sp^3 -Гибридизация 23
 sp^2 -Гибридизация 23
 sp -Гибридизация 23
Гидразоны 182
Гликоли 165
Глицерины 165
Гомогенный катализ 60
Гомолиз 59
Гомолитическая реакция 60
Гомологический ряд 5
Гомополимер 90
Дегидробензол 124
Деактивирующая группа 113
Декарбоксилирование 198
Делокализованные связи 23
Десульфирование 112
Diaзосоединения 156
Diaзосоставляющая 156
Диастереомеры 46
Диенофил 91
Диполярный апротонный растворитель 123

Диспропорционирование
 (перераспределение) 80
 Длина связи 23
Енамины 143
 Енол 181
 Енолы 165
 Енолят-ион 165
 Заместители *мета*-ориентанты 113
 Заместители *орто*-
 и *пара*-ориентанты 113
 Заместитель 7
 ω -Замещенная кислота 197
 Замещенные карбоновые кислоты 197
 Заслоненная конформация 42
 Заторможенная конформация 42
Изоалканы 80
 Изолированные бензольные кольца 114
 Изолированные двойные связи 89
мета-Изомер 112
орто-Изомер 112
пара-Изомер 112
 Изомеры положения 6
 Изомеры углеродного скелета 6
 Изомеры функциональной группы 6
 Изонитрильная реакция 208
 Изотактический полимер 90
 Имины 144
 Ингибитор радикальной реакции 80
 Индуктивный эффект 24
 Инициатор радикальной реакции 80
 Интермедиат 59
 Иодоформная реакция 208
 Ион бромония 89
 Ионная связь 22
 Ионно-координационная
 полимеризация 90
Карбоанион 59
 Карбокатион 59
 Карбоновые кислоты 197
 Карбоциклические соединения 7
 Катализ 60
 Катализатор 60
 Катионная полимеризация 90
 Качественные реакции 208
 Кетен 181
 Кето-енольная таутомерия 181
 Кетон 181
 Кето-форма 181
 Кинетически контролируемая
 реакция 60
 С–Н-кислота 91
 Кислота Бренстеда 61
 Кислота Льюиса 61
 Ковалентная связь 22
 Коллигация 22
 Комплекс Мейзенгеймера 125
 σ -Комплекс 113
 π -Комплекс 89
 Конденсированные бензольные
 кольца 114
 Константа скорости реакции 58
 Конфигурация молекул 42
 Конформации 42
 Конформационная изомерия 43
 Конформер 42
 Координата реакции 59
 Координация 22
 Краун-эфиры 166
 Кротоновая конденсация 182
 Кумулированные двойные связи 89
 Лимитирующая стадия реакции 58
 Локализованные связи 23
 Локант 7
Мезомерный эффект 24
 Механизм реакции 58
 Молекулярная орбиталь (МО) 22
 Молекулярная формула 5
 Молекулярность реакции 59
 Мономолекулярное нуклеофильное
 замещение (S_N1) 123
 Мономолекулярное
 элиминирование ($E1$) 124
 Монофункциональные соединения 7
Небензоидные ароматические
 соединения 112
 Непредельные углеводороды 89
 Несогласованная ориентация 113
 Нитрилы 198
 Нитро- и аци-нитро-таутомерия 142
 Нитрование 112
 Нитронат-ион 142
 Нитросоединения 142
 Нитро-форма 142

Номенклатура органических соединений 7
R, S-Номенклатура 44
 Нормальные алканы 44
 Нормальный углеродный скелет 80
 Нуклеофильное замещение в активированных арилгалогенидах (*S_NAr*) 125
 Нуклеофильное замещение в неактивированных арилгалогенидах 124
 Нуклеофильность 60
 Нуклеофильные реагенты 60
 Нуклеофуг 123
Обращение конфигурации 124
 Общая формула гомологического ряда 5
 Оксимы 182
 Ониевый ион 59
 Оптическая активность 44
 Основание Бренстеда 61
 Основание Льюиса 61
 Основания Шиффа 144
 Ось симметрии 44
 Относительная конфигурация 43
 Относительная электроотрицательность 23
Первичный атом углерода 6
 Первичный спирт 165
 Первичный углеводородный радикал 9
 Перегруппировка 61
 Перегруппировка Гофмана 143
 Перекрестная реакция Канницаро 183
 Перегруппировка Фриса 166
 Перекрестная альдольная конденсация 183
 Переходное состояние 59
 Переэтерификация 198
 Перициклическая реакция 60
 Плоскополяризованный свет 44
 Плоскость симметрии 44
 Полимеризация 90
 Полициклический ароматический углеводород 114
 Полифункциональные соединения 7
 Полуацеталь 182
 Полукеталь 182
 Поляризуемость связи 23
 Полярность связи 23
 Порядок реакции 58
 Правило Гофмана 143
 Правило Зайцева 90
 Правило Корнблюма 123
 Правило Марковникова 89
 Принцип аддитивности 23
 Проба Бейльштейна 208
 Проба Либена 208
 Проба Лукаса 165, 208
 Проба Троммера 208
 Проекционные формулы Фишера 46
 Проекция Ньюмена 43
 Простые эфиры 166
 Протонный растворитель 123
Радикальная полимеризация 90
 Радикально-функциональная номенклатура 12
 Разветвленный углеродный скелет 6
 Рацемизация 124
 Рацемическая смесь 46
 Рациональная номенклатура 10
 Реагент 58
 Реактив Толленса 208
 Реактив Фелинга 208
 Реакции боковой цепи алкилбензолов 114
 Реакции Зандмейера 156
 Реакционная способность 58
 Реакция азосочетания 156
 Реакция алкилирования 123
 Реакция ацилирования 198
 Реакция Вагнера 208
 Реакция Вильямсона 166
 Реакция Габриэля 143
 Реакция Геля – Фольганда – Зелинского 198
 Реакция Генри (Анри) 142
 Реакция диазотирования 156
 Реакция замещения 61
 Реакция Зинина 142
 Реакция Канницаро 183
 Реакция Кижнера – Вольфа 183
 Реакция Клеменсена 183
 Реакция Кляйзена – Шмидта 183
 Реакция Кольбе – Шмидта 165
 Реакция Либермана 208

Реакция отщепления или
 элиминирование 61
 Реакция присоединения 61
 Реакция «серебряного зеркала» 208
 Реакция Реймара – Тимана 166
 Реакция Розенмунда – Зайцева 198
 Реакция Шоттен – Баумана 166
 Реакция электрофильного замещения 112
 Реакция этерификации 198
 Региоселективность 61
 Рекомбинация радикалов 80
 Родоначальное название 7
 Свободный радикал 59
 π-Связь 23
 σ-Связь 23
 Синдиотактический полимер 91
 Систематическая номенклатура ИЮПАК 10
 Систематическое название 7
 Скелетная формула 5
 Скорость реакции 58
 Скошенная конформация 42
 Сложноэфирная конденсация
 Кляйзена 198
 Сложные эфиры 197
 Согласованная ориентация 113
 Сокращенная структурная формула 5
 Соли диазония 156
 Соли карбоновых кислот 197
 Сопряжение 23
 Сопряженная система 24
n,π-Сопряженная система 24
π,π-Сопряженная система 24
 Сопряженное присоединение 91
 Сопряженные двойные связи 89
 Сохранение конфигурации 124
 Спирты (алканолы) 165
 Старшая (главная) группа 7
 Старшинство заместителей 45
 Стереоизомерия 42
 Стереоизомеры 42
 Стереорегулярная полимеризация 90
 Стереоселективная реакция 61
 Строение молекулы 5
 Структурная формула 5
 Структурные изомеры 6
 Субстрат 58
 Сульфирование 112
 Таутомерия 142
 Термодинамически контролируемая
 реакция 60
 Термолиз 80
 Третичный атом углерода 6
 Третичный спирт 165
 Третичный углеводородный радикал 10
 Трехмерные клиновидные проекции 47
 Тривиальное название 7
 Углеводороды 7
 Углеродный скелет 6
 Удельное вращение 44
 Умножающие префиксы 7
 Фактор парциальной скорости 113
 Феноксид-анион 165
 Фенолы 165
мезо-Форма 47
трео-Форма 46
эритро-Форма 46
 Фотолиз 80
 Функциональная группа 7
 Хемоселективность 61
 Химическая реакция 58
 Химическая связь 22
 Хиноны 181
 Хиральная молекула 43
 Хиральность 43
 Центр симметрии 44
 Цепная реакция 80
 Циклические соединения 7
 Циклоприсоединение 91
 Четвертичные аммониевые
 соединения 143
 Четвертичный атом углерода 6
 Электроноакцепторные группы 24
 Электронодонорные группы 24
 Электрофильность 60
 Электрофильные реагенты 60
 Элиминирование по Коупу 144
 Эмпирическая формула 5
 Энантиомерия (оптическая изомерия) 44
 Энантиомеры 44
 Энергетическая диаграмма реакции 59
 Энергия связи 23
 Энергия стабилизации 24
 Эпоксиды 166
 Эффект Караша 9

ЛИТЕРАТУРА

1. Органическая химия. Реакционная способность основных классов органических соединений: учеб. пособие / А. Э. Щербина [и др.]. – Минск: БГТУ, 2000. – 612 с.
2. Травень, В. Ф. Органическая химия: учеб. для вузов: в 2 т. / В. Ф. Травень. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. – Т. 1: Органическая химия. – 728 с.
3. Травень, В. Ф. Органическая химия: учеб. для вузов: в 2 т. / В. Ф. Травень. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – Т. 2: Органическая химия. – 582 с.
4. Органическая химия: учеб. для вузов: в 2 кн. / В. Л. Белобородов [и др.]; под общ. ред. Н. А. Тюкавкиной. – М.: Дрофа, 2002. – Кн. 1: Основной курс. – 640 с.