

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Программа, методические указания и контрольные задания для студентов заочной формы обучения специальностей 1-48 02 01 «Биотехнология», 1-54 01 03 «Физико-химические методы и приборы контроля качества продукции», 1-57 01 01 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов»

Минск 2006

УДК 547(075.8)
ББК 24.2я7
О-64

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом университета

Составители:

М. А., Кушнер, И. П. Антонец

Рецензент

доцент кафедры биотехнологии и биоэкологии,
кандидат химических наук *Р. М. Маркевич*

По тематическому плану изданий учебно-методической литературы университета на 2006 год. Поз. 143.

Для студентов специальностей 1-48 02 01 «Биотехнология», 1-54 01 03 «Физико-химические методы и приборы контроля качества продукции», 1-57 01 01 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов».

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2006

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Составители:

Кушнер Марина Александровна
Антоневич Инесса Петровна

Редактор Ю. В. Кравцова

Подписано в печать 22.03.2006. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 2,9. Уч.-изд. л. 3,0.
Тираж 150 экз. Заказ

Учреждение образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220050. Минск, Свердлова, 13а.
ЛИ № 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220050. Минск, Свердлова, 13.
ЛП № 02330/0056739 от 22.01.2004.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Органическая химия является одним из главных источников формирования и развития как фундаментальных естественнонаучных знаний и идей, так и практических навыков будущих химиков-технологов.

Органическая химия обеспечивает необходимый объем знаний, востребованных при изучении целого ряда специальных дисциплин, составляющих основу учебных планов подготовки инженеров-технологов. В результате изучения органической химии закладываются базисные знания, необходимые для понимания технологических процессов и управления ими, успешного преодоления постоянно усложняющихся технологических проблем, которые связаны с использованием органических веществ в биохимии, фармакологии, производстве и потреблении продуктов пищевого и промышленного производства.

Изучение органической химии студентом-заочником должно осуществляться в соответствии с той последовательностью и логикой изложения материала, которая предусмотрена приведенной в данных методических указаниях программой. Так, рассмотрению строения, способов получения и свойств органических веществ различных классов обязательно предшествуют базовые разделы курса, такие, как классификация и номенклатура органических соединений. Понимание материала курса и подготовка студентов к самостоятельному выполнению контрольных работ также невозможны без усвоения вопросов электронного строения атомов углерода, водорода и гетероатомов, их химических связей, взаимного влияния атомов в молекулах, сопряжения и ароматичности, кислотности и основности, механизмов важнейших типов органических реакций.

На основании этих приоритетных знаний студент должен более осмысленно работать над материалом по темам, посвященным углеводородам (алканам, алкенам, алкинам, алкадиенам) и их галоген-, азот- и кислородсодержащим функциональным производным.

В рабочей программе в конце каждого раздела имеются вопросы для самопроверки, отвечая на которые студент может проверить качество усвоения материала и свою готовность к выполнению контрольных работ.

ПРОГРАММА

1. Введение

Предмет органической химии. Этапы развития органической химии. Основное сырье для получения органических веществ: нефть, природный газ, уголь, сланцы, растительное сырье, организмы животных. Тонкий и промышленный органический синтез, микробиологический синтез.

Вопросы экологии и проблемы сохранения окружающей среды при промышленном производстве органических веществ.

Вопросы для самопроверки

1. Охарактеризуйте возобновляемые и невозобновляемые источники получения органических соединений.
2. Производство каких органических веществ относится к промышленному органическому синтезу?
3. Какие вещества получают тонким органическим синтезом?
4. Охарактеризуйте особенности микробиологического синтеза.

2. Классификация, изомерия и номенклатура важнейших классов ациклических органических соединений

2.1. Строение органических веществ и структурная изомерия

Понятие углеродного скелета молекулы органического соединения: скелет нормальный и разветвленный. Классификация атомов углерода – первичные, вторичные, третичные и четвертичные атомы углерода. Классификация функциональных производных углеводородов по характеру функциональной группы. Изображение строения органического соединения с помощью структурной формулы.

Структурная изомерия органических соединений. Причины, обуславливающие изомерию: различное строение углеродного скелета и различное положение функциональной группы. Понятие о стереоизомерии.

2.2. Основы рациональной номенклатуры и номенклатуры IUPAC

Гомологический ряд алканов как основа номенклатуры IUPAC. Углеводородные остатки, или алкилы. Классификация и названия алкилов.

Принципы образования названий органических соединений, принадлежащих к различным классам, в соответствии с рациональной номенклатурой и номенклатурой IUPAC (названия алканов, алкенов, алкинов, диеновых углеводородов, галогенопроизводных углеводородов, спиртов, фенолов, альдегидов, кетонов, нитросоединений, аминов, карбоновых кислот и их производных). Родоначальные названия (основы) основных классов органических соединений по рациональной номенклатуре.

Вопросы для самопроверки

1. Что определяет принадлежность органического вещества к конкретному классу органических соединений? Приведите функциональные группы спиртов, фенолов, нитросоединений, аминов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и их производных.

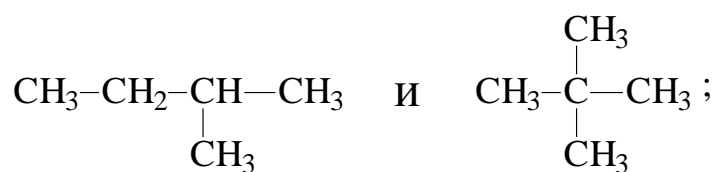
2. Что определяет классификацию атомов углерода на первичные, вторичные, третичные и четвертичные?

3. Какой атом следует мысленно отнять от молекулы углеводорода для того, чтобы образовать углеводородный остаток, или алкил?

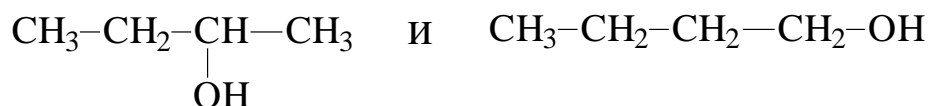
4. Дайте определение понятия «структурные изомеры».

5. Чем обусловлена изомерия приведенных ниже пар органических соединений (строением углеродного скелета или положением функциональной группы)?

а)



б)



в) Дайте названия приведенным выше органическим соединениям по рациональной номенклатуре и номенклатуре IUPAC.

3. Химическая связь. Химическая реакция

3.1. Ковалентная связь

Способы образования ковалентной связи: коллигация, координация, донорно-акцепторная связь. Атомные и молекулярные орбитали. Квантово-химическое описание атомов элементов 2-го периода, квантовые числа. Основные характеристики ковалентной связи; энергия диссоциации связи, теплота образования соединения из атомов и теплота сгорания, длина связи, полярность и поляризуемость. Гибридные состояния атома углерода. Классификация ковалентных связей по типу перекрывания атомных орбиталей, характеристики σ - и π -связи. Локализованная и делокализованная ковалентная связь (сопряженные связи). Энергия делокализации, или сопряжения. Отклонения от аддитивности энергетических и других физико-химических величин при образовании сопряженных связей. Типы сопряженных систем (π, π - и n, π -). Условия образования сопряженных систем и способы изображения делокализованных связей.

Электронные смещения в молекулах органических соединений: индуктивный (I) и мезомерный (M) эффекты. Гиперконъюгация. Влияние структуры молекулы органического вещества на возможность проявления и знак электронного эффекта. Способы изображения электронных эффектов. Сочетания электронных эффектов ($-I$ и $-M$; $-I < +M$; $-I > +M$; $+I$ и $+M$). Теория резонанса и каноничные резонансные структуры.

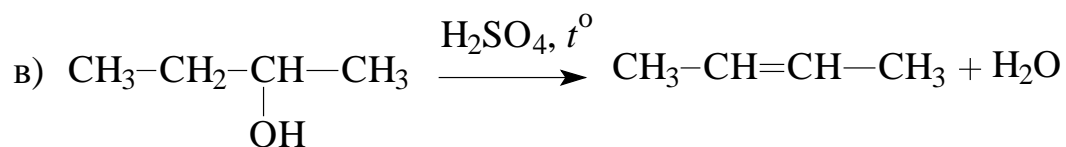
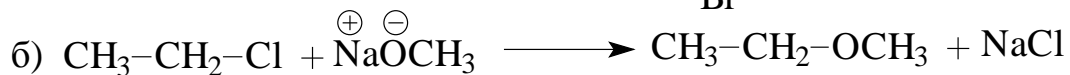
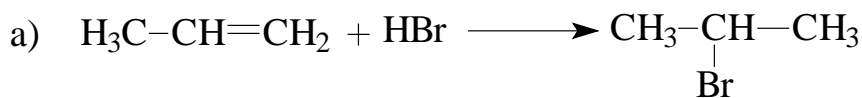
3.2. Химическая реакция

Основные положения теории реакционной способности органических соединений. Понятия о субстрате, реагенте, переходном состоянии, интермедиате. Механизм реакции. Лимитирующая стадия реакции. Энергетическая диаграмма реакции. Классификация органических реакций: а) по характеру превращения: реакции замещения, присоединения, элиминирования (отщепления), циклоприсоединение, перегруппировка; б) по способу разрыва и образования связи: гетеролитические, гомолитические реакции и перicyклические реакции. Классификация химических реагентов: нуклеофильные, электрофильные, радикальные. Символ химической реакции.

Общие представления о протолитической теории кислот и оснований Лоури – Бренстеда и теории Льюиса.

Вопросы для самопроверки

1. Какие гибридные состояния характерны для атома углерода?
2. В чем различие между σ - и π -связями?
3. Дайте определение понятия «индуктивный электронный эффект» и поясните, от чего зависит его знак?
4. Охарактеризуйте условия образования в молекуле сопряженных связей. Какие типы сопряженных систем вы знаете?
5. Дайте определение понятия «мезомерный электронный эффект» и поясните, от чего зависит его знак?
6. Какие факторы влияют на осуществление разрыва ковалентной связи по гомо- и гетеролитическому типу?
7. Охарактеризуйте нуклеофильные реагенты с точки зрения проявления ими электронодонорных или электроноакцепторных свойств. Приведите примеры Н-, С-, N- и О-нуклеофилов.
8. Охарактеризуйте электрофильные реагенты с точки зрения проявления ими электронодонорных или электроноакцепторных свойств. Приведите примеры Н-, С-, N- и О-электрофилов.
9. Дайте определение кислоты и основания в соответствии с протолитической теорией и с теорией Льюиса.
10. Для приведенных ниже реакций укажите субстрат, реагент, способ разрыва связи и символ реакции:



4. Углеводороды

4.1. Предельные углеводороды (алканы)

Гомологический ряд алканов. Промышленные способы получения алканов: переработка нефти и природного газа, гидрогенизация углей, мазута и др. Лабораторные методы: реакции Вюрца, Кольбе, гидрирование и восстановление ненасыщенных, аромати-

ческих углеводородов, галогенопроизводных алканов, сплавление солей карбоновых кислот со щелочью.

Строение алканов. Основные физические параметры σ_{C-C} - и σ_{C-H} -связей. Общая характеристика реакционной способности алканов. Алкильные радикалы и их относительная стабильность. Общая схема механизма цепных радикальных реакций замещения (S_R) и примеры конкретных реакций: галогенирование, нитрование (реакция Коновалова), сульфирование и сульфохлорирование алканов. Дегидрирование алканов. Крекинг алканов.

Вопросы для самопроверки

1. Сколько углеводородов образуется при действии металлического натрия на смесь двух различных галогеналканов?
2. Какая из реакций получения алканов протекает с уменьшением числа C-атомов в углеродном скелете продукта реакции по сравнению с исходным веществом?
3. Гидрированием каких углеводородов можно получить алканы?
4. Почему для алканов характерны реакции, протекающие посредством гомолитического разрыва связи?
5. Приведите уравнение и укажите условия реакции хлорирования 2-метилбутана. Назовите образующиеся вещества. Почему в данной реакции образуется смесь четырех изомерных хлорпроизводных этого алкана?
6. Приведите уравнения и укажите условия реакций бромирования и нитрования по Коновалову 2-метилпропана. Какое направление этих реакций является преимущественным и почему? Приведите схему механизма S_R -реакции.
7. Приведите ряд увеличения стабильности алкильных радикалов в зависимости от их строения.

4.2. Непредельные углеводороды

Классификация непредельных углеводородов: алкены, алкины, алкадиены. Методы получения непредельных соединений: крекинг и пиролиз нефти, дегидрирование алканов, дегалогенирование (отщепление галогенов) и дегидрогалогенирование (отщепление галогеноводородов) галогенопроизводных углеводородов, дегидратация спиртов. Правило Зайцева. Получение ацетилена карбидным способом, высокотемпературным и термоокислительным пиролизом метана; получение гомологов

ацетилену алкилированием ацетиленидов щелочных металлов.

Структурная и пространственная изомерия алкенов. Z,E-номенклатура алкенов. Особенности π -связи. Электронное строение непредельных углеводородов. Образование сопряженной системы в молекуле бутадиена-1,3.

Химические свойства алкенов, алкадиенов и алкинов. Общая схема механизма реакций электрофильного присоединения (A_E -реакции) и относительная стабильность карбокатионов. Примеры реакций присоединения галогенов, галогеноводородов, воды, кислот (H_2SO_4 , CF_3COOH , $HOCl$ и др.). Правило Марковникова. Гидрирование непредельных углеводородов. Карбонилирование и боргидрирование алкенов и алкинов. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения диенов. Сравнение реакционной способности алкенов, алкинов и алкадиенов в A_E -реакциях. Пероксидный эффект Караша.

Гидратация алкинов (реакция Кучерова). Реакции нуклеофильного присоединения к алкинам (A_N -реакции): присоединение спиртов, уксусной кислоты, цианистого водорода. Кислотные свойства терминальных алкинов.

Реакции окисления непредельных углеводородов: реакция Прилежаева, окисление по Вагнеру, жесткое окисление, озонирование.

Реакции полимеризации. Полиэтилен, полипропилен, натуральный и синтетический каучуки, хлоропреновый каучук, поливинилхлорид, поливинилацетат, поливиниловый спирт, полиакрилонитрил, полиакрилаты. Экологические аспекты производства и использования высокомолекулярных соединений.

Вопросы для самопроверки

1. На примере получения бутена-2 проиллюстрируйте основные способы введения кратной связи в углеводородный скелет молекулы – дегидрирование, дегалогенирование, дегидрогалогенирование, дегидратация. Сформулируйте правило Зайцева.

2. Приведите уравнения и укажите условия реакций гидробромирования, хлорирования, гидратации, взаимодействия с H_2SO_4 на холоду 2-метилбутена-2. Для реакции гидробромирования приведите схему механизма A_E -реакции и с помощью этой схемы объясните правило Марковникова.

3. Какие из реакций алкенов ведут к получению двухатомных спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот?

4. Приведите схему реакций полимеризации бутена-2 и изопрена.

5. Почему реакции присоединения к сопряженным алкадиенам могут протекать как 1,2- и 1,4-присоединение? Какие факторы влияют на выход продуктов соответственно 1,2- и 1,4-присоединения?

6. В чем особенности реакций терминальных алкинов с сильными основаниями? Как, используя эту реакцию, можно синтезировать гомологи ацетилена?

4.3. Ароматические углеводороды ряда бензола (арены)

Классификация, изомерия и номенклатура гомологов и производных бензола.

Источники и способы получения ароматических углеводородов: коксовый газ, каменноугольная смола, ароматизация нефти, получение гомологов бензола по Вюрцу – Фиттигу, Фриделю – Крафтсу, декарбокислированием ароматических карбоновых кислот, циклотримеризацией ацетилена и его гомологов.

Особенности электронного строения бензола. Циклические сопряженные π -системы. Энергия делокализации (резонанса, стабилизации). Понятия «ароматические свойства» и «ароматичность». Правило ароматичности Хюккеля.

Химические свойства аренов. Реакции электрофильного замещения (S_E): галогенирование, нитрование, сульфирование, алкилирование, ацилирование. Механизм S_E -реакций, π - и σ -аддукты. Электронные эффекты и классификация заместителей в ароматическом кольце (электронодонорные и электроноакцепторные, активирующие и дезактивирующие). Влияние природы заместителя на скорость и направление S_E -реакций. Согласованная и несогласованная ориентация.

Реакции гомологов бензола по боковым цепям: галогенирование, нитрование, окисление.

Общие представления о многоядерных ароматических углеводородах: нафталин, антрацен, фенантрен и др.

Физиологическое воздействие ароматических углеводородов на животных и человека. Канцерогены. Способы борьбы с загрязнением окружающей среды ароматическими соединениями.

Вопросы для самопроверки

1. В каком гибридном состоянии находятся атомы углерода в молекуле бензола? Охарактеризуйте строение бензола и сформулируйте квантово-механические критерии ароматичности.

2. Какие промежуточные частицы образуются в ходе реакции электрофильного замещения? Какие факторы влияют на стабильность σ -аддукта, образующегося в лимитирующей стадии S_E -реакций?

3. Какие заместители в ароматическом кольце называются заместителями 1-го рода? Охарактеризуйте влияние этих атомов и групп на направление и скорость реакции S_E .

4. Какие заместители в ароматическом кольце называются заместителями 2-го рода? Охарактеризуйте влияние этих атомов и групп на направление и скорость реакции S_E .

5. Приведите уравнения реакций нитрования и бромирования в ароматическое кольцо толуола и нитробензола.

6. По какому механизму предпочтительно идут реакции по боковым цепям гомологов бензола? Приведите уравнения реакций нитрования и бромирования толуола по боковой цепи.

5. Галогенопроизводные углеводородов

Классификация галогенопроизводных углеводородов в зависимости от гибридного состояния атома углерода, связанного с галогеном. Номенклатура и изомерия галогеналканов. Физические свойства галогенопроизводных углеводородов. Характеристика связи C–Hal (полярность, поляризуемость, энергия связи). Способы получения галогеналканов: прямое галогенирование углеводородов, присоединение галогеноводородных кислот к ненасыщенным углеводородам, замещение гидроксильной группы и других групп на галоген.

Химические свойства галогенопроизводных углеводородов. Галонгеналканы как алкилирующие средства. Реакции мономолекулярного и бимолекулярного нуклеофильного замещения (S_N1 и S_N2), стереохимический результат. Влияние строения углеводородного радикала, природы галогена, нуклеофильности реагента и природы растворителя на механизм реакции. Реакции с амбидентными нуклеофилами. Реакции элиминирования, правило Зайцева. Конкуренция реакций нуклеофильного замещения и элиминирования. Особенности реакций нуклеофильного замещения галогена в ароматических галогенопроизводных.

Важнейшие представители галогенопроизводных углеводородов: галогеносодержащие растворители, фреоны, тефлон, поливинилхлорид, хлоропрен.

Влияние галогеносодержащих органических соединений на окружающую среду, ксенобиотики типа диоксина.

Вопросы для самопроверки

1. Приведите уравнения реакций получения 2-бромпропана из соответствующего алкана, алкена, спирта.

2. Почему галогеналканы являются хорошими алкилирующими средствами?

3. Какие галогенопроизводные алканов реагируют с нуклеофильными реагентами по S_N2 -механизму? Какие растворители способствуют преимущественному протеканию реакции по этому механизму?

4. Какие галогенопроизводные алканов реагируют с нуклеофильными реагентами по S_N1 -механизму? Какие растворители способствуют преимущественному протеканию реакции по этому механизму?

5. От каких факторов зависит конкуренция реакций нуклеофильного замещения и элиминирования?

6. Азотсодержащие производные углеводородов

Классификация азотсодержащих производных углеводородов: нитросоединения, амины, соли диазония, азо- и diaзосоединения.

6.1. Нитросоединения

Понятие о первичных, вторичных, третичных алифатических и ароматических нитросоединениях. Изомерия и номенклатура нитросоединений. Способы получения нитросоединений: а) реакция нитрования алканов и аренов; б) S_N -реакция галогенопроизводных с солями азотистой кислоты. Электронное строение нитрогруппы. Электронные эффекты, проявляемые нитрогруппой в алифатических и ароматических соединениях.

Химические свойства нитросоединений: восстановление нитросоединений в кислой, нейтральной и щелочной среде; СН-кислотность, таутомерия, реакции с азотистой кислотой; влияние нитрогруппы на S_E - и S_N -реакции в бензольном кольце.

Экологические проблемы производства и применения нитросоединений.

6.2. Амины

Классификация аминов: первичные, вторичные, третичные алифатические и ароматические амины. Изомерия и номенклатура аминов. Способы получения аминов: восстановление нитросоединений, нитрилов и изонитрилов, алкилирование аммиака и аминов, расщепление амидов кислот (перегруппировка Гофмана), фталимидный метод. Водородная связь, ее влияние на физические свойства аминов.

Химические свойства: амины как основания, влияние строения амина на его основность; реакции алкилирования, ацилирования аминов. Влияние аминогруппы (I-, M-эффекты) на скорость и направление реакций электрофильного замещения (S_E) ароматических соединений; методы защиты аминогруппы (аммонийная и ацильная); галогенирование, нитрование, сульфирование ароматических аминов.

Качественные реакции аминов: с азотистой кислотой, с бромной водой, изонитрильная проба. Экологические проблемы производства и применения алкил- и ариламинов.

Экологические проблемы производства и применения аминов.

6.3. Соли диазония

Реакция диазотирования как способ получения солей диазония: механизм реакции, влияние среды и температуры, побочные реакции. Реакции солей диазония с выделением азота: замещение на гидроксильную, алкоксигруппу, галогены (реакции Зандмейера), нитрогруппу, цианогруппу, водород.

Реакции без выделения азота: реакции азосочетания с фенолами и третичными жирноароматическими аминами как способ получения азокрасителей, условия (рН среды) и механизм реакции.

Вопросы для самопроверки

1. Приведите структурные формулы 2-метил-1-нитропропана, 2-метил-2-нитробутана, 2-метил-3-нитропентана. Классифицируйте эти соединения.

2. Приведите структурные формулы бутиламина, дипропиламина и триметиламина. Классифицируйте эти соединения.

3. Почему атом водорода у углерода, связанного с нитрогруппой, проявляет повышенную подвижность?

4. Напишите уравнения реакций получения 2-нитробутана из бутана и 2-бромбутана. Для каждой реакции укажите символ (S_N или S_R).

5. Напишите уравнение реакции восстановления 4-нитротолуола в кислой среде.

6. Как влияет водородная связь на физические свойства аминов?

7. Почему амины проявляют свойства оснований? Сравните основность первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов.

8. Напишите уравнения реакций азотистой кислоты с первичными, вторичными и третичными алифатическими и ароматическими, жирноароматическими аминами на примере бутиламина, дипропиламина, триэтиламина, анилина и N,N-диметиланилина.

9. Рассмотрите на примере анилина I-, M-эффекты аминогруппы. Какое влияние оказывает аминогруппа на скорость и направление S_E -реакций в бензольном кольце?

10. Приведите два метода защиты аминогруппы. Как введение ацильной или аммонийной защиты влияет на скорость и направление S_E -реакций в бензольном кольце ароматических аминов?

11. Для каких аминов характерна реакция диазотирования?

12. Что происходит с солями диазония при повышенной температуре?

13. Почему реакции азосочетания солей диазония с третичными аминами проводят в слабокислой среде, а с фенолами – в слабощелочной?

7. Кислородсодержащие производные углеводородов

7.1. Спирты и фенолы

Классификация, изомерия, номенклатура. Способы получения спиртов и фенолов: гидролиз галогенопроизводных углеводородов, сложных эфиров; гидратация алкенов; восстановление альдегидов, кетонов, сложных эфиров; синтезы с использованием реактивов Гриньяра; сплавление солей сульфоновых кислот со щелочью; разложение солей диазония, кумольный метод. Физические свойства спиртов и фенолов. Водородная связь и ее влияние на физические свойства спиртов и фенолов. Общая характеристика реакционной способности.

Химические свойства спиртов и фенолов. Спирты и фенолы как кислоты и основания. Реакции, в которых проявляются кислотные и основные свойства: образование алкоколятов и фенолятов, оксониевых солей. Реакции нуклеофильного замещения гидроксильной группы спиртов; роль кислотного катализа, S_N1 - и S_N2 -механизм. Реакции

спиртов и фенолов как нуклеофильных реагентов: реакции алкилирования и ацилирования. Межмолекулярная и внутримолекулярная дегидратация спиртов. Реакции окисления и дегидрирования спиртов.

Реакции фенолов по бензольному кольцу: бромирование, нитрование, сульфирование. Влияние гидроксильной группы на скорость и направление реакций электрофильного замещения фенолов.

Качественные реакции на спирты и фенолы: с металлическим натрием, бромной водой, растворение фенолов в водных растворах щелочей.

Вопросы для самопроверки

1. Приведите уравнения реакций пропанола-2 с металлическим натрием, метилмагниййодидом, натрий-амидом и соляной кислотой на холоду. В каких реакциях этот спирт проявляет свойства кислоты, в каких – основания?

2. Почему фенолы проявляют более сильные кислотные свойства, чем спирты? Приведите уравнения соответствующих реакций на примере фенола и этанола.

3. В чем причина отсутствия основных свойств у фенолов?

4. Какова роль кислоты в реакциях нуклеофильного замещения гидроксильной группы спиртов?

5. Напишите уравнение реакции и механизм получения 1-бромпропана из пропан-1-ола.

6. На основе рассмотрения I-, M-эффектов охарактеризуйте влияние гидроксильной группы на скорость и направление S_E-реакций в бензольном кольце фенолов.

7. Напишите уравнения реакций бромирования и нитрования фенола и бензола; сравните их условия.

8. Приведите уравнения реакций, с помощью которых можно различить бутанол-1 и 2,4,6-тринитрофенол.

7.2. Альдегиды и кетоны

Классификация, изомерия и номенклатура альдегидов и кетонов. Способы получения альдегидов и кетонов: окисление и дегидрирование спиртов, гидратация алкинов, карбонилирование алкенов, гидролиз геминальных дигалогенопроизводных углеводов, декарбокислирование карбоновых кислот и их солей. Получение ароматических альдегидов и кетонов: реакция Фриделя – Крафтса, реакция Гаттермана – Коха.

Строение карбонильной группы. Общая характеристика реакционной способности карбонильных соединений. Реакции нуклеофильного присоединения: общая схема и механизм A_N -реакций; зависимость скорости реакции от строения субстрата (электронный и пространственный фактор); кислотный и основной катализ, реакции присоединения натрий-гидросульфита, циановодорода, магнийорганических соединений, воды, спиртов. Реакции нуклеофильного замещения кислорода карбонильной группы: реакции с азотистыми основаниями (гидроксиламино, гидразином, фенилгидразином), с PCl_5 , механизм S_N -реакций.

Реакции конденсации: альдольно-кетоновая конденсация, реакция Перкина.

Реакции окисления альдегидов: реакция серебряного зеркала, окисление реактивом Фелинга. Окисление кетонов (правило Попова). Восстановление карбонильной группы: гидрирование, восстановление гидридами металлов, реакция Клеменсена. Реакция диспропорционирования альдегидов (реакция Канниццаро). Качественные реакции альдегидов и кетонов: с натрий-гидросульфитом, с азотистыми основаниями, аммиачным раствором оксида серебра (реакция серебряного зеркала).

Вопросы для самопроверки

1. Рассмотрите влияние электронного и пространственного фактора на реакционную способность карбонильных соединений в реакциях нуклеофильного присоединения (A_N) на примере этаналь и пропанона.

2. Рассмотрите роль кислотного катализа на примере взаимодействия уксусного альдегида с метанолом.

3. В чем заключается роль основного катализа в A_N -реакциях альдегидов и кетонов (рассмотрите на примере взаимодействия пропанона-2 с HCN)?

4. Почему атом водорода в α -положении алифатических альдегидов и кетонов проявляет повышенную подвижность?

5. Какое влияние оказывает карбонильная группа на скорость и направление реакций электрофильного замещения (S_E) в бензольном кольце? Ответ поясните, используя I-, M-эффекты карбонильной группы.

6. Для каких альдегидов и кетонов характерна альдольно-кетоновая конденсация? Какие при этом используются катализаторы

и какова их роль? Напишите уравнения реакций для бутанала и пентанона-3.

7. Для каких альдегидов характерна реакция диспропорционирования (реакция Канницаро)? Напишите уравнение реакции для бензальдегида.

7.3. Карбоновые кислоты и их производные

Классификация карбоновых кислот по количеству карбоксильных групп и природе углеводородного остатка. Номенклатура и изомерия карбоновых кислот, их функциональных производных, замещенных карбоновых кислот.

Способы получения карбоновых кислот: окисление насыщенных и ненасыщенных углеводородов, спиртов, альдегидов и кетонов; гидролиз геминальных тригалогенозамещенных углеводородов, нитрилов; оксосинтез.

Физические свойства. Влияние водородной связи на физические свойства кислот. Строение карбоксильной группы. I-, M-эффекты, проявляемые карбоксильной группой в алифатических или ароматических карбоновых кислотах.

Кислотные свойства карбоновых кислот, электронное строение карбоксилат-аниона. Влияние строения кислоты на ее кислотность.

Общая схема и механизм реакций ацилирования с использованием карбоновых кислот и их производных. Факторы, влияющие на скорость реакции ацилирования (строение субстрата, роль кислотных и основных катализаторов), сравнение активности карбоновых кислот и их производных в реакциях ацилирования.

Реакции карбоновых кислот по алкильному радикалу: свободно-радикальное галогенирование по Гелю – Фольгарду – Зелинскому. Реакции электрофильного замещения ароматических карбоновых кислот (нитрование, галогенирование, сульфирование); влияние карбоксильной группы (I-, M-эффекты) на скорость и направление S_E -реакций.

Соли карбоновых кислот. Номенклатура, синтез и свойства. Соли карбоновых кислот как нуклеофильные реагенты.

Галогенангидриды карбоновых кислот. Номенклатура, синтез из карбоновых кислот. Химические свойства: реакции ацилирования с использованием галогенангидридов.

Ангидриды карбоновых кислот. Номенклатура, синтез ангидридов дегидратацией карбоновых кислот, ацилированием солей карбо-

новых кислот. Ангидриды карбоновых кислот как ацилирующие средства: с водой, спиртами, аминами.

Сложные эфиры. Номенклатура, синтез сложных эфиров: алкилирование солей карбоновых кислот, ацилирование спиртов и фенолов галогенангидридами или ангидридами карбоновых кислот, реакция этерификации. Химические свойства сложных эфиров: гидролиз в кислой и щелочной средах, реакция переэтерификации, восстановление металлическим натрием (метод Буво – Блана) или LiAlH_4 .

Амиды карбоновых кислот. Номенклатура, способы получения из аммонийных солей карбоновых кислот, ацилированием аммиака и аминов. Химические свойства амидов: реакции с водой, фосфорным ангидридом, азотистой кислотой, LiAlH_4 , перегруппировка Гофмана.

Нитрилы и изонитрилы. Номенклатура. Синтез алкилированием солей циановодородной кислоты. Электронное строение нитрильной и изонитрильной групп. Химические свойства: реакции гидролиза и восстановления.

Вопросы для самопроверки

1. В чем различие между замещенными карбоновыми кислотами и функциональными производными карбоновых кислот? Приведите примеры функциональных производных уксусной кислоты и замещенных уксусных кислот.

2. Сравните кислотность этанола, фенола и уксусной кислоты, дайте необходимые пояснения.

3. Приведите качественные реакции карбоновых кислот.

4. Дайте определение реакции ацилирования. От чего зависит активность ацилирующего средства?

5. Расположите функциональные производные карбоновых кислот в порядке уменьшения их ацилирующей активности.

6. Какова роль кислотного катализа в реакции этерификации? Почему в данной реакции не используется основной катализ?

7. Объясните, почему для ацилирования фенолов необходимо использовать хлорангидриды и основные катализаторы, а ацилирование спиртов возможно при взаимодействии с карбоновой кислотой в присутствии кислотных катализаторов.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

Материал программы разделен на 2 контрольные работы. Контрольная работа № 1 охватывает материал по начальным разделам курса, включая углеводороды и галогенопроизводные углеводородов, контрольная работа № 2 – материал по азот- и кислородсодержащим функциональным производным углеводородов. Каждая контрольная работа содержит по 5 задач.

Номера вариантов задач, которые предстоит выполнить каждому студенту определяются по табл. 1 в зависимости от первых букв его фамилии, имени и отчества. Так, вариант задачи № 1 определяется по первой букве фамилии, варианты задач № 2 и № 5 – по первой букве имени, а задач № 3 и № 4 – по первой букве отчества студента. Например, студент Сидоров Иван Петрович выполняет в контрольной работе № 1 следующие варианты задачи: 17 (в соответствии с буквой «С»), 31, 97 (по букве «И»), 59 и 81 (по букве «П»). Аналогично определяются варианты заданий в контрольной работе № 2.

Перед выполнением контрольной работы следует изучить соответствующие темы по рекомендованным учебникам и учебным пособиям [1–8]. Для проверки своих знаний студентам следует ответить на вопросы, приведенные по каждой теме программы.

Каждая контрольная работа должна быть выполнена в отдельной тетради с полями для записи вопросов и замечаний, которые возникают у преподавателя при рецензировании работы. Решения задач приводятся строго по пунктам в соответствии с исходным условием. В конце работы обязательно дается список литературы, использованной студентом при выполнении работы. Не следует переписывать условия задач, достаточно четко указать номер задачи, соответствующий конкретному варианту, определенному студентом по табл. 1. Решения задач должны быть лаконичными, позволяющими исчерпывающе ответить на конкретный вопрос без излишней теоретической детализации и рассуждений общего содержания. Формулы органических веществ должны быть представлены только в виде структурных формул, использование брутто-формул не допускается.

Таблица 1

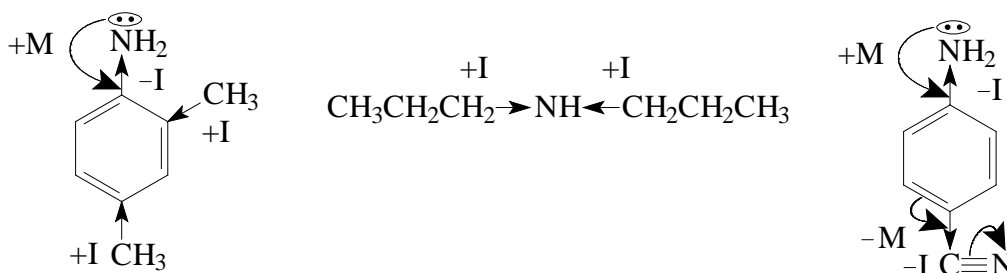
Номера вариантов задач контрольных работ

Началь- ная буква Ф.И.О.	Контрольная работа № 1					Контрольная работа № 2				
	Задача					Задача				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
А	1	23	45	67	89	1	23	45	67	89
Б	2	24	46	68	90	2	24	46	68	90
В	3	25	47	69	91	3	25	47	69	91
Г	4	26	48	70	92	4	26	48	70	92
Д	5	27	49	71	93	5	27	49	71	93
Е	6	28	50	72	94	6	28	50	72	94
Ж	7	29	51	73	95	7	29	51	73	95
З	8	30	52	74	96	8	30	52	74	96
И	9	31	53	75	97	9	31	53	75	97
К	10	32	54	76	98	10	32	54	76	98
Л	11	33	55	77	99	11	33	55	77	99
М	12	34	56	78	100	12	34	56	78	100
Н	13	35	57	79	101	13	35	57	79	101
О	14	36	58	80	102	14	36	58	80	102
П	15	37	59	81	103	15	37	59	81	103
Р	16	38	60	82	104	16	38	60	82	104
С	17	39	61	83	105	17	39	61	83	105
Т	18	40	62	84	106	18	40	62	84	106
У, Ф	19	41	63	85	107	19	41	63	85	107
Х, Ц	20	42	64	86	108	20	42	64	86	108
Ч, Ш, Щ	21	43	65	87	109	21	43	65	87	109
Э, Ю, Я	22	44	66	88	110	22	44	66	88	110

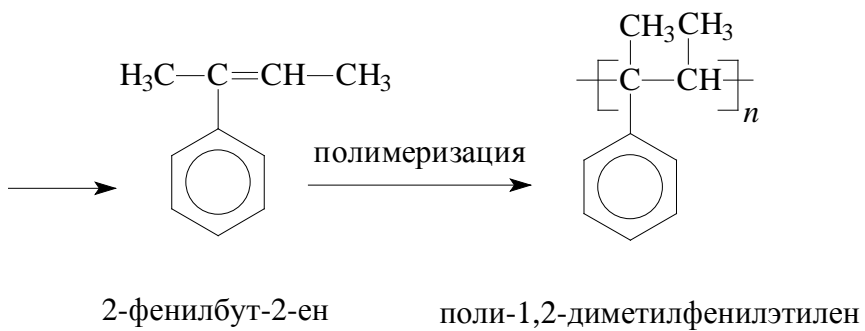
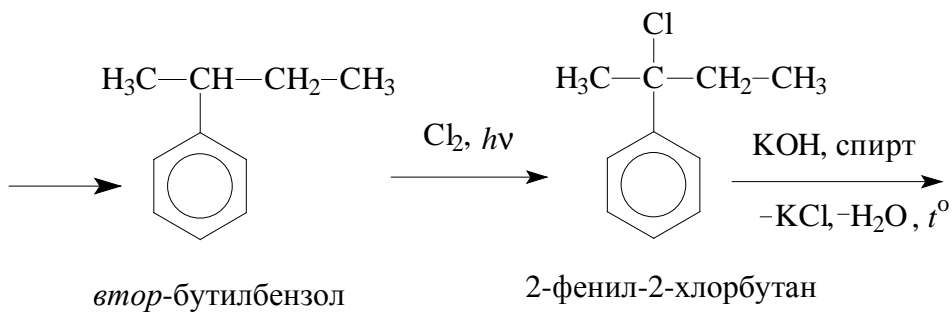
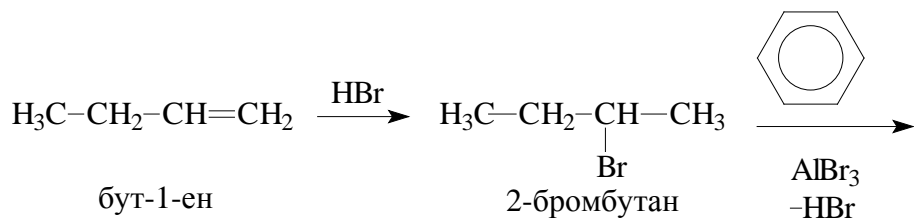
Все электронные смещения в молекулах органических соединений должны быть графически изображены с использованием соответствующих стрелок. Например, если в задаче требуется указать направление электронных смещений и подписать электронные эффекты в таких ароматических соединениях, как толуол и нитробензол, ответ должен быть представлен следующим образом:



В ответах на вопросы, касающиеся сравнения кислотности и основности кислород- и азотсодержащих производных углеводородов, также приводится графическое изображение электронных смещений, например:



При выполнении в первой и второй контрольной работе *задач № 5*, требующих заполнения схемы превращений, не следует отдельно выписывать каждую реакцию и дважды переписывать структурные формулы продуктов, образующихся на промежуточных стадиях схемы. Необходимо только вставить формулы соответствующих веществ вместо букв, указанных в задании, и назвать получаемые вещества. Если в реакции возможно образование смеси изомеров, достаточно привести структурную формулу только одного из них. Другой изомер, так же, как и выделяющиеся в результате реакций неорганические вещества, нужно подписать под стрелкой в схеме превращений со знаком « \leftarrow ». Ниже представлен пример выполнения данного задания:



Продолжение табл. 2

Вариант	А	Б
6	$\begin{array}{c} \text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{=} \\ \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{Br} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
7	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$
8	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{=} \\ \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
9	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{I} \end{array}$
10	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array}$
11	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array}$
12	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array}$
13	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$
14	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$

Задача № 2

1. Напишите уравнения, укажите условия и назовите образующиеся продукты реакций алкена **A** с реагентами (**а**), (**б**) и (**в**) (табл. 3).

2. Приведите механизм реакции вещества **A** с реагентом (**в**) (табл. 3). Укажите субстрат, реагент, способ разрыва связи, лимитирующую стадию и символ этой реакции.

3. Напишите уравнение гидрирования соединения **A** (табл. 3). Для полученного алкана напишите реакцию бромирования, укажите ее условия и приведите механизм.

Таблица 3

Варианты задачи № 2

Вариант	A	а	б	в
23	Бут-1-ен	HBr/H ₂ O ₂	O ₂ /Ag	HBr
24	Бут-2-ен	CrO ₃ /CH ₃ COOH	Полимеризация	Br ₂ /CCl ₄
25	Пропен	Полимеризация	KMnO ₄ /H ⁺	H ₂ SO ₄
26	2-Метилпропен	K ₂ Cr ₂ O ₇ /H ⁺	Полимеризация	H ₂ O/H ⁺
27	2-Метилбут-1-ен	HBr/H ₂ O ₂	1) O ₃ , 2) H ₂ O/Zn	HI
28	2-Метилбут-2-ен	Полимеризация	KMnO ₄ /OH ⁻	HBr
29	3-метилбут-1-ен	HBr/H ₂ O ₂	O ₂ /Ag	H ₂ SO ₄
30	Пент-1-ен	KMnO ₄ /OH ⁻	Полимеризация	CF ₃ COOH
31	Пент-2-ен	CrO ₃ /CH ₃ COOH	Полимеризация	HCl
32	2-Метилгекс-1-ен	Полимеризация	KMnO ₄ /H ⁺	HBr
33	2-Метилпент-2-ен	KMnO ₄ /OH ⁻	1) O ₃ , 2) H ₂ O/Zn	H ₂ SO ₄
34	2-Метилпент-1-ен	HBr/H ₂ O ₂	KMnO ₄ /OH ⁻	HI

Вариант	А	а	б	в
35	4-Метилпент-2-ен	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}^{\oplus}$	1) O_3 , 2) $\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}$	Br_2/CCl_4
36	2,3-Диметилбут-1-ен	1) O_3 , 2) $\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}$	CF_3COOH	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}^{\oplus}$
37	2,3-Диметилбут-2-ен	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}^{\oplus}$	HBr	Br_2/CCl_4
38	2,4-Диметилпент-1-ен	$\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{KMnO}_4/\text{OH}^{\ominus}$	CF_3COOH
39	2,4-Диметилпент-2-ен	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}^{\oplus}$	1) O_3 , 2) $\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}$	HBr
40	2,4-Диметилгекс-3-ен	$\text{CrO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$	Полимеризация	H_2SO_4
41	2,3-Диметилпент-1-ен	Полимеризация	$\text{KMnO}_4/\text{H}^{\oplus}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}^{\oplus}$
42	2,3-Диметилпент-2-ен	$\text{KMnO}_4/\text{H}^{\oplus}$	Полимеризация	Br_2/CCl_4
43	2,3-Диметилгекс-3-ен	$\text{KMnO}_4/\text{OH}^{\ominus}$	Полимеризация	HCl
44	Гекс-1-ен	Полимеризация	$\text{KMnO}_4/\text{OH}^{\ominus}$	HI

Задача № 3

1. Приведите структурные формулы соединений **А** и **Б** (табл. 5). Графически изобразите электронные смещения и подпишите электронные эффекты заместителей бензольного кольца (+I, -I, +M, -M). Охарактеризуйте заместители по их влиянию на электронную плотность в бензольном кольце (электронодонорный или электроноакцепторный, активирующий или дезактивирующий кольцо), а также по их влиянию на направление реакций электрофильного

замещения в бензольном кольце (1-го рода (*орто*-, *пара*-ориентант) или 2-го рода (*мета*-ориентант)). Ответ представьте в виде табл. 4.

Таблица 4

Форма ответа задачи № 3

Вещество	А	Б
Структурная формула ароматического соединения и графическое изображение электронных смещений		
Характеристика заместителя в ароматическом кольце		
Электронодонорный или электроноакцепторный		
Активирующий или дезактивирующий бензольное кольцо в S_E -реакциях		
<i>Орто</i> -, <i>пара</i> - или <i>мета</i> -ориентант		

2. Напишите уравнение реакции вещества **А** с реагентом (**а**) (табл. 5). Приведите уравнение получения активной электрофильной частицы, иллюстрирующее роль катализатора в данной реакции. Приведите механизм этой реакции, укажите символ реакции, субстрат, реагент, способ разрыва связи и лимитирующую стадию.

3. Расположите в ряд по увеличению реакционной способности в S_E -реакциях вещества **А**, **Б** (табл. 5) и бензол.

Таблица 5

Варианты задачи № 3

Вариант	А	Б	а
45	Этилбензол	Нитробензол	$Cl_2/FeCl_3$
46	Бензолсульфокислота	Толуол	HNO_3/H_2SO_4
47	2-Метилбензойная кислота	Фенол	$Br_2/FeBr_3$
48	4-Метилбензальдегид	Анилин	KNO_3/H_2SO_4

Окончание табл. 5

Вариант	А	Б	а
49	Метоксибензол (C ₆ H ₅ OCH ₃)	Бензотрихлорид (C ₆ H ₅ CCl ₃)	Br ₂ /FeBr ₃
50	Изопропилбензол (кумол)	Этиловый эфир бензойной кислоты (этилбензоат)	HNO ₃ /H ₂ SO ₄
51	Этоксibenзол (C ₆ H ₅ OC ₂ H ₅)	Нитробензол	Br ₂ /FeBr ₃
52	Этилбензол	Бензолсульфокис- лота	CH ₃ COCl/AlCl ₃
53	Толуол (метилбензол)	Бензойная кислота	CH ₃ COCl/AlCl ₃
54	Бензальдегид	4-Метилфенол (<i>n</i> -крезол)	Cl ₂ /AlCl ₃
55	Бензотрихлорид (C ₆ H ₅ CCl ₃)	Анилин	HNO ₃ /H ₂ SO ₄
56	Метоксибензол (C ₆ H ₅ OCH ₃)	3-Метилбензойная кислота	HNO ₃ /H ₂ SO ₄
57	Пропилбензол	Бензолсульфокис- лота	CH ₃ Cl/AlCl ₃
58	Бензойная кислота	Толуол (метилбензол)	KNO ₃ /H ₂ SO ₄
59	2-Метилбензальдегид	Фенол	HNO ₃ /H ₂ SO ₄
60	Бензотрихлорид (C ₆ H ₅ CCl ₃)	2-Метиланилин (<i>o</i> -толуидин)	Cl ₂ /FeCl ₃
61	Этиловый эфир бензойной кислоты (этилбензоат)	Метоксибензол (C ₆ H ₅ OCH ₃)	KNO ₃ /H ₂ SO ₄
62	Изопропилбензол (кумол)	Нитробензол	SO ₃ , H ₂ SO ₄
63	Бензолсульфокислота	Этоксibenзол (C ₆ H ₅ OC ₂ H ₅)	Br ₂ /FeBr ₃
64	4-Этилбензойная кислота	4-Метиланилин (<i>n</i> -толуидин)	HNO ₃ /H ₂ SO ₄
65	Толуол (метилбензол)	Бензальдегид	CH ₃ Cl/AlCl ₃
66	Бензотрибромид (C ₆ H ₅ CCl ₃)	2-Метилфенол (<i>o</i> -крезол)	Br ₂ /FeBr ₃

Задача № 4

1. Приведите уравнения реакций нуклеофильного замещения для соединений **А** и **Б** с реагентом (**а**) (табл. 6). Назовите образующиеся вещества. Какой механизм реакции (S_N1 или S_N2) является преимущественным в случае каждого из галогенопроизводных **А** и **Б**? Почему? Приведите оба механизма реакции с использованием соответствующего субстрата (**А** или **Б**). Укажите способ разрыва связи, лимитирующие стадии реакций.

2. Напишите уравнения и назовите продукты реакций соединения **А** с реагентами (**б**) и (**в**) (табл. 6).

3. Какая реакция всегда конкурирует с реакцией нуклеофильного замещения галогена, какие факторы способствуют ее протеканию? В каких из написанных вами реакциях конкурентное превращение будет преимущественным?

Таблица 6

Варианты задачи № 4

Вариант	А	Б	Реагенты
67	2-Бром-2-метилпропан	1-Бромпропан	а) NaOH/H ₂ O б) NaNO ₂ в) CH ₃ CH ₂ O [⊖] Na [⊕]
68	1-Хлорбутан	2-Хлор-2-метилбутан	а) NaNO ₂ б) NaOH в) CH ₃ CH ₂ CH ₂ O [⊖] Na [⊕]
69	Иодэтан	2-Иод-2-метилпропан	а) KOH/H ₂ O б) CH ₃ CH ₂ C≡C [⊖] Na [⊕] в) CH ₃ NH ₂
70	1-Бромпропан	3-Бром-3-метилпентан	а) NaI б) CH ₃ COO [⊖] Na [⊕] в) CH ₃ CH ₂ O [⊖] Na [⊕]
71	1-Фенил-2-хлорэтан	1-Фенил-1-хлорэтан	а) NaOH/H ₂ O б) NH ₃ (избыток) в) CH ₃ CH ₂ O [⊖] Na [⊕]
72	1-Иодбутан	2-Иод-2-метилпентан	а) NaOH/H ₂ O б) CH ₃ C≡C [⊖] Na [⊕] в) C ₂ H ₅ NH ₂

Продолжение табл. 6

Вариант	А	Б	Реагенты
73	2-Бром-2-метилбутан	1-Бромбутан	а) NaI б) NH ₃ (изб.) в) CH ₃ CH ₂ O [⊖] Na [⊕]
74	1-Иод-2-метилбутан	2-Иод-2-метилпентан	а) NH ₃ б) KNO ₂ в) CH ₃ CH ₂ O [⊖] Na [⊕]
75	1-Бром-1-фенилэтан	2-Бром-1-фенилэтан	а) KNO ₂ б) NH ₃ (изб.) в) CH ₃ CH ₂ CH ₂ O [⊖] Na [⊕]
76	2-Метил-1-хлорбутан	3-Метил-3-хлорпентан	а) KI б) CH ₃ COO [⊖] Na [⊕] в) CH ₃ O [⊖] Na [⊕]
77	1-Бром-3,3-диметилбутан	2-Метил-2-хлорпентан	а) NH ₃ б) HC≡C [⊖] Na [⊕] в) KOH/H ₂ O
78	2-Иод-2-фенилпропан	1-Иод-3-фенилпропан	а) NaOH/H ₂ O б) CH ₃ COO [⊖] Na [⊕] в) CH ₃ CH ₂ O [⊖] Na [⊕]
79	1-Бромпентан	2-Бром-3-метилбутан	а) CH ₃ COO [⊖] Na [⊕] б) KI в) CH ₃ O [⊖] Na [⊕]
80	2-Метил-2-хлорпропан	2-Метил-4-хлорбутан	а) NaOH/H ₂ O б) KNH ₂ в) CH ₃ C≡C [⊖] Na [⊕]
81	1-Иод-3,3-диметилпентан	2-Иод-2-метилпентан	а) NaOH/H ₂ O б) NaNO ₂ в) CH ₃ CH ₂ CH ₂ O [⊖] Na [⊕]
82	2-Бром-2-фенилбутан	1-Бром-3-фенилбутан	а) KI б) CH ₃ COO [⊖] Na [⊕] в) CH ₃ O [⊖] Na [⊕]
83	2-Иод-4,4-диметилпентан	1-Иод-4,4-диметилпентан	а) NaOH/H ₂ O б) NaNO ₂ в) CH ₃ CH ₂ O [⊖] Na [⊕]
84	1-Бром-3-фенилпропан	2-Бром-2-фенилпропан	а) CH ₃ COO [⊖] K [⊕] б) KI в) CH ₃ O [⊖] Na [⊕]

Вариант	А	Б	Реагенты
85	2-Метил-3-хлорбутан	1-Хлорпентан	а) NH_3 б) $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}^{\ominus}\text{Na}^{\oplus}$ в) $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$
86	3-Иод-3-метилпентан	2-Метил-1-хлорбутан	а) $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ б) $\text{CH}_3\text{COO}^{\ominus}\text{Na}^{\oplus}$ в) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^{\ominus}\text{Na}^{\oplus}$
87	2-Бром-3,3-диметилпентан	1-Бром-3,3-диметилпентан	а) $\text{CH}_3\text{COO}^{\ominus}\text{Na}^{\oplus}$ б) $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$ в) $\text{CH}_3\text{O}^{\ominus}\text{Na}^{\oplus}$
88	1-Бромпропан	2-Метил-2-хлорпропан	а) $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ б) NaNO_2 в) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^{\ominus}\text{Na}^{\oplus}$

Задача 5

Заполните схему превращений (табл. 7), назовите исходные вещества и продукты всех реакций.

Таблица 7

Варианты задачи № 5

Вариант	Схема превращений
89	$\text{HC}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{NaNH}_2} \text{А} \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}} \text{Б} \xrightarrow{1 \text{ моль } \text{H}_2/\text{Pt}} \text{В} \xrightarrow{\text{KMnO}_4, \text{OH}^{\ominus}} \text{Г}$ <p style="text-align: center;">↓ полимеризация Д</p>
90	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}_2]{\text{HBr}} \text{А} \xrightarrow{\text{Na (мет.)}} \text{Б} \xrightarrow{\text{Br}_2, h\nu} \text{В} \xrightarrow[\text{спирт, } t^{\circ}]{\text{NaOH}} \text{Г} \xrightarrow[\text{OH}^{\ominus}]{\text{KMnO}_4} \text{Д}$
91	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{CCl}_4]{\text{Br}_2} \text{А} \xrightarrow[\text{спирт, } t^{\circ}]{\text{KOH (изб.)}} \text{Б} \xrightarrow[\text{NH}_3]{\text{NaNH}_2} \text{В} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{I}} \text{Г} \xrightarrow[\text{H}^{\oplus}]{\text{НОН, Hg}^{2\oplus}} \text{Д}$

Вариант	Схема превращений
92	$\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \xrightarrow[\text{CCl}_4]{\text{Br}_2} \text{А} \xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ]{\text{KOH(изб.)}} \text{Б} \xrightarrow{\text{NaNH}_2} \text{В} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{I}} \text{Г} \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{НОН, Hg}^{2+}} \text{Д}$
93	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{HCl}} \text{А} \xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{C}_6\text{H}_6} \text{Б} \xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ]{\text{Cl}_2, h\nu} \text{В} \xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ]{\text{KOH}} \text{Г} \xrightarrow{\text{полимеризация}} \text{Д}$
94	$\text{CaC}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{А} \xrightarrow[t^\circ]{\text{Уголь актив.}} \text{Б} \xrightarrow[\text{AlBr}_3]{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})]{\text{HNO}_3(\text{конц.})} \text{Г} \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{KMnO}_4} \text{Д}$
95	$\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow[\text{H}_3\text{PO}_4]{\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2} \text{А} \xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ]{\text{Br}_2, h\nu} \text{Б} \xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ]{\text{KOH}} \text{В} \xrightarrow[\text{полимеризация}]{\text{KMnO}_4, \text{OH}^-} \text{Г} \rightarrow \text{Д}$
96	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br, Na}} \text{А} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})]{\text{HNO}_3(\text{конц.})} \text{Б} \xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ]{\text{Cl}_2, h\nu} \text{В} \xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ]{\text{NaOH}} \text{Г} \xrightarrow[\text{OH}^-]{\text{KMnO}_4} \text{Д}$
97	$\text{HC}\equiv\text{CH} \xrightarrow[t^\circ]{\text{Уголь актив.}} \text{А} \xrightarrow[\text{AlBr}_3]{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})]{\text{HNO}_3(\text{конц.})} \text{В} \xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ]{\text{Cl}_2, h\nu} \text{Г} \xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ]{\text{NaOH}} \text{Д}$
98	$\text{CH}_3-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ]{\text{KOH}} \text{А} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}_2]{\text{HBr}} \text{Б} \xrightarrow[\text{НОН}]{\text{NaOH}} \text{В} \xrightarrow[t^\circ > 150^\circ\text{C}]{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})} \text{Г} \xrightarrow[\text{OH}^-]{\text{KMnO}_4} \text{Д}$
99	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}_2]{\text{HBr}} \text{А} \xrightarrow[\text{AlBr}_3]{\text{C}_6\text{H}_6} \text{Б} \xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ]{\text{Br}_2, h\nu} \text{В} \xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ]{\text{NaOH}} \text{Г} \xrightarrow{\text{полимеризация}} \text{Д}$

Вариант	Схема превращений
100	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{HCl}} \text{A} \xrightarrow[\text{Na(мет.)}]{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}} \text{B} \xrightarrow{\text{Cl}_2, h\nu} \text{B} \xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ]{\text{KOH}} \text{Г} \xrightarrow{\text{полимеризация}} \text{Д}$
101	$\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{\text{CH}_2=\text{CH}_2, \text{H}^\oplus} \text{A} \xrightarrow{\text{Br}_2, h\nu} \text{B} \xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ]{\text{KOH}} \text{B} \xrightarrow{\text{KMnO}_4, \text{OH}^\ominus} \text{Г}$ <p style="text-align: center;">↓ полимеризация Д</p>
102	$\text{CH}_2(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{HCl}} \text{A} \xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{C}_6\text{H}_6} \text{B} \xrightarrow{\text{Cl}_2, h\nu} \text{B} \xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ]{\text{KOH}} \text{Г} \xrightarrow{\text{полимеризация}} \text{Д}$
103	$\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow[\text{H}_3\text{PO}_4]{\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3} \text{A} \xrightarrow{\text{Cl}_2, h\nu} \text{B} \xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ]{\text{KOH}} \text{B} \xrightarrow{\text{KMnO}_4, \text{OH}^\ominus} \text{Г}$ <p style="text-align: center;">↓ полимеризация Д</p>
104	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} \xrightarrow[\text{Na}]{\text{CH}_3(\text{Br})-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3} \text{A} \xrightarrow[h\nu]{\text{Cl}_2} \text{B} \xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ]{\text{KOH}} \text{B} \xrightarrow{\text{KMnO}_4, \text{OH}^\ominus} \text{Г}$ <p style="text-align: center;">↓ полимеризация Д</p>
105	$\text{CH}_2(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}_2]{\text{HBr}} \text{A} \xrightarrow[\text{AlBr}_3]{\text{C}_6\text{H}_6} \text{B} \xrightarrow{\text{Br}_2, h\nu} \text{B} \xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ]{\text{NaOH}} \text{Г} \xrightarrow{\text{полимеризация}} \text{Д}$

Ва- ри- ант	Схема превращений
106	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}_2]{\text{HBr}} \text{A} \xrightarrow[\text{FeBr}_3]{\text{C}_6\text{H}_6} \text{B} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})]{\text{HNO}_3(\text{конц.})} \text{B} \xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{Cl}_2} \text{Г} \xrightarrow[p, t^\circ]{\text{HNO}_3(\text{разб.})} \text{Д}$
107	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{HCl}} \text{A} \xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{C}_6\text{H}_6} \text{B} \xrightarrow{\text{Br}_2, h\nu} \text{B} \xrightarrow{\text{NaOH, HOH}} \text{Г}$ $\downarrow \text{NaNO}_2, \text{DMCO}$ Д
108	$\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{HBr}} \text{A} \xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ]{\text{NaOH}} \text{B} \xrightarrow{\text{HBr}} \text{B} \xrightarrow{\text{Na (мет.)}} \text{Г} \xrightarrow[p, t^\circ]{\text{HNO}_3(\text{разб.})} \text{Д}$
109	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{CCl}_4]{\text{Br}_2} \text{A} \xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ]{\text{KOH (изб.)}} \text{B} \xrightarrow[\text{NH}_3]{\text{NaNH}_2} \text{B} \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{I}} \text{Г} \xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{HOH, Hg}^{2\oplus}} \text{Д}$
110	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{CCl}_4]{\text{Br}_2} \text{A} \xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ]{\text{KOH (изб.)}} \text{B} \xrightarrow{\text{NaNH}_2} \text{B} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{I}} \text{Г} \xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{HOH, Hg}^{2\oplus}} \text{Д}$

КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 2

Задача № 1

1. Дайте определение оснований по протолитической теории (теории Лоури – Бренстеда). Почему амины проявляют основные свойства; какие факторы влияют на их основность? Классифицируйте соединения А–В (табл. 8) как первичные, вторичные алифатические или ароматические амины. Графически изобразите электронные смещения, наблюдаемые в этих соединениях, расположите амины А–В и аммиак в ряд по увеличению основности.

2. Для амина, отмеченного «*», приведите уравнения реакций со следующими реагентами: а) HCl (водный раствор); б) азотистая кислота; в) 1 моль CH_3Br . Какие из этих реакций можно использовать как качественные (укажите внешний признак)? Назовите полученные продукты.

3. Предложите схему синтеза амина, отмеченного «*», из соединения Г (табл. 8), назовите промежуточные продукты.

Таблица 8

Варианты задачи № 1

Вариант	А	Б	В	Г
1	3-Этиланилин	N-Метиланилин	*Пропиламин	Пропен
2	3-Хлоранилин	Диметиламин	*Анилин	Бензол
3	*Втор-бутиламин	Анилин	N-Этиланилин	Бут-2-ен
4	Диметиламин	*4-Метиланилин (п-толуидин)	Метиламин	Толуол
5	4-Броманилин	Диэтиламин	*Изопропил-амин	Пропен
6	Этиламин	4-Нитроанилин	*2-Этиланилин	2-Этилбензол
7	3-Метиланилин (м-толуидин)	*Этиламин	4-Аминобензальдегид	Этан

Вариант	А	Б	В	Г
8	*4-Амино-бензойная кислота	N-Этиланилин	Пропиламин	Толуол
9	3-Хлоранилин	*Пропиламин	2-Этиланилин	Пропен
10	*2,4,6-Триброманилин	Пропиламин	Диэтиламин	Бензол
11	Изопропиламин	4-Броманилин	*3-Амино-бензойная кислота	Толуол
12	2-Этиланилин	N-Метиланилин	*Трет-бутил-амин	Изо-бутилен
13	*4-Изопропиланилин	Этиламин	Анилин	Изопропилбензол
14	Диметиламин	*Втор-бутил-амин	3-Амино-бензальдегид	Бут-1-ен
15	Диэтиламин	N-Метиланилин	*3-Нитроанилин	Бензол
16	Диэтиламин	4-Аминобензойная кислота	*4-Изопропиланилин	Изопропилбензол
17	2,4-Диметиланилин	Диэтиламин	*Трет-бутил-амин	2-Метилпропан
18	Метилэтиламин	Анилин	*Этиламин	Этен
19	3-Метилбутан-1-амин	*2-Метиланилин (o-толуидин)	2,4,6-Триброманилин	Толуол
20	4-Аминобензойная кислота	*2-Этиланилин	Пентан-1-амин	Этилбензол
21	3-Броманилин	*Втор-бутил-амин	N-Метиланилин	Бутан
22	Этиламин	*3-Амино-бензойная кислота	4-Изопропиланилин	Бензойная кислота

Задача № 2

1. Дайте определение кислот по протолитической теории (теории Лоури – Бренстеда). Какие факторы влияют на кислотные свойства OH-кислот? Расположите соединения **A–B** (табл. 9) и H₂O в ряд по увеличению кислотности. Ответ обоснуйте с использованием электронных смещений в молекулах указанных соединений. Для наиболее сильной кислоты, выбранной из соединений **A–B**, приведите уравнение реакции с натрий-гидрокарбонатом.

2. Для соединения, отмеченного «*», напишите уравнения реакций с реагентами (**a–в**) (табл. 9), назовите по возможности продукты. Для реакции с реагентом (**в**) приведите механизм, укажите символ реакции, субстрат, реагент, лимитирующую стадию, название интермедиата. Поясните роль минеральной кислоты.

3. Для фенола, выбранного из соединений **A–B**, напишите уравнения реакций с реагентами: **г**) бромная вода; **д**) NaOH, затем (CH₃)₂SO₄.

Таблица 9

Варианты задачи № 2

Вариант	A	Б	В	Реагенты
23	3-Хлор-бутановая кислота	*Пропанол-1	4-Изопропил-фенол	a) Na(мет.) б) H ₂ SO ₄ , 150°C в) HBr, t°
24	4-Нитро-фенол	*Пентанол-3	2,3-Диметил-гексановая кислота	a) Na(мет.) б) KMnO ₄ , H ₂ SO ₄ в) HCl, t°
25	4-Хлор-фенол	Этановая кислота	*Бутан-2-ол	a) H ₂ SO ₄ , 0°C б) Cu, 630°C в) HI, t°
26	*Этанол	2-Фтор-бутановая кислота	3-Бромфенол	a) Na(мет.) б) H ₂ SO ₄ , t° > 150°C в) HBr, t°
27	2-Хлор-пропановая кислота	*Бутан-1-ол	Фенол	a) PBr ₃ б) Cu, 630°C в) n-C ₄ H ₉ OH, H ₂ SO ₄ , 130°C

Продолжение табл. 9

Вариант	А	Б	В	Реагенты
28	4-Хлор-фенол	4-Бром-пентановая кислота	*Бензиловый спирт (фенил-карбинол)	а) Na(мет.) б) KMnO_4 , H_2SO_4 в) HCl , t°
29	*Бутан-2-ол	4-Изо-пропил-фенол	3-Метил-бутановая кислота	а) KMnO_4 , H_2SO_4 б) H_2SO_4 , 0°C в) HBr , t°
30	2-Бром-гексановая кислота	*1-Фенил-пропан-2-ол	2-Этилфенол	а) H_2SO_4 , 0°C б) Cu , 630°C в) HI , t°
31	4-Хлор-фенол	2,3-Диметил-бутановая кислота	*2-Метил-пропан-1-ол	а) PBr_3 б) Na(мет.) в) H_2SO_4 , 130°C
32	Трифтор-уксусная кислота	*Бутанол-2	3-Нитрофенол	а) KMnO_4 , H_2SO_4 б) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ в) HBr , t°
33	*Пропан-2-ол	5-Хлор-пентановая кислота	2-Бромфенол	а) KMnO_4 , H_2SO_4 б) PCl_5 в) H_2SO_4 , 130°C
34	3,3-Диметил-гексановая кислота	4-Бром-фенол	*1-Фенил-пропан-2-ол	а) Na(мет.) б) KMnO_4 , H_2SO_4 в) HCl , t°
35	2,4-Динитро-фенол	*3-Метил-бутан-1-ол	3-Фтор-пропановая кислота	а) Na(мет.) б) H_2SO_4 , 150°C в) HBr , t°
36	*1-Фенил-пропан-2-ол	4-Бром-гексановая кислота	3-Хлорфенол	а) KMnO_4 , H_2SO_4 б) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ в) HI , t°
37	2,2-Диметил-пропановая кислота	4-Метил-фенол	*Пропан-2-ол	а) PBr_3 б) Cu , 630°C в) H_2SO_4 , 130°C

Вариант	А	Б	В	Реагенты
38	*Пропан-2-ол	2-Бромфенол	3-Метилгексановая кислота	а) Na(мет.) б) KMnO_4 , H_2SO_4 в) HCl , t°
39	5-Фторгексановая кислота	4-Изопропилфенол	*4-Метилпентан-1-ол	а) Na(мет.) б) H_2SO_4 , 150°C в) HI , t°
40	3-Нитрофенол	*Этанол	Трихлоруксусная кислота	а) PBr_3 б) Cu , 630°C в) H_2SO_4 , 130°C
41	*2-Метилбутан-1-ол	3-Бромгексановая кислота	4-Бромфенол	а) H_2SO_4 , 0°C б) Na(мет.) в) HBr , t°
42	3-Хлорфенол	*Бутан-1-ол	2-Метилпропановая кислота	а) H_2SO_4 , 0°C б) Cu , 630°C в) HCl , t°
43	2,2-Дихлорпентановая кислота	4-Нитрофенол	*Этанол	а) Na(мет.) б) PCl_5 в) H_2SO_4 , 130°C
44	3-Метилфенол	*2-Метилпропан-2-ол	4-Метилгексановая кислота	а) Na(мет.) б) KMnO_4 , H_2SO_4 в) HBr , t°

Задача № 3

1. Для соединения, отмеченного «*» (табл. 10), напишите уравнения реакций с реагентами (а–в), назовите полученные продукты. Какие из этих реакций можно использовать как качественные реакции альдегидов и кетонов (укажите внешний признак)?

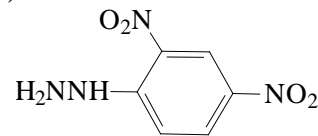
2. Приведите механизм реакции нуклеофильного присоединения (в) (табл. 10). Поясните, нужен ли в этой реакции катализатор и какова его роль.

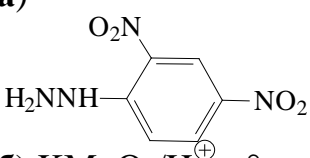
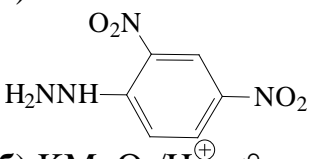
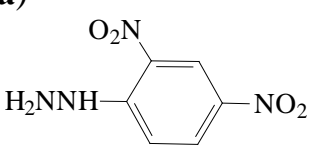
3. Сравните реакционную способность в A_N -реакциях соединений А и Б (табл. 10). Ответ обоснуйте на основании рассмотрения электронного и пространственного строения указанных веществ.

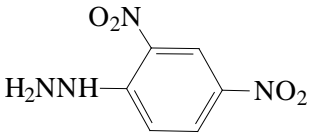
4. Для соединения, отмеченного «*» (табл. 10), приведите уравнение альдольно-кетоновой конденсации или реакции Канниццо-ро. Поясните, почему эта реакция возможна для данного соединения.

Таблица 10

Варианты задачи № 3

Вариант	А	Б	Реагенты
45	2,3-Диметилпентаналь	*Метилизопропилкетон	а) $\text{NH}_2\text{OH}/\text{H}^{\oplus}$ б) $\text{KMnO}_4/\text{H}^{\oplus}, t^{\circ}$ в) HCN
46	Бутан-2-он	*Пропаналь	а) NaBH_4 б) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ в) NaHSO_3
47	*Бензальдегид	Этаналь	а) $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, затем H_2O б) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ в) CH_3OH
48	3-Метилбутаналь	*Пентан-2-он	а) $\text{KMnO}_4/\text{H}^{\oplus}, t^{\circ}$ б)  в) CH_3MgI , затем H_2O
49	*2,2-Диметилпропаналь	Метилизопропилкетон	а) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ б) $\text{H}_2/\text{Ni}, t^{\circ}$ в) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
50	Этилфенилкетон	*4-Этилбензальдегид	а) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ б) $\text{H}_2/\text{Ni}, t^{\circ}$ в) NaHSO_3
51	*Пентаналь	2-Метилпентан-3-он	а) $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}^{\oplus}$ б) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в) $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, затем H_2O
52	*Диэтилкетон	2,3-Диметилбутаналь	а) $\text{NH}_2\text{OH}/\text{H}^{\oplus}$ б) $\text{KMnO}_4/\text{H}^{\oplus}, t^{\circ}$ в) HCN

Вариант	А	Б	Реагенты
53	4-Метилбензальдегид	*4-Хлорбензальдегид	а) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ б) NaBH_4 в) CH_3OH
54	*4-Метилпентан-2-он	2-Бромпропаналь	а)  б) KMnO_4/H^+ , t° в) CH_3MgI , затем H_2O
55	*3-Метилпентаналь	Метилбензилкетон	а) $\text{NH}_2\text{OH}/\text{H}^+$ б) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ в) NaHSO_3
56	Пентан-3-он	* Бутаналь	а) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, затем H_2O в) CH_3OH
57	*Метилизопропилкетон	4-Хлорбензальдегид	а) CH_3MgI , затем H_2O б) NaBH_4 в) HCN
58	2-Метилпропаналь	*Пентан-3-он	а)  б) KMnO_4/H^+ , t° в) NaHSO_3
59	*Фенилэтаналь	Бутилфенилкетон	а) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ б) $\text{NH}_2\text{OH}/\text{H}^+$ в) CH_3OH
60	3-Метилбутан-2-он	*Пропаналь	а) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}^+$ в) $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, затем H_2O
61	*Пентаналь	2,2-Диметилпентаналь	а)  б) H_2/Ni , t° в) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Вариант	А	Б	Реагенты
62	Метилфенилкетон	*Пропанон	а) CH_3MgI , затем H_2O б) NaBH_4 в) HCN
63	*3-Метилбензальдегид	Этилфенилкетон	а) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ б) $\text{NH}_2\text{OH}/\text{H}^{\oplus}$ в) NaHSO_3
64	Метилизобутилкетон	*2-Метилпропаналь	а) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}^{\oplus}$ б) H_2/Ni , t° в) HCN
65	*Пропаналь	Этилфенилкетон	а) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, затем H_2O в) CH_3OH
66	4-Бромфенилэтаналь	*Бутан-2-он	а) CH_3MgI , затем H_2O б)  в) HCN

Задача № 4

1. Получите для карбоновой кислоты **А** (табл. 11) следующие ее производные: 1) соль; 2) амид; 3) хлорангидрид; 4) ангидрид; 5) сложный эфир (посредством реакции этерификации со спиртом **Б**). Для реакции этерификации рассмотрите механизм, роль катализатора, укажите субстрат, реагент, лимитирующую стадию.

2. Дайте определение реакции ацилирования. Какие из полученных производных карбоновой кислоты **А** (табл. 11) являются ацилирующими средствами, от чего зависит их активность? Расположите полученные производные в ряд по уменьшению ацилирующей способности.

Варианты задачи № 4

Вариант	А	Б
67	2-Метилпропановая кислота	Метанол
68	2,2-Диметилпропановая кислота	Бутан-1-ол
69	3-Фенилпропановая кислота	Этанол
70	Уксусная кислота	4-Метилпентан-1ол
71	Бензойная кислота	Бутан-2-ол
72	Бутановая кислота	Пропан-2-ол
73	Трифторуксусная кислота	2-Метилпропан-1-ол
74	3-Этилбензойная кислота	Метанол
75	Фенилуксусная кислота	Пропан-2-ол
76	2-Метилпропановая кислота	Бутан-1-ол
77	Трихлоруксусная кислота	2-Метилпропан-1-ол
78	2,3-Диметилбутановая кислота	Этанол
79	4-Метилбензойная кислота	Пропан-2-ол
80	Уксусная кислота	2-Метилпропан-1-ол
81	4-Этилбензойная кислота	Метанол
82	Бутановая кислота	Пропан-2-ол
83	Диметилуксусная кислота	Бутан-2-ол
84	2-Метилпропановая кислота	Пропан-1-ол
85	Пропановая кислота	3-Метилбутан-1-ол
86	Фенилуксусная кислота	Пентан-1-ол
87	3-Нитробензойная кислота	Этанол
88	2-Метилбутановая кислота	4-Метилпентан-1-ол

Задача № 5

Заполните схему превращений (табл. 12), назовите по возможности продукты реакций.

Таблица 12

Варианты задачи № 5

Вариант	Схемы превращений
89	$\text{Бензол} \xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{CH}_3\text{Cl}} \text{А} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{В} \xrightarrow{\text{NaHCO}_3} \text{Г} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}} \text{Д}$
90	$\text{Бензол} \xrightarrow[\text{FeBr}_3]{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}} \text{А} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{Б} \xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{Cl}_2} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{NaOH}} \text{Г} \xrightarrow{(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}} \text{Д}$
91	$\text{3-Метил-анилин} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{CH}_3\text{COCl}} \text{А} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{KMnO}_4} \text{В} \xrightarrow[20^\circ\text{C}]{\text{HCl}} \text{Г} \xrightarrow{\text{NH}_3(\text{изб.})} \text{Д}$
92	$\text{Бензол} \xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{Cl}_2} \text{А} \xrightarrow[\text{Na}]{\text{CH}_3\text{Cl}} \text{Б} \xrightarrow[h\nu]{3\text{Cl}_2} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}, t^\circ]{\text{NaOH}} \text{Г} \xrightarrow{(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Cl}} \text{Д}$
93	$\text{Этан} \xrightarrow[h\nu]{\text{Br}_2} \text{А} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}, t^\circ]{\text{NaOH}} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{В} \xrightarrow[20^\circ\text{C}]{\text{NH}_3} \text{Г} \xrightarrow{t^\circ} \text{Д}$
94	$\text{Метан} \xrightarrow[h\nu]{\text{Br}_2} \text{А} \xrightarrow[\text{FeBr}_3]{\text{C}_6\text{H}_6} \text{Б} \xrightarrow[h\nu]{3\text{Cl}_2} \text{В} \xrightarrow{\text{NaHCO}_3} \text{Г} \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}} \text{Д}$
95	$\text{2-Метил-анилин} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COCl}} \text{А} \xrightarrow[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]{\text{Br}_2} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{HCl}} \text{Г} \xrightarrow[20^\circ\text{C}]{\text{NH}_3(\text{изб.})} \text{Д}$
96	$\text{Пропен} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}_2]{\text{HBr}} \text{А} \xrightarrow[\text{ДМФА}]{\text{NaCN}} \text{Б} \xrightarrow[t^\circ]{\text{H}_2\text{O}} \text{В} \xrightarrow{\text{PCl}_5} \text{Г} \xrightarrow{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\ominus\text{Na}^\oplus} \text{Д}$

Вариант	Схемы превращений
97	$\text{Бензол} \xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{Cl}_2} \text{А} \xrightarrow[\text{Na}]{\text{CH}_3\text{Cl}} \text{Б} \xrightarrow[h\nu]{3\text{Cl}_2} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}, t^\circ]{\text{NaOH}} \text{Г} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}} \text{Д}$
98	$\text{4-Метил-анилин} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COCl}} \text{А} \xrightarrow[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]{\text{HNO}_3} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{HCl}} \text{Г} \xrightarrow[20^\circ\text{C}]{\text{NaHCO}_3} \text{Д}$
99	$\text{Этен} \xrightarrow[\text{H}^+, t^\circ]{\text{H}_2\text{O}} \text{А} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4, t^\circ]{\text{KMnO}_4} \text{Б} \xrightarrow{\text{NaHCO}_3} \text{В} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COCl}} \text{Г} \xrightarrow{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2} \text{Д}$
100	$\text{Бензол} \xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{Cl}_2} \text{А} \xrightarrow[\text{Na(мет.)}]{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}} \text{Б} \xrightarrow[\text{FeBr}_3]{\text{Br}_2} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{Г} \xrightarrow{\text{NaHCO}_3} \text{Д}$
101	$\text{Пентен-1} \xrightarrow{\text{Br}_2} \text{А} \xrightarrow[\text{спирт}]{\text{KOH}} \text{Б} \xrightarrow{2\text{HBr}} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}, t^\circ]{\text{NaOH}} \text{Г} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4, t^\circ]{\text{KMnO}_4} \text{Д}$
102	$\text{Бензол} \xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{Cl}_2} \text{А} \xrightarrow[\text{Na}]{\text{CH}_3\text{Cl}} \text{Б} \xrightarrow[h\nu]{3\text{Cl}_2} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}, t^\circ]{\text{NaOH}} \text{Г} \xrightarrow{(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}} \text{Д}$
103	$\text{Этен} \xrightarrow{\text{HBr}} \text{А} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}, t^\circ]{\text{NaOH}} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4, t^\circ]{\text{KMnO}_4} \text{В} \xrightarrow{\text{PCl}_5} \text{Г} \xrightarrow[\text{NaOH}]{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} \text{Д}$
104	$\text{Толуол} \xrightarrow[h\nu]{\text{Br}_2} \text{А} \xrightarrow[\text{ДМФА}]{\text{NaCN}} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}, t^\circ]{\text{H}_2\text{O}, t^\circ} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{NaHCO}_3} \text{Г} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COCl}} \text{Д}$
105	$\text{4-Метил-анилин} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COCl}} \text{А} \xrightarrow[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]{\text{Br}_2} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{HCl}} \text{Г} \xrightarrow[20^\circ\text{C}]{\text{NH}_3(\text{изб.})} \text{Д}$
106	$\text{Бензол} \xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{Cl}_2} \text{А} \xrightarrow[\text{Na}]{\text{CH}_3\text{Cl}} \text{Б} \xrightarrow[h\nu]{\text{Cl}_2} \text{В} \xrightarrow[\text{ДМФА}]{\text{NaCN}} \text{Г} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}, t^\circ]{\text{H}_2\text{O}, t^\circ} \text{Д}$

Ва- ри- ант	Схемы превращений
107	$\text{Бутен-1} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}_2]{\text{HBr}} \text{А} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}, t^\circ]{\text{NaOH}} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4, t^\circ]{\text{KMnO}_4} \text{В} \xrightarrow[20^\circ\text{C}]{\text{NH}_3} \text{Г} \xrightarrow{t^\circ} \text{Д}$
108	$\text{Бензол} \xrightarrow[\text{AlCl}_3]{(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}} \text{А} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{В} \xrightarrow{\text{NaHCO}_3} \text{Г} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{Cl}} \text{Д}$
109	$\text{Бутан} \xrightarrow[h\nu]{\text{Br}_2} \text{А} \xrightarrow[\text{спирт}]{\text{KOH}} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4, t^\circ]{\text{KMnO}_4} \text{В} \xrightarrow{\text{PCl}_5} \text{Г} \xrightarrow[\text{NaOH}]{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} \text{Д}$
110	$\text{Метан} \xrightarrow[h\nu]{\text{Br}_2} \text{А} \xrightarrow[\text{FeBr}_3]{\text{C}_6\text{H}_6} \text{Б} \xrightarrow[h\nu]{3\text{Cl}_2} \text{В} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{Г} \xrightarrow{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}} \text{Д}$

ЛИТЕРАТУРА

1. Щербина А. Э., Матусевич Л. Г., Сенько И. В., Звонок А. М. Органическая химия. Реакционная способность основных классов органических соединений. – Мн.: БГТУ, 2000. – 612 с.
2. Щербина А. Э., Матусевич Л. Г., Сенько И. В. Органическая химия: Задачи и упражнения. – Мн.: БГТУ, 2003. – 624 с.
3. Грандберг И. И. Органическая химия. – М.: ДРОФА, 2001. – 672 с.
4. Артеменко А. И. Органическая химия. – М.: Высш. шк., 2002. – 560 с.
5. Петров А. А., Бальян Х. В., Трощенко А. Т. Органическая химия. – СПб.: Иван Федоров, 2002. – 622 с.
6. Потапов В. М., Татаринчик С. Н. Органическая химия. – М.: Химия, 1989. – 488 с.
7. Шабаров Ю. С. Органическая химия: Учеб. для вузов. – 3-е изд. – М.: Химия, 2000. – 848 с.
8. Кушнер М. А., Алексеев А. Д. Органическая химия: Лаб. практикум для студентов заочного обучения специальностей 1-47 02 01 «Технология полиграфических производств», 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 05 «Химическая технология переработки древесины», 1-48 02 01 «Биотехнология», 1-54 01 03 «Физико-химические методы и приборы контроля качества продукции», 1-57 01 01 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов». – Мн.: БГТУ, 2004. – 86 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Программа	4
1. Введение	4
2. Классификация, изомерия и номенклатура важнейших классов ациклических органических соединений	4
2.1. Строение органических веществ и структурная изомерия	4
2.2. Основы рациональной номенклатуры и номенклатуры IUPAC	5
3. Химическая связь. Химическая реакция.	6
3.1. Ковалентная связь	6
3.2. Химическая реакция	6
4. Углеводороды	7
4.1. Предельные углеводороды (алканы)	7
4.2. Непредельные углеводороды	8
4.3. Ароматические углеводороды ряда бензола (арены)	10
5. Галогенопроизводные углеводородов	11
6. Азотсодержащие производные углеводородов	12
6.1. Нитросоединения	12
6.2. Амины	13
6.3. Соли диазония	13
7. Кислородсодержащие производные углеводородов	14
7.1. Спирты и фенолы	14
7.2. Альдегиды и кетоны	15
7.3. Карбоновые кислоты и их производные	17
Методические указания к выполнению контрольных работ	19
Контрольная работа № 1	23
Контрольная работа № 2	36
Литература	48