

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Программа, методические указания
и контрольные задания для студентов специальности
1-48 01 02 «Химическая технология органических
веществ, материалов и изделий»
заочной формы обучения**

Минск 2012

УДК 547(075.8)
ББК 24.2я73
О-96

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом университета

Составители:
М. А. Кушнер, Я. М. Каток, А. Д. Алексеев

Рецензент:
кандидат технических наук,
доцент кафедры технологии нефтехимического синтеза
и переработки полимерных материалов БГТУ *Ж. С. Шашок*

Органическая химия : программа, метод. указания и контрольные задания для студентов специальности 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» заочной формы обучения / сост. : М. А. Кушнер, Я. М. Каток, А. Д. Алексеев. – Минск : БГТУ, 2012. – 92 с.
ISBN 978-985-530-227-9.

В соответствии с учебной программой материал дисциплины «Органическая химия» разделен на четыре блока, которые включают содержание учебной программы по тематике контрольных работ, вопросы для самопроверки, методические рекомендации и примеры решения основных типов задач, варианты заданий контрольных работ.

УДК 547(075.8)
ББК 24.2я73

ISBN 978-985-530-227-9

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2012



ПРЕДИСЛОВИЕ

Процесс подготовки современного, грамотного химика-технолога в значительной мере обеспечивается качеством его базовой подготовки на начальных курсах обучения путем формирования системных знаний на основе изучения органической химии.

В результате изучения указанной дисциплины закладываются такие базисные знания, как классификация органических веществ, правила наиболее распространенных номенклатур органических соединений, физические и химические свойства основных классов органических соединений и их связь со строением молекул, взаимопревращения органических веществ в условиях повышенных температур, давления, присутствия катализаторов, нахождение в природе и использование органических веществ, основные методы их препаративного и промышленного получения.

В данных методических указаниях приведены задания четырех контрольных работ по курсу «Органическая химия» в соответствии с учебным планом для заочной формы обучения специальности «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий». Учебная программа в соответствии с последовательностью и логикой изложения материала и содержанием контрольных работ также разделена на четыре части, которые предшествуют заданиям к каждой конкретной контрольной работе, поскольку подготовка к выполнению контрольной должна осуществляться на основе изучения конкретных разделов дисциплины. В конце каждого раздела имеются вопросы для самопроверки, отвечая на которые студент может проверить качество усвоения материала и свою готовность к выполнению контрольных работ.

В методических указаниях приведены основные требования к оформлению контрольной, а также имеются общие рекомендации и конкретные примеры к решению основных типов задач. Отдельные пояснения даны к определенным заданиям контрольных работ № 1 и 4.



МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

Материал программы разделен на четыре контрольные работы. Контрольная работа № 1 охватывает начальные разделы курса, в их числе углеводороды и галогенопроизводные углеводородов, контрольные работы № 2 и 3 – материал по кислородсодержащим функциональным производным углеводородов, контрольная работа № 4 – материал по азотсодержащим функциональным производным углеводородов и гетероароматическим соединениям.

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 следующие варианты задачи: 17 (по букве «С»), 31, 97 (по букве «И»), 59 и 81 (по букве «П»). Аналогично определяются варианты задач контрольных работ № 2, 3 и 4.

Перед выполнением контрольной работы следует изучить соответствующие темы, используя рекомендованную литературу [1–9]. Для проверки своих знаний студентам необходимо ответить на вопросы, приведенные к 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.

* Кроме контрольных работ № 2 и 3.

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

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

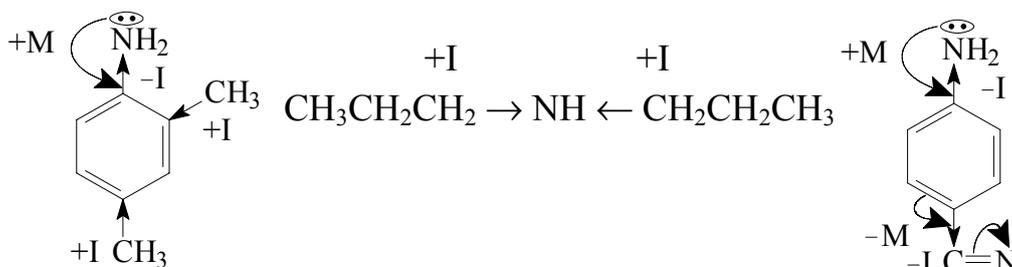
* Кроме контрольных работ № 2 и 3.

Все электронные смещения в молекулах органических соединений должны быть графически изображены с использованием соответ-

ствующих 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:

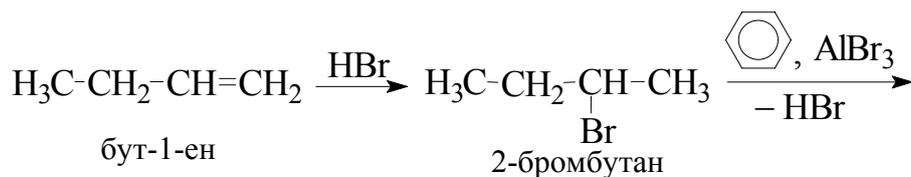


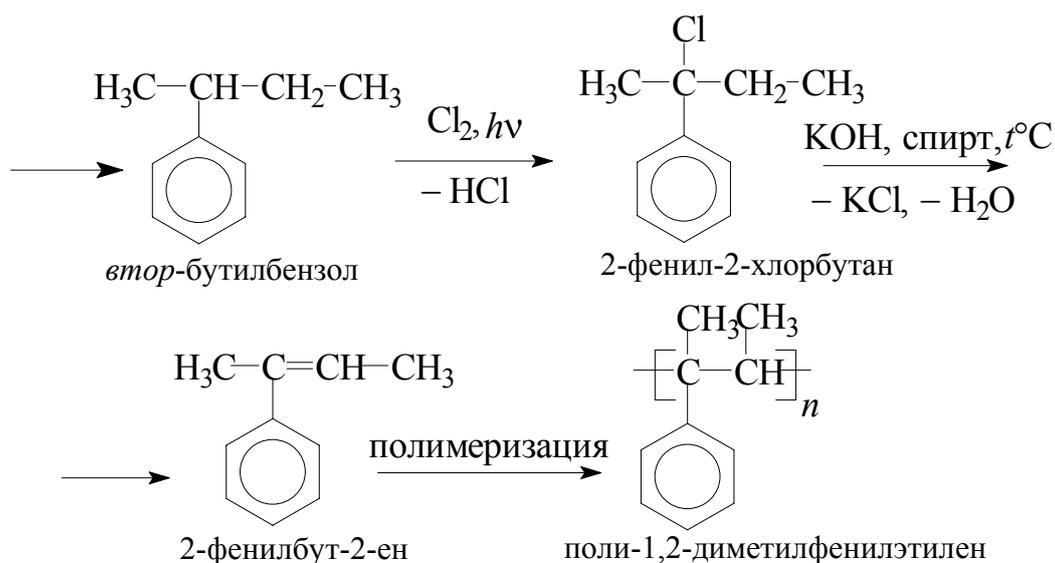
В ответах на вопросы, касающиеся сравнения кислотности и основности кислород- и азотсодержащих производных углеводородов, также приводится графическое изображение электронных смещений, например:



При выполнении задач, 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 «-». Ниже представлен пример выполнения данного задания:





Для решения задачи № 4 контрольной работы № 2 необходимо знать общие формулы органических соединений разных классов и при изучении химических свойств обратить внимание на качественные реакции [7, с. 275–280], позволяющие отличить соединения, относящиеся к разным классам. Чтобы представить ход рассуждений по поиску структурной формулы неизвестного вещества, обосновать ее вывод и по возможности избежать ошибки в выводе формулы, ответ задачи следует представить в виде табл. 2, после которой следует привести уравнения всех реакций, указанных в задаче. Рассмотрим пример решения такой задачи:

«Установите структурную формулу соединения, удовлетворяющую следующим условиям. Назовите соединение и напишите уравнения всех указанных реакций».

Вариант	Условия
X	а) молекулярная формула $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$; б) реагирует с гидросиламином; в) образует бисульфитное производное; г) окисляется аммиачным раствором оксида серебра; д) при взаимодействии с $\text{KOH}_{\text{конц}}$ образует спирт и соль карбоновой кислоты

Таблица 2

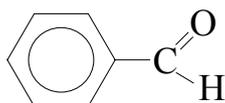
Образец оформления задачи № 4

Условие	Экспериментальный факт	Вывод о строении
а)	Молекулярная формула $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$	1) кислородсодержащее ароматическое функциональное производное;

Усло- вие	Экспериментальный факт	Вывод о строении
а)	Молекулярная формула C_7H_6O	2) соединение является сильно ненасыщенным (отношение количества атомов С к количеству атомов Н – $7 : 6 \approx 1$)*, вероятно, содержит бензольный цикл
б)	$C_7H_6O + NH_2OH \rightarrow$	Альдегид или кетон
в)	$C_7H_6O + NaHSO_3 \rightarrow$ бисульфитное производное	Альдегид или метилкетон
г)	$C_7H_6O + Ag(NH_3)_2OH \rightarrow$ окисляется	Альдегид
д)	$C_7H_6O + KOH_{конц} \rightarrow$ спирт + + соль карбоновой кислоты	Ароматический альдегид, так как под воздействием $KOH_{конц}$ вступает в реакцию Канниццаро

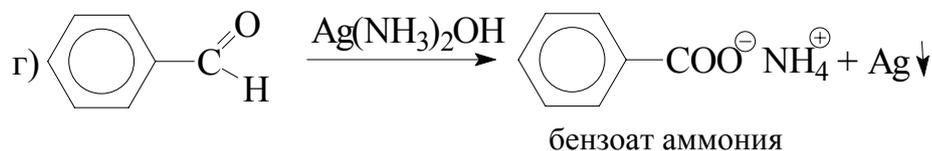
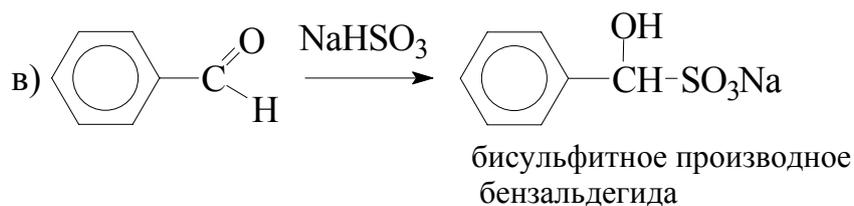
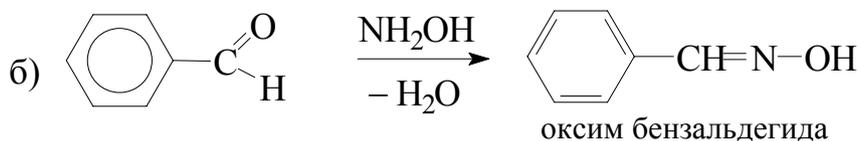
* Для алифатических соединений данное соотношение примерно равно 2.

На основании анализа данных табл. 2 можно установить структурную формулу искомого соединения:



бензальдегид

Уравнения реакций:



Решение задач по синтезу органических веществ (*задача № 3 контрольной работы № 2*) следует начинать с обязательного изображения структурных формул исходного вещества и целевого продукта всех превращений.

Затем необходимо проанализировать строение этих веществ, обращая внимание на такие важные особенности преобразования исходного вещества, как изменение содержания числа атомов углерода или типа углеродного скелета в молекуле целевого продукта, исчезновение одних функциональных групп и появление других, изменение природы или положения кратных связей в углеродной цепи.

Далее на основании знания свойств всех органических соединений, рассматриваемых в данной и предыдущих контрольных работах, нужно привести логичную и наиболее рациональную цепочку превращений, позволяющих осуществить заданный переход от одного вещества к другому. При этом следует **по возможности избегать**:

– *реакции гидрирования* ненасыщенных углеводородов, чтобы заведомо не перейти от более реакционного соединения к менее реакционному (например, от алкина к алкану и т. д.);

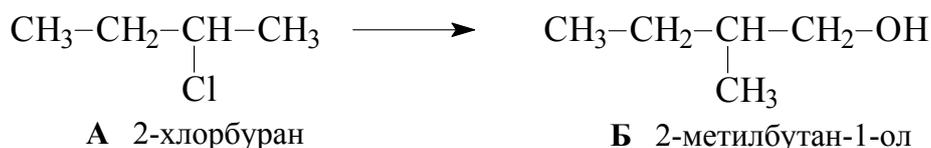
– *реакции Вюрца* для наращивания углеродной цепи молекулы в тех случаях, когда необходимо перейти от вещества с меньшим содержанием углерода к веществу с его большим содержанием, кроме получения молекул с симметричным углеродным скелетом. Напротив, другие реакции, приводящие к увеличению содержания углерода в молекуле, такие как реакции карбонилирования, нитрильный путь введения функциональных групп, синтез спиртов с применением реактивов Гриньяра и др., являются более рациональными и их использование позволяет продемонстрировать более качественные знания при решении данных задач;

– *реакции каталитического дегидрирования* алканов для получения ненасыщенных углеводородов, так как эта реакция, как правило, ведет к получению смеси изомеров, что не является рациональным.

В синтезах веществ, содержащих ароматический цикл, следует внимательно проанализировать порядок ввода функциональных групп или алкильных заместителей, чтобы исключить ситуацию первоочередного введения электроноакцепторных (дезактивирующих) заместителей, которые будут препятствовать дальнейшему формированию требуемой структуры целевого продукта. Так, введение нитрогруппы делает невозможным алкилирование, ацилирование и другие реакции ароматического цикла.

Например, в задаче требуется осуществить превращение вещества **А** – 2-хлорбутан – в вещество **Б** – 2-метилбутан-1-ол.

Приведем формулы этих соединений:



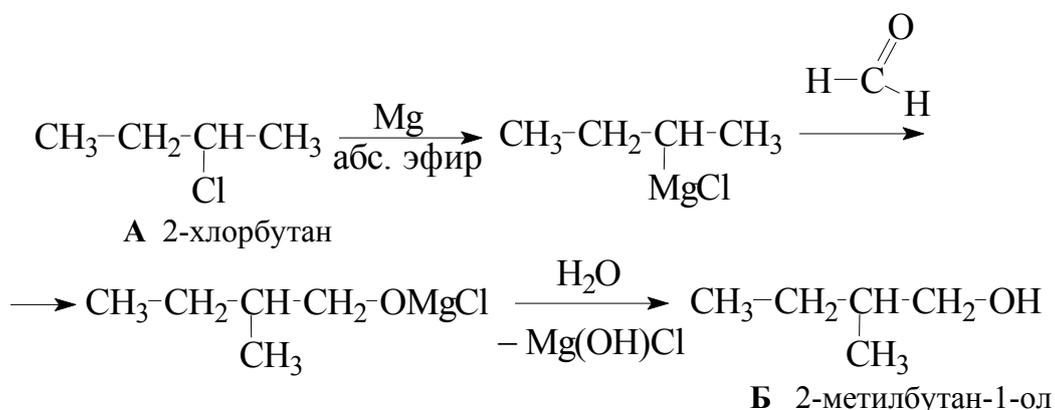
Анализ данных структур показывает, что в молекуле целевого продукта **Б** по сравнению с исходным веществом **А**:

1) увеличилось содержание атомов углерода (углеродный скелет, естественно, также изменился);

2) вместо атома галогена появилась новая функциональная группа (ОН), что позволяет определить класс целевого продукта – спирт;

3) целевой спирт является первичным, что позволяет предусмотреть применение реактива Гриньяра и формальдегида на завершающих стадиях превращений.

На основании химических свойств галогенопроизводных углеводородов (вещество **А**), спиртов (вещество **Б**) и других органических веществ можно предложить следующую рациональную цепочку превращений для ответа на данную задачу:



.....

КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 1



СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОЙ ПРОГРАММЫ И ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ ПО ТЕМАТИКЕ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

Предмет органической химии. Исторические этапы становления и развития органической химии. Основное сырье для получения органических веществ: углеводородное сырье (нефть, природный газ, уголь, горючие сланцы, торф), растительное сырье, организмы животных. Тонкий и промышленный органический синтез, микробиологический синтез. Теория химического строения А. М. Бутлерова.

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



Вопросы для самопроверки

1. Какие источники получения органических веществ относятся к возобновляемым и невозобновляемым?
2. Назовите, к какому типу органического синтеза относится нефтехимическое производство.
3. Какие вещества получают тонким органическим синтезом?
4. Сформулируйте положения теории А. М. Бутлерова.

Классификация, изомерия и номенклатура важнейших классов ациклических органических соединений

Классификация органических веществ по строению углеводородного скелета молекулы (алифатические, циклические (карбо-, гетероциклические), ароматические), по характеру функциональной группы.

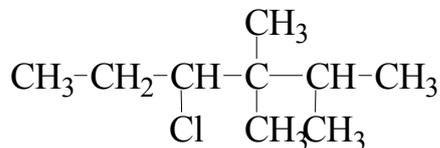
Строение органических веществ и структурная изомерия. Классификация атомов углерода – первичные, вторичные, третичные и четвертичные атомы углерода. Понятие углеродного скелета молекулы органического соединения: скелет нормальный и разветвленный. Классификация углеводородов. Изображение строения органического соединения с помощью структурной формулы. Структурная изомерия органических соединений. Причины, обуславливающие изомерию: различное строение углеродного скелета и разное положение функциональной группы. Понятие о стереоизомерии.

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



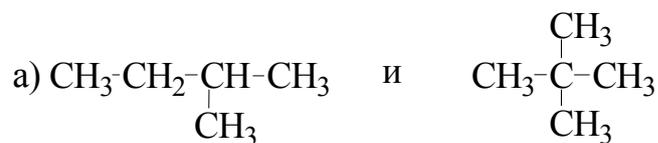
Вопросы для самопроверки

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. Классифицируйте атомы углерода на первичные, вторичные, третичные и четвертичные в приведенном ниже соединении:



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)?



6. Дайте названия приведенным выше органическим соединениям по рациональной номенклатуре и номенклатуре ИУРАС.

Химическая связь. Химическая реакция

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 π, π - и n, π -систем. 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 канонические резонансные структуры.

Химическая реакция. Основные положения теории реакционной способности органических соединений. Понятия о субстрате, реагенте,

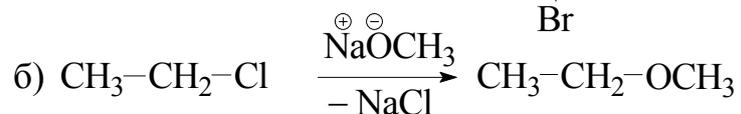
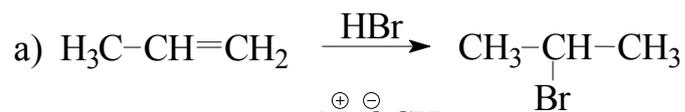
переходном состоянии, интермедиате. Механизм реакции. Лимитирующая стадия реакции. Энергетическая диаграмма реакции. Классификация органических реакций: а) по характеру превращения: реакции замещения, присоединения, элиминирования (отщепления), циклоприсоединения, перегруппировка; б) в зависимости от способа разрыва и образования связи: гетеролитические, гомолитические и перициклические реакции. Классификация химических реагентов: нуклеофильные, электрофильные, радикальные. Символ химической реакции.

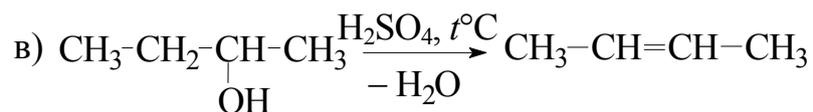
Общие представления о протолитической теории кислот и оснований Лоури – Бренстеда и теории Льюиса.



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? Дайте определение понятия «мезомерный электронный эффект» и поясните, от чего зависит его знак.
5. Какие факторы влияют на осуществление разрыва ковалентной связи по гомо- и гетеролитическому типу?
6. Охарактеризуйте нуклеофильные реагенты с точки зрения проявления ими электронодонорных или электроноакцепторных свойств. Приведите примеры Н-, С-, N- и O-нуклеофилов.
7. Охарактеризуйте электрофильные реагенты с точки зрения проявления ими электронодонорных или электроноакцепторных свойств. Приведите примеры Н-, С-, N- и O-электрофилов.
8. Дайте определение кислоты и основания в соответствии с протолитической теорией и теорией Льюиса.
9. Для приведенных ниже реакций укажите субстрат, реагент, способ разрыва связи и символ реакции:





Углеводороды

Предельные углеводороды (алканы). Гомологический ряд алканов. Промышленные способы получения алканов: переработка нефти и природного газа, гидрогенизация углей, мазута и др. Лабораторные методы синтеза алканов. Строение алканов. Основные физические параметры $\sigma_{\text{C-C}}$ - и $\sigma_{\text{C-H}}$ -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 С-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. Запишите 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. Запишите ряд увеличения стабильности алкильных радикалов в зависимости от их строения.

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 ацетиленов карбидным способом, высокотемпературным и термоокислительным пиролизом метана; получение гомологов ацетиленов 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 пропилена 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 и гидратации 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?

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, декарбонированием ароматических карбоновых кислот, циклотримеризацией ацетилена и его гомологов. Особенности электронного строения бензола. 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. Охарактеризуйте строение бензола и сформулируйте квантово-химические критерии ароматичности.
2. Какие промежуточные частицы образуются в ходе реакции электрофильного замещения? Перечислите, 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. Поясните, 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. Запишите уравнения реакций нитрования и бромирования толуола по боковой цепи.

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. Галогеналканы 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 галогено-

производных. 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-бромбутана из соответствующего алкана, алкена, спирта.
2. Почему галогеналканы являются хорошими алкилирующими средствами?
3. Какие галогенопроизводные алканов реагируют с нуклеофильными реагентами по S_N2 -механизму? Укажите, какие растворители способствуют преимущественному протеканию реакции по этому механизму.
4. Перечислите, 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?

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ТЕМЕ «КЛАССИФИКАЦИЯ И ОСНОВЫ НОМЕНКЛАТУРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ»

В отличие от неорганической химии, широко применяющей молекулярные формулы и формульные единицы для описания строения веществ, в органической химии требуется использовать только *структурные формулы*, отражающие последовательность соединения атомов в молекуле.

Приступая к решению задач по классификации и номенклатуре органических веществ, следует уяснить особенности их структуры. В частности, в структурной формуле каждого конкретного соединения необходимо научиться выделять атом или группу атомов, которые определяют основные химические свойства вещества.

Атом или группу атомов, определяющих химические свойства соединения и принадлежность к определенному классу органических веществ, называют **функциональной группой**.

Эта **функциональная группа** (или *кратная связь*) определяет, к какому классу принадлежит конкретное вещество, и служит основой для построения его названия. Именно умение выявить функциональные группы, а также знание названий функциональных групп и соответствующих им классов органических соединений является базисом и для классификации, и для номенклатуры органических веществ.

Кроме функциональных групп, в молекулы органических соединений входят фрагменты, которые в ходе той или иной реакции остаются без изменения. Их называют **углеводородными остатками**.

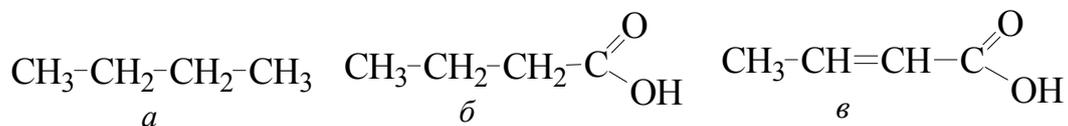
Поскольку все органические соединения представляют собой углеводороды и их функциональные производные, то важное значение имеет также последовательность связывания атомов углерода друг с другом, т. е. **углеродный скелет** молекулы, который может быть весьма разнообразным – открытым (нормальным или разветвленным), замкнутым (циклическим) и т. д.

В основу современных классификаций органических веществ положено два важнейших принципа:

- строение углеродного скелета молекулы;
- наличие в молекуле определенной функциональной группы.

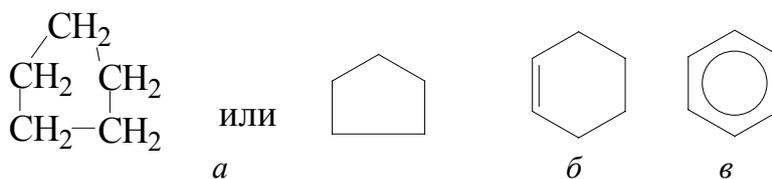
По первому признаку все органические вещества подразделяются на ациклические (алифатические), карбоциклические и гетероциклические.

К **ациклическим**, или иначе **алифатическим**, **соединениям** относятся соединения с открытой (незамкнутой) цепью углеродных атомов. Они могут не содержать кратных углерод-углеродных связей и быть **насыщенными** (предельными) или являться **ненасыщенными**, если в состав молекул входят двойные или тройные связи. Рассмотрим, например, три структурные формулы разных органических веществ:



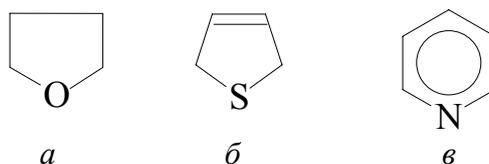
Соединения *a* и *б* являются насыщенными алифатическими органическими веществами, так как атомы углерода в этих веществах не образуют замкнутой цепи, а соединение *в*, кроме того, относится к ненасыщенным алифатическим веществам, поскольку содержит двойную C=C связь.

Карбоциклические соединения содержат замкнутые углеродные цепи (циклы) и могут быть насыщенными, ненасыщенными или ароматическими. Например:



Как видно из примера, при изображении циклических или нециклических соединений можно не указывать атомы углерода и водорода, как это показано на соединении *a*. Соединение *б* является ненасыщенным карбоциклическим, так как кроме того, что атомы углерода образуют шестичленный цикл, в нем имеется также двойная связь. Соединение *в* является ароматическим. О том, какие циклические соединения относятся к ароматическим и какими особыми свойствами они обладают, можно прочесть в учебнике [1, с. 233–242].

Гетероциклические соединения в составе своих циклов содержат, кроме атомов углерода, также некоторые иные атомы, называемые *гетероатомами*, к которым относятся в первую очередь азот, кислород, сера. Например:



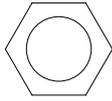
Очевидно, что и гетероциклические соединения могут быть насыщенными (*a*), ненасыщенными (*б*) или ароматическими (*в*).

Как классификация, так и номенклатура органических веществ во многом опирается на классификацию углеводородов (соединений, состоящих только из углерода и водорода). Необходимо отметить, что углеводороды имеют собственную классификацию, основанную на природе углерод-углеродных связей в их молекулах, что отображено в табл. 3.

Таблица 3

Классы углеводородов

Наличие характерных связей в молекуле	Структурный фрагмент	Название связи	Название класса углеводорода	Примеры углеводородов
Связи С–С и С–Н	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \\ \quad \\ -\text{C} - \text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \end{array}$	Простые связи С–С и С–Н	Алканы	CH ₃ –CH ₃ этан

Наличие характерных связей в молекуле	Структурный фрагмент	Название связи	Название класса углеводорода	Примеры углеводородов
Присутствуют двойные связи $C=C$	$-CH=CH-$	Двойная связь	Алкены	$CH_2=CH_2$ этилен
Присутствуют тройные связи $C\equiv C$	$-C\equiv C-$	Тройная связь	Алкины	$HC\equiv CH$ ацетилен
Присутствует ароматическая система*		Ароматические связи	Арены	 бензол

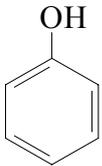
* Кроме указанной ароматической системы бензола, в молекуле могут присутствовать и другие ароматические системы.

В зависимости от природы функциональных групп определяют отношение органических веществ к тому или иному классу функциональных производных алифатических, циклических или гетероциклических органических веществ (табл. 4).

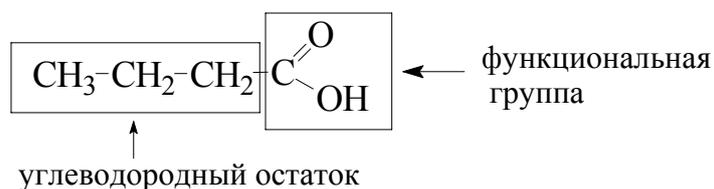
Таблица 4

Наиболее распространенные функциональные группы и соответствующие классы органических соединений

Функциональная группа		Название класса органических соединений	Общая структурная формула	Примеры соединений
структурная формула группы	название			
$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ -C \\ \backslash \\ OH \end{array}$	Карбоксильная (карбоксы)	Карбоновые кислоты	$R-C \begin{array}{c} O \\ \parallel \\ \backslash \\ OH \end{array}$	CH_3COOH уксусная кислота
$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ -C \\ \backslash \\ OR \end{array}$	Сложно-эфирная (алкоксикарбонильная)	Сложные эфиры	$R-C \begin{array}{c} O \\ \parallel \\ \backslash \\ OR_1 \end{array}$	$CH_3COOC_2H_5$ этиловый эфир уксусной кислоты
$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ -C \\ \backslash \\ NH_2 \end{array}$	Амидная (карбомоил)	Амиды	$R-C \begin{array}{c} O \\ \parallel \\ \backslash \\ NH_2 \end{array}$	$CH_3-C \begin{array}{c} O \\ \parallel \\ \backslash \\ NH_2 \end{array}$ амид уксусной кислоты
$-C\equiv N$	Циано	Нитрилы	$R-C\equiv N$	CH_3CN ацетонитрил (нитрил уксусной кислоты)

Функциональная группа		Название класса органических соединений	Общая структурная формула	Примеры соединений
структурная формула группы	название			
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \text{H} \end{array}$	Формил (альдегидная)	Альдегиды	$\text{R}-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \text{H} \end{array}$	CH_3COH уксусный альдегид
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \text{R} \end{array}$	Оксо (кетонная)	Кетоны	$\text{R}-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \text{R}_1 \end{array}$	CH_3COCH_3 ацетон
-OH	Гидрокси	Спирты	ROH	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ этанол
		Фенолы	ArOH	 фенол
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ -\text{N} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$	Амино	Амины	RNH_2 (первичный амин)	CH_3NH_2 метиламин
-NO ₂	Нитро	Нитросоединения	RNO ₂	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$ нитроэтан
-OR	Алкокси (простая эфирная)	Простые эфиры	R-O-R'	CH_3OCH_3 диметиловый эфир
Галогены (F, Cl, Br, I)	Галогено	Галогенопроизводные углеводородов	R-Hal	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ хлорэтан

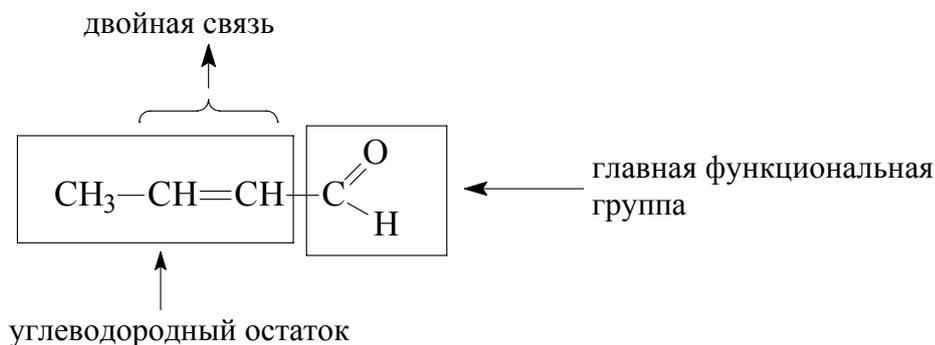
Рассмотрим для примера молекулу конкретного органического вещества с целью определения класса соединений, к которому оно относится:



Данное вещество содержит функциональную группу -COOH, которая называется карбоксильной группой, и, следовательно, вещество относится к классу карбоновых кислот (см. табл. 4).

В молекуле органического вещества может быть не одна функциональная группа, или кроме такой группы присутствует кратная связь.

Эти вещества относятся к полифункциональным (ди-, три- и т. д.). Например, в приведенном ниже веществе, кроме функциональной группы, в углеводородном остатке присутствует двойная связь:



Как видно, одна из функциональных групп при этом становится главной, определяющей класс соединений. Так, данное вещество относится к альдегидам, поскольку главная функциональная группа —СОН является альдегидной. Наличие двойной связи —СН=СН— позволяет отнести это соединение к ненасыщенным. Таким образом, приведенное соединение является ненасыщенным альдегидом.

К одному и тому же классу органических веществ всегда принадлежит огромное количество органических соединений. Они образуют гомологические ряды.

Гомологическим рядом называется ряд веществ одного и того же класса, в котором каждый последующий член отличается от предыдущего на гомологическую разницу – группу СН_2 .

Соединения из одного того же ряда в целом имеют одинаковые правила при образовании названий и обладают сходными химическими свойствами. Изучение химических свойств отдельных представителей того или иного класса органических соединений не требует привлечения специальных знаний, касающихся именно этого вещества. Поэтому всегда важно правильно соотнести то или иное вещество к определенному классу соединений для того, чтобы не только назвать это вещество, но и определить круг его физико-химических свойств.

Огромное многообразие органических соединений требует выработки четких и более менее универсальных правил для определения названий этих веществ, без чего становится невозможной ориентация в мире органических веществ и реакций. Исторически в органической химии сложились несколько систем номенклатур для названия веществ. Под **номенклатурой** в органической химии понимают свод правил, по которым образуются названия органических веществ.

Главное правило для всех этих номенклатур – *каждому названию должно соответствовать только одно соединение.*

Наиболее распространенными в органической химии признаны:

1) тривиальная номенклатура;

2) рациональная номенклатура;

3) номенклатура IUPAC, или систематическая (IUPAC – Международный союз чистой и прикладной химии).

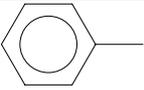
Тривиальная номенклатура представляет собой перечень случайных названий органических соединений, которые возникли исторически и своим происхождением обязаны либо источникам нахождения веществ в природе, либо особым свойствам, выявленным для данного вещества на первых этапах его получения или обнаружения. Такая номенклатура не отражает структурных особенностей строения того или иного соединения и не может иметь четкой системы для образования названия новых веществ, перечень которых расширяется достаточно быстрыми темпами.

Рациональная номенклатура базируется на классификации органических веществ и за основу названия любых веществ данного класса соединений в этой номенклатуре положены названия наиболее простых (чаще первых) членов данного гомологического ряда. Все другие соединения этого же класса рассматриваются как производные основного соединения, в которых атомы водорода замещены на углеводородные (алкильные) заместители или какие-либо функциональные группы. В табл. 5 представлены структурные формулы и названия наиболее часто встречающихся алкильных заместителей.

Таблица 5

Структурные формулы и названия алкильных заместителей

Структурная формула алкильного заместителя	Название (краткое обозначение)	Структурная формула алкильного заместителя	Название (краткое обозначение)
CH_3-	Метил (Me)	CH_3-CH_2-	Этил (Et)
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Пропил (Pr)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Бутил (Bu)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}- \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изопропил (<i>i</i> -Pr)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>втор</i> -Бутил (<i>s</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)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изобутил (<i>i</i> -Bu)

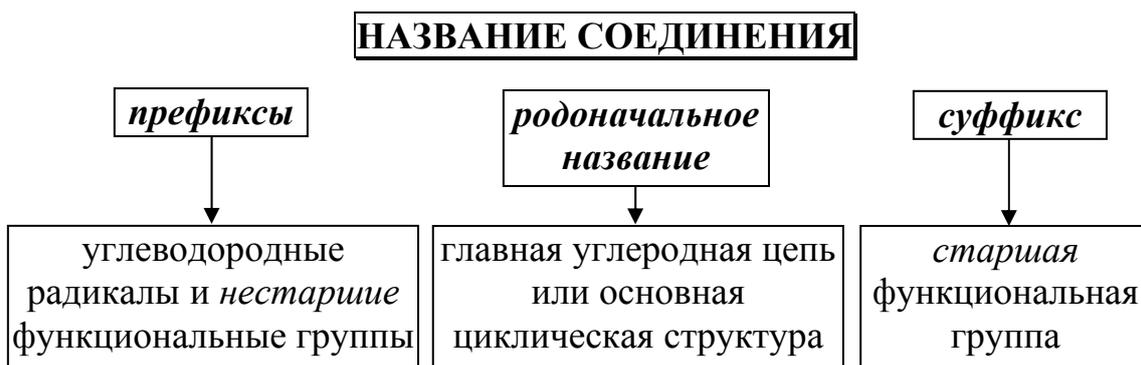
Структурная формула алкильного заместителя	Название (краткое обозначение)	Структурная формула алкильного заместителя	Название (краткое обозначение)
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	Пентил или амил (Am)	$\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	Изопентил или изоамил (<i>i</i> -Am)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-CH}_2\text{-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Неопентил	 (C ₆ H ₅ -)	Фенил (Ph)
$\text{CH}_2=\text{CH-}$	Винил	$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-}$	Аллил
$\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{-}$	Пропаргил		Бензил (Bn)
$\text{HC}\equiv\text{C-}$	Этинил	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$	Толил (<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -)

Более подробно с правилами, по которым строится название органического вещества в соответствии с рациональной номенклатурой, следует ознакомиться в учебнике [1, с. 14–19], где представлены также примеры использования данной номенклатуры к различным органическим соединениям.

Более универсальной и чаще применяемой номенклатурой является **номенклатура IUPAC**, которая также может называться систематической номенклатурой. Название соединения в соответствии с данной номенклатурой представляет собой сложное слово, состоящее из корня (родоначального названия), префиксов и суффиксов, которые характеризуют число и характер заместителей, а также степень ненасыщенности соединения. В названии присутствуют цифры, называемые локантами и указывающие на положение заместителей, функциональных групп и кратных связей в главной углеродной цепи родоначальной структуры. Схему построения названия соединения по номенклатуре IUPAC можно представить следующим образом.

Данная схема указывает на то, что функциональные группы характеризуются так называемым старшинством и подразделяются на два типа:

- одни из них указываются только в префиксах;
- другие могут входить в название как в роли префиксов, так и в роли суффиксов в зависимости от принятого старшинства.



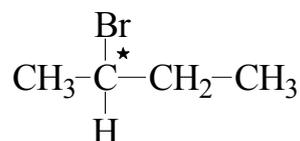
Основные правила построения названия органического вещества по номенклатуре IUPAC и примеры названия соединений различных классов приведены в учебнике [1, с. 19–20].

Изображение молекул энантиомеров в виде проекционных формул Фишера

Для молекул органических веществ, помимо структурной изомерии, характерна *пространственная изомерия*, или *стереоизомерия*. **Стереоизомеры**, в отличие от структурных изомеров, имеют один и тот же состав молекул и идентичные структурные формулы, но *отличаются расположением атомов в пространстве*. Стереоизомерия характерна, в частности, для органических соединений, в молекулах которых имеются асимметрические атомы углерода, которые называют хиральными центрами, или стереоцентрами.

Асимметрический атом углерода – это атом в sp^3 -гибридном состоянии, который соединяется с четырьмя разными заместителями.

Например, молекула 2-бромбутана имеет один такой атом, указанный в структурной формуле с помощью звездочки:

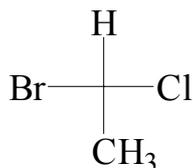


Молекулу, содержащую стереоцентр, называют *хиральной*, если таких центров нет – *ахиральной*. Если в молекуле органического вещества присутствует только один такой стереоцентр, то такое соединение существует в виде двух стереоизомеров, которые относятся друг к другу как предмет к своему *несовместимому* зеркальному отображению. Их называют **энантиомерами**. Они не могут быть

совмещены в пространстве друг с другом ни за счет вращения связей в их молекулах, ни за счет любых поворотов самих молекул энантиомеров. Каждый из этих пространственных изомеров характеризуется определенным расположением атомов в пространстве, которое называется *конфигурацией*.

Для отображения конфигурации трехмерных молекул органических веществ в плоскости применяют различные стереохимические и проекционные формулы, к числу которых относятся *проекционные формулы Фишера*. Чтобы научиться использовать эти формулы, следует внимательно изучить §1 главы 3 учебника [1, с. 54–61].

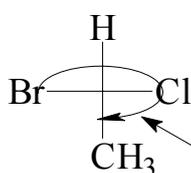
В формулах Фишера асимметрический атом углерода принято обозначать в виде центра пересечения двух перпендикулярных прямых. Заместители, расположенные на горизонтальной прямой в таких формулах, реально в трехмерном пространстве находятся над плоскостью листа, т. е. направлены «к наблюдателю», а на вертикальной прямой – за плоскостью листа, т. е. «от наблюдателя». Например, для 1-бром-1-хлорэтана проекционная формула Фишера одного из двух пространственных изомеров (энантиомеров) имеет вид:



Для определения конфигурации применяется система правил, которая получила название *R,S-системы*, или *R,S-номенклатуры*. Для обозначения конфигураций используются символы *R* (от лат. *rectus* – правый) и *S* (от лат. *sinister* – левый). Согласно этим правилам, всем заместителям, соединенным с асимметрическим атомом углерода, присваивается старшинство. Оно определяется путем сравнения порядковых номеров атомов (в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева), непосредственно связанных с хиральным центром. Чем больше атомный номер, тем старше заместитель. В зависимости от того, в каком направлении (по часовой стрелке (вправо) или против движения часовой стрелки (влево)) изменяется старшинство заместителей вокруг хирального центра, определяют конфигурацию *R* или *S* соответственно.

В применении к рассмотренному выше 1-бром-1-хлорэтану использование *R,S-системы* позволяет расставить заместители в порядке убывания старшинства следующим образом: $\text{Br} > \text{Cl} > \text{CH}_3 > \text{H}$, так как порядковый номер брома – 35, хлора – 17, углерода – 6, во-

дорода – 1. Для определения конфигурации этого энантиомера по формуле Фишера следует строго соблюдать определенные правила, приведенные в учебнике [1, с. 56]. В соответствии с этими правилами необходимо, чтобы младший заместитель в проекционной формуле Фишера находился на вертикальной линии. При этом следует иметь в виду, что рассмотрение убывания старшинства касается только трех наиболее старших заместителей, в то время как младший заместитель (в нашем примере это атом водорода) не включается в сравнение. Анализ убывания старшинства заместителей вокруг хирального центра молекулы 1-бром-1-хлорэтана показывает, что оно происходит по направлению движения часовой стрелки (указано изогнутой линией):



уменьшение старшинства заместителей происходит от брома к хлору и далее к группе CH_3 , т. е. в сторону движения часовой стрелки или вправо

Таким образом, изображенный энантиомер 1-бром-1-хлорэтана имеет *R*-конфигурацию.

ЗАДАНИЯ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ № 1

Задача № 1

1. Классифицируйте приведенные органические соединения **A** и **B** (табл. 6). Дайте им названия по номенклатуре IUPAC. Укажите гибридное состояние всех атомов углерода в этих соединениях.

2. Для вещества **B** (табл. 6) приведите структурные формулы: 1) ближайшего гомолога данного вещества, который может существовать в виде энантиомеров, напишите проекционные формулы Фишера для этих энантиомеров и укажите их абсолютную конфигурацию по *R,S*-номенклатуре; 2) одного изомера данного вещества, отличающегося: а) положением функциональной группы или положением кратной связи; б) строением углеродного скелета. Назовите полученные изомеры.

Варианты заданий к задаче № 1
(контрольная работа № 1)

Вариант	Вещество А	Вещество Б
1	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$
2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{C} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \quad \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
3	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{I} \end{array}$
4	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}-\text{C} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br} \quad \text{O} \quad \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
5	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{C} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array}$
6	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{O} \quad \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
7	$\begin{array}{c} \text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
8	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{OCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Вариант	Вещество А	Вещество Б
9	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{Br} \quad \text{CH}_3 \end{array}$
10	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}-\text{C} \\ \quad \diagdown \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$
11	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C} \\ \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array}$
12	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{C} \\ \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array}$
13	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C} \\ \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array}$
14	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$
15	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{C} \\ \quad \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
16	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{C}=\text{CH}-\text{C} \\ \quad \quad \diagdown \\ \text{OH} \quad \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \parallel \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \end{array}$
17	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br} \end{array}$
18	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array}$

Вариант	Вещество А	Вещество Б
19	$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$
20	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$
21	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
22	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	$\text{HO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

Задача № 2

1. Напишите уравнения, укажите условия и назовите образующиеся продукты реакций алкена А с реагентами а, б и в; алкадиена Б с Br_2/CCl_4 при температурах 40 и 80°C; алкина В с $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ и реакцию Кучерова для него (табл. 7).

2. Приведите механизм реакции вещества А с реагентом в (табл. 7). Укажите субстрат, реагент, способ разрыва связи, лимитирующую стадию и символ этой реакции.

3. Составьте уравнение гидрирования соединения А (табл. 7). Для полученного алкана напишите реакцию бромирования, укажите ее условия и приведите механизм.

Таблица 7

Варианты заданий к задаче № 2 (контрольная работа № 1)

Вариант	Вещества			Реагенты		
	А	Б	В	а	б	в
23	2-метилпент-2-ен	2-метилпент-1,3-диен	4,4-диметилгекс-1-ин	$\text{KMnO}_4/\text{OH}^\ominus$	1) O_3 ; 2) $\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}$	H_2SO_4

Вариант	Вещества			Реагенты		
	А	Б	В	а	б	в
24	бут-2-ен	2,4-диметилпент-1,3-диен	гекс-1-ин	$\text{CrO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$	полимеризация	Br_2/CCl_4
25	2-метилбут-1-ен	2-метилгекс-1,3-диен	4-метилгекс-1-ин	$\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}_2$	1) O_3 ; 2) $\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}$	HI
26	пент-2-ен	гекс-2,4-диен	пент-1-ин	$\text{CrO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$	полимеризация	HCl
27	2-метилпент-1-ен	2,5-диметилгекс-2,4-диен	3,3-диметилгекс-1-ин	$\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{KMnO}_4/\text{OH}^\ominus$	HI
28	2,4-диметилпент-2-ен	2,4-диметилпент-2,4-диен	3,3-диметилпент-1-ин	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}^\oplus$	1) O_3 ; 2) $\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}$	Br_2/CCl_4
29	пропен	2,5-диметилгекс-2,4-диен	3-метилбут-1-ин	полимеризация	$\text{KMnO}_4/\text{H}^\oplus$	H_2SO_4
30	пент-1-ен	3-метилгекс-2,4-диен	бут-1-ин	$\text{KMnO}_4/\text{OH}^\ominus$	полимеризация	CF_3COOH
31	2-метилгекс-1-ен	пент-1,3-диен	5-метилгекс-1-ин	полимеризация	$\text{KMnO}_4/\text{H}^\oplus$	HBr
32	бут-1-ен	2,3-диметилпент-1,3-диен	пропин	$\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}_2$	O_2/Ag	HBr
33	2-метилпропен	гекс-1,3-диен	3-метилпент-1-ин	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}^\oplus$	полимеризация	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}^\oplus$
34	2,3-диметилбут-1-ен	2,5-диметилгекс-1,3-диен	4,4-диметилпент-1-ин	1) O_3 ; 2) $\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}$	CF_3COOH	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}^\oplus$
35	2,3-диметилбут-2-ен	2-метилгекс-2,4-диен	3-метилпент-1-ин	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}^\oplus$	HBr	Br_2/CCl_4
36	2,4-диметилпент-1-ен	3-метилгекс-2,4-диен	4-метилпент-1-ин	$\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{KMnO}_4/\text{OH}^\ominus$	CF_3COOH

Вариант	Вещества			Реагенты		
	А	Б	В	а	б	в
37	2,4-диметилпент-2-ен	2,3-диметилбут-1,3-диен	гекс-1-ин	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}^\oplus$	1) O_3 ; 2) $\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}$	HBr
38	2,4-диметилгекс-3-ен	2-метилбут-1,3-диен	пент-1-ин	$\text{CrO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$	полимеризация	H_2SO_4
39	2,3-диметилпент-1-ен	3-метилгекс-2,4-диен	пропин	полимеризация	$\text{KMnO}_4/\text{H}^\oplus$	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}^\oplus$
40	2-метилбут-2-ен	2-метилгекс-1,3-диен	3,4-диметилгекс-1-ин	полимеризация	$\text{KMnO}_4/\text{OH}^\ominus$	HBr
41	3-метилбут-1-ен	4-метилпент-1,3-диен	3,5-диметилгекс-1-ин	$\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}_2$	O_2/Ag	H_2SO_4
42	2,5-диметилгекс-3-ен	2,3-диметилпент-1,3-диен	3-метилгекс-1-ин	$\text{KMnO}_4/\text{H}^\oplus$	полимеризация	Br_2/CCl_4
43	2,3-диметилгекс-3-ен	3-метилпент-1,3-диен	4-метилгекс-1-ин	$\text{KMnO}_4/\text{OH}^\ominus$	полимеризация	HCl
44	гекс-1-ен	2-метилпент-1,3-диен	3-метилбут-1-ин	полимеризация	$\text{KMnO}_4/\text{OH}^\ominus$	HI

Задача № 3

1. Приведите структурные формулы соединений **А** и **Б** (табл. 9). 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. 8.

Пример оформления задачи № 3 (контрольная работа № 1)

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. 9). 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. 9) и бензол.

Варианты заданий к задаче № 3 (контрольная работа № 1)

Вариант	Вещество А	Вещество Б	Реагент а
45	2-метилбензойная кислота	фенол	$\text{Br}_2/\text{FeBr}_3$
46	этиловый эфир бензойной кислоты (этилбензоат)	метоксибензол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$)	$\text{KNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$
47	4-метилбензальдегид	анилин	$\text{KNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$
48	метоксибензол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$)	бензотрихлорид ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$)	$\text{Br}_2/\text{FeBr}_3$
49	2-метилбензальдегид	фенол	$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$
50	изопропилбензол (кумол)	нитробензол	$\text{SO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$
51	изопропилбензол (кумол)	этиловый эфир бензойной кислоты (этилбензоат)	$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$
52	этоксibenзол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$)	нитробензол	$\text{Br}_2/\text{FeBr}_3$
53	бензотрихлорид ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$)	2-метиланилин (<i>о</i> -толуидин)	$\text{Cl}_2/\text{FeCl}_3$

Вариант	Вещество А	Вещество Б	Реагент а
54	4-этилбензойная кислота	4-метиланилин (<i>n</i> -толуидин)	HNO ₃ /H ₂ SO ₄
55	этилбензол	бензолсульфокислота	CH ₃ COCl/AlCl ₃
56	этилбензол	нитробензол	Cl ₂ /FeCl ₃
57	толуол (метилбензол)	бензойная кислота	CH ₃ COCl/AlCl ₃
58	бензотрибромид (C ₆ H ₅ CCl ₃)	2-метилфенол (<i>o</i> -крезол)	Br ₂ /FeBr ₃
59	бензальдегид	4-метилфенол (<i>p</i> -крезол)	Cl ₂ /AlCl ₃
60	бензолсульфокислота	толуол	HNO ₃ /H ₂ SO ₄
61	бензотрихлорид (C ₆ H ₅ CCl ₃)	анилин	HNO ₃ /H ₂ SO ₄
62	пропилбензол	бензолсульфокислота	CH ₃ Cl/AlCl ₃
63	бензойная кислота	толуол (метилбензол)	KNO ₃ /H ₂ SO ₄
64	бензолсульфокислота	этоксибензол (C ₆ H ₅ OC ₂ H ₅)	Br ₂ /FeBr ₃
65	толуол (метилбензол)	бензальдегид	CH ₃ Cl/AlCl ₃
66	метоксибензол (C ₆ H ₅ OCH ₃)	3-метилбензойная кислота	HNO ₃ /H ₂ SO ₄

Задача № 4

1. Приведите уравнения реакций нуклеофильного замещения для соединений А и Б с реагентом а (табл. 10). Назовите образующиеся вещества. Какой механизм реакции (*S_N1* или *S_N2*) является преимущественным в случае каждого из галогенопроизводных А и Б? Почему? Приведите механизм реакции с использованием субстрата А. Укажите способ разрыва связи, лимитирующую стадию реакции.

2. Напишите уравнения и назовите продукты реакций соединения А с реагентами б и в (табл. 10).

3. Какая реакция всегда конкурирует с реакцией нуклеофильного замещения галогена, какие факторы способствуют ее протеканию? В какой из приведенных вами реакций будет преобладать реакция элиминирования? Приведите уравнение.

Варианты заданий к задаче № 4 (контрольная работа № 1)

Вариант	Вещество А	Вещество Б	Реагенты а–в
67	2-бром-2-метилбутан	1-бромбутан	а) NaI б) NH ₃ изб в) CH ₃ CH ₂ O [⊖] Na [⊕]
68	1-бромпропан	3-бром-3-метилпентан	а) NaI б) CH ₃ COO [⊖] Na [⊕] в) CH ₃ CH ₂ O [⊖] Na [⊕]
69	1-иод-2-метилбутан	2-иод-2-метилпентан	а) NH ₃ б) KNO ₂ в) CH ₃ CH ₂ O [⊖] Na [⊕]
70	1-бром-1-фенилэтан	2-бром-1-фенилэтан	а) KNO ₂ б) NH ₃ изб в) CH ₃ CH ₂ CH ₂ O [⊖] Na [⊕]
71	2-бром-2-метилпропан	1-бромпропан	а) NaOH/H ₂ O б) NaNO ₂ в) CH ₃ CH ₂ O [⊖] Na [⊕]
72	1-бромпропан	2-метил-2-хлорпропан	а) NaOH/H ₂ O б) NaNO ₂ в) CH ₃ CH ₂ O [⊖] Na [⊕]
73	2-метил-1-хлорбутан	3-метил-3-хлорпентан	а) KI б) CH ₃ COO [⊖] Na [⊕] в) CH ₃ O [⊖] Na [⊕]
74	1-бром-3,3-диметилбутан	2-метил-2-хлорпентан	а) NH ₃ б) HC≡C [⊖] Na [⊕] в) KOH/H ₂ O
75	2-метил-3-хлорбутан	1-хлорпентан	а) NH ₃ б) H ₃ CH ₂ C≡C [⊖] Na [⊕] в) KOH/H ₂ O
76	иодэтан	2-иод-2-метилпропан	а) KOH/H ₂ O б) CH ₃ CH ₂ C≡C [⊖] Na [⊕] в) CH ₃ NH ₂
77	2-бром-2-фенилбутан	1-бром-3-фенилбутан	а) KI б) CH ₃ COO [⊖] Na [⊕] в) CH ₃ O [⊖] Na [⊕]
78	1-иодбутан	2-иод-2-метилпентан	а) NaOH/H ₂ O б) CH ₃ C≡C [⊖] Na [⊕] в) C ₂ H ₅ NH ₂
79	3-иод-3-метилпентан	2-метил-1-хлорбутан	а) NaOH/H ₂ O б) CH ₃ COO [⊖] Na [⊕] в) CH ₃ CH ₂ O [⊖] Na [⊕]

Вариант	Вещество А	Вещество Б	Реагенты а–в
80	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 [⊕]
81	2-бром-3,3-диметилпентан	1-бром-3,3-диметилпентан	а) CH ₃ COO [⊖] Na [⊕] б) KOH/H ₂ O в) CH ₃ O [⊖] Na [⊕]
82	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 [⊕]
83	1-фенил-2-хлорэтан	1-фенил-1-хлорэтан	а) NaOH/H ₂ O б) NH ₃ изб в) CH ₃ CH ₂ O [⊖] Na [⊕]
84	1-бромпентан	2-бром-3-метилбутан	а) CH ₃ COO [⊖] Na [⊕] б) KI в) CH ₃ O [⊖] Na [⊕]
85	2-метил-2-хлорпропан	2-метил-4-хлорбутан	а) NaOH/H ₂ O б) KNH ₂ в) CH ₃ C≡C [⊖] Na [⊕]
86	1-хлорбутан	2-хлор-2-метилбутан	а) NaNO ₂ б) NaOH в) CH ₃ CH ₂ CH ₂ O [⊖] Na [⊕]
87	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 [⊕]
88	1-бром-3-фенилпропан	2-бром-2-фенилпропан	а) CH ₃ COO [⊖] K [⊕] б) KI в) CH ₃ O [⊖] Na [⊕]

Задача № 5

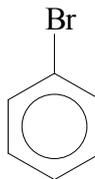
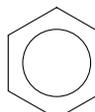
Заполните схему превращений (табл. 11), назовите исходные вещества и продукты всех реакций.

Таблица 11

Варианты заданий к задаче № 5 (контрольная работа № 1)

Вариант	Схема превращений
89	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \xrightarrow{\text{HCl}} \text{А} \xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{C}_6\text{H}_6} \text{Б} \xrightarrow{\text{Cl}_2, h\nu} \text{В} \xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ\text{C}]{\text{KOH}} \text{Г} \xrightarrow{\text{полимеризация}} \text{Д}$

Вариант	Схема превращений
90	$\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow[\text{H}_3\text{PO}_4]{\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3} \text{A} \xrightarrow{\text{Cl}_2, h\nu} \text{B} \xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ\text{C}]{\text{KOH}} \text{В} \xrightarrow{\text{KMnO}_4, \text{OH}^\ominus} \text{Г}$ <p style="text-align: center;">↓ полимеризация Д</p>
91	$\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow[\text{Na}]{\text{CH}_3\text{-CH(Br)-CH}_2\text{-CH}_3} \text{A} \xrightarrow[h\nu]{\text{Cl}_2} \text{B} \xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ\text{C}]{\text{KOH}} \text{В} \xrightarrow{\text{KMnO}_4, \text{OH}^\ominus} \text{Г}$ <p style="text-align: center;">↓ полимеризация Д</p>
92	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}_2]{\text{HBr}} \text{A} \xrightarrow[\text{AlBr}_3]{\text{C}_6\text{H}_6} \text{B} \xrightarrow{\text{Br}_2, h\nu} \text{В} \xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ\text{C}]{\text{NaOH}} \text{Г} \xrightarrow{\text{полимеризация}} \text{Д}$
93	$\text{CH=CH-CH(CH}_3)_2 \xrightarrow[\text{CCl}_4]{\text{Br}_2} \text{A} \xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ\text{C}]{\text{KOH}_{\text{изб}}} \text{B} \xrightarrow{\text{NaNH}_2} \text{В} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{I}} \text{Г} \xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{НОH, Hg}^{2\oplus}} \text{Д + E}$
94	$\text{CaC}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{A} \xrightarrow[t^\circ\text{C}]{\text{уголь актив.}} \text{B} \xrightarrow[\text{AlBr}_3]{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ конц}]{\text{HNO}_3 \text{ конц}} \text{Г} \xrightarrow{\text{KMnO}_4, \text{H}^\oplus} \text{Д}$
95	$\text{CH}_3\text{-C(CH}_3)=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}_2]{\text{HBr}} \text{A} \xrightarrow[\text{FeBr}_3]{\text{C}_6\text{H}_6} \text{B} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ конц}]{\text{HNO}_3 \text{ конц}} \text{В} \xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{Cl}_2} \text{Г} \xrightarrow[p, t^\circ\text{C}]{\text{HNO}_3 \text{ разб}} \text{Д}$
96	$\text{CH}_3\text{-C(CH}_3)=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{HCl}} \text{A} \xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{C}_6\text{H}_6} \text{B} \xrightarrow{\text{Br}_2, h\nu} \text{В} \xrightarrow{\text{NaOH, HOH}} \text{Г}$ <p style="text-align: center;">↓ NaNO₂, ДМСО Д</p>
97	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2 \xrightarrow{\text{HBr}} \text{A} \xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ\text{C}]{\text{NaOH}} \text{B} \xrightarrow{\text{HBr}} \text{В} \xrightarrow{\text{Na}_{\text{мет}}} \text{Г} \xrightarrow[p, t^\circ\text{C}]{\text{HNO}_3 \text{ разб}} \text{Д}$
98	$\text{CH}_3\text{-C(CH}_3)=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}_2]{\text{HBr}} \text{A} \xrightarrow{\text{Na}_{\text{мет}}} \text{B} \xrightarrow{\text{Br}_2, h\nu} \text{В} \xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ\text{C}]{\text{NaOH}} \text{Г} \xrightarrow{\text{KMnO}_4, \text{OH}^\ominus} \text{Д}$

Вариант	Схема превращений
99	 $\xrightarrow[\text{H}_3\text{PO}_4]{\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2}$ А $\xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ\text{C}]{\text{Br}_2, h\nu}$ Б $\xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ\text{C}]{\text{KOH}}$ В $\xrightarrow[\text{OH}^-]{\text{KMnO}_4}$ Г В \downarrow полимеризация Д
100	 $\xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br, Na}}$ А $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ конц}]{\text{HNO}_3 \text{ конц}}$ Б $\xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ\text{C}]{\text{Cl}_2, h\nu}$ В $\xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ\text{C}]{\text{NaOH}}$ Г $\xrightarrow[\text{OH}^-]{\text{KMnO}_4}$ Д
101	$\text{CH}_3-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ $\xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ\text{C}]{\text{KOH}}$ А $\xrightarrow[\text{H}_2\text{O}_2]{\text{HBr}}$ Б $\xrightarrow[\text{НОН}]{\text{NaOH}}$ В $\xrightarrow[t > 150^\circ\text{C}]{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ конц}}$ Г $\xrightarrow[\text{OH}^-]{\text{KMnO}_4}$ Д
102	 $\xrightarrow[\text{H}^+]{\text{CH}_2=\text{CH}_2}$ А $\xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ\text{C}]{\text{Br}_2, h\nu}$ Б $\xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ\text{C}]{\text{KOH}}$ В $\xrightarrow[\text{OH}^-]{\text{KMnO}_4}$ Г В \downarrow полимеризация Д
103	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\xrightarrow[\text{CCl}_4]{\text{Br}_2}$ А $\xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ\text{C}]{\text{KOH}_{\text{изб}}}$ Б $\xrightarrow[\text{NH}_3]{\text{NaNH}_2}$ В $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{I}}$ Г $\xrightarrow[\text{H}^+]{\text{НОН, Hg}^{2+}}$ Д
104	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\xrightarrow{\text{HCl}}$ А $\xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{Benzene ring}}$ Б $\xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ\text{C}]{\text{Cl}_2, h\nu}$ В $\xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ\text{C}]{\text{KOH}}$ Г $\xrightarrow{\text{полимеризация}}$ Д
105	$\text{HC}\equiv\text{CH}$ $\xrightarrow[t^\circ\text{C}]{\text{уголь актив.}}$ А $\xrightarrow[\text{AlBr}_3]{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}}$ Б $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ конц}]{\text{HNO}_3 \text{ конц}}$ В $\xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ\text{C}]{\text{Cl}_2, h\nu}$ Г $\xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ\text{C}]{\text{NaOH}}$ Д
106	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ $\xrightarrow{\text{HCl}}$ А $\xrightarrow[\text{Na}_{\text{мет}}]{\text{Benzene ring with Cl substituent}}$ Б $\xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ\text{C}]{\text{Cl}_2, h\nu}$ В $\xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ\text{C}]{\text{KOH}}$ Г $\xrightarrow{\text{полимеризация}}$ Д
107	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ $\xrightarrow[\text{CCl}_4]{\text{Br}_2}$ А $\xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ\text{C}]{\text{KOH}_{\text{изб}}}$ Б $\xrightarrow[\text{NH}_3]{\text{NaNH}_2}$ В $\xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{I}}$ Г $\xrightarrow[\text{H}^+]{\text{НОН, Hg}^{2+}}$ Д

Вариант	Схема превращений
108	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{CCl}_4]{\text{Br}_2} \text{А} \xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ\text{C}]{\text{KOH}_{\text{изб}}} \text{Б} \xrightarrow{\text{NaNH}_2} \text{В} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{I}} \text{Г} \xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{НОН, Hg}^{2\oplus}} \text{Д}$
109	$\text{HC}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{NaNH}_2} \text{А} \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}} \text{Б} \xrightarrow{1 \text{ моль } \text{H}_2/\text{Pt}} \text{В} \xrightarrow{\text{KMnO}_4, \text{OH}^\ominus} \text{Г}$ <p style="text-align: center;">↓ полимеризация Д</p>
110	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}_2]{\text{HBr}} \text{А} \xrightarrow[\text{AlBr}_3]{\text{C}_6\text{H}_6} \text{Б} \xrightarrow{\text{Br}_2, h\nu} \text{В} \xrightarrow[\text{спирт, } t^\circ\text{C}]{\text{NaOH}} \text{Г} \xrightarrow{\text{полимеризация}} \text{Д}$

КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 2



СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОЙ ПРОГРАММЫ И ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ ПО ТЕМАТИКЕ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

Кислородсодержащие производные углеводов

Спирты. Классификация, номенклатура и изомерия спиртов. Способы получения: гидролиз галогенопроизводных углеводов, гидратация алкенов, синтез спиртов из альдегидов и кетонов реакцией по Гриньяру, восстановление альдегидов и кетонов, ферментативное брожение сахаристых веществ. Физические свойства: влияние водородной связи на температуру кипения и растворимость спиртов. Характеристика связей С–О и О–Н: полярность, поляризуемость, способ разрыва. Нуклеофильность и основность атома кислорода. Кислотные свойства спиртов. Взаимодействие со щелочными металлами, сильными основаниями, образование алкоколятов. Особенности кислотных свойств α -гликолей – реакция с гидроксидами металлов. Изменение кислотности в ряду одноатомных и многоатомных спиртов. Основные свойства спиртов. Взаимодействие с минеральными кислотами и кислотами Льюиса с образованием оксониевых солей. Реакции нуклеофильного замещения гидроксильной группы спиртов. Роль кислотного катализа. Бимолекулярное нуклеофильное замещение (S_N2) и мономолекулярное нуклеофильное замещение (S_N1). Реакции внутримолекулярной и межмолекулярной дегидратации спиртов с образованием алкенов и простых эфиров. Реакции спиртов и алкоколятов щелочных металлов как нуклеофильных реагентов: алкилирование и ацилирование, получение сложных эфиров кислородсодержащих минеральных и карбоновых кислот. Реакция этери-

фикации. Окисление первичных, вторичных и третичных спиртов. Физиологическое действие метилового и этилового спиртов. Применение спиртов на примере метилового, этилового, этиленгликоля и глицерина.

Простые эфиры. Классификация, номенклатура и способы получения простых эфиров. Синтез простых эфиров реакцией Вильямсона. Физические и химические свойства: образование оксониевых солей с протонными и апротонными кислотами; расщепление эфирной связи С–О; автоокисление с образованием гидроперекисей. Диэтиловый эфир, эфиры диэтиленгликоля, диоксан, краун-эфиры. Их использование в органическом синтезе и промышленности. Синтез и применение виниловых эфиров.

Фенолы. Классификация, номенклатура, изомерия, физические свойства. Способы получения: кумольный метод, сплавление солей ароматических сульфокислот со щелочью, гидролиз арилгалогенидов, разложение солей диазония. Химические свойства. Кислотные свойства фенолов, сравнение со спиртами. Образование фенолятов с водными растворами щелочей. Реакции фенолятов щелочных металлов как нуклеофильных реагентов. Реакции электрофильного замещения фенолов, влияние гидроксильной группы на направление замещения и скорость реакции: нитрование, сульфирование, галогенирование, С-алкилирование и С-ацилирование. Реакция фенола с формальдегидом и ее практическое значение. Качественные реакции спиртов и фенолов.



Вопросы для самопроверки

1. Классифицируйте приведенные ниже спирты по характеру sp^3 -гибридного атома углерода, связанного с гидроксильной группой (первичный, вторичный, третичный): 3-метилбутан-2-ол, 2-метилбутан-1-ол, 2-метилбутан-2-ол.
2. Сравните кислотные и основные свойства пропан-2-ола и 2-метилфенола. Приведите уравнения реакций, иллюстрирующих эти свойства.
3. Напишите реакции внутримолекулярной и межмолекулярной дегидратации бутан-2-ола, укажите условия их протекания.
4. Получите этилпропиловый эфир реакцией Вильямсона. Поясните, чем обусловлены основные свойства полученного эфира.

5. Напишите реакции нитрования, бромирования и ацилирования 2-этилфенола хлорангидридом уксусной кислоты. Поясните влияние гидроксильной группы на скорость и направление реакций электрофильного замещения, покажите графически электронные смещения в субстрате.

6. Отличите качественными реакциями 2-метилпропан-1-ол, 3-метилфенол и пропандиол-1,2.

ЗАДАНИЯ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ № 2

Задача № 1

1. Напишите структурные формулы соединений **A–B** (табл. 12). К каким классам органических веществ (спирты, фенолы, карбоновые кислоты) они относятся? Приведите уравнения реакций спирта с металлическим натрием, фенола с водным раствором щелочи. Какие свойства (кислотные или основные) проявляют эти вещества в данных реакциях?

2. Дайте определение понятия «кислота» по теории Лоури – Бренстеда. Расположите соединения **A–B** в ряд по усилению кислотных свойств и объясните полученную зависимость на основании сравнения: а) полярности связи O–H в этих соединениях; б) стабильности анионов, образующихся в результате диссоциации связи O–H. Проиллюстрируйте объяснения с помощью графического изображения электронных эффектов в молекулах указанных соединений.

Таблица 12

Варианты заданий к задаче № 1 (контрольная работа № 2)

Вариант	Вещество А	Вещество Б	Вещество В
1	пропан-2-ол	3-бромфенол	2-иодпропановая кислота
2	этанол	3,5-диметилфенол	бутановая кислота
3	3-этоксифенол	2,3-диметилпентановая кислота	2-метилпропан-1-ол
4	2-нитробутановая кислота	2-фенилэтан-1-ол	3-изопропилфенол
5	1-фенилпропан-2-ол	3-этилфенол	2-метилпропановая кислота

Вариант	Вещество А	Вещество Б	Вещество В
6	3-нитрофенол	бутан-2-ол	2-хлорпропановая кислота
7	пропановая кислота	3-метил-5-нитрофенол	2-метилпентан-3-ол
8	2-метилбутановая кислота	4-хлорфенол	бутан-1-ол
9	2,3-диметилбутановая кислота	пропан-1-ол	3-этилфенол
10	3-хлорфенол	2-бромбутановая кислота	2-метилпропан-1-ол
11	3-метилпентан-2-ол	2,3-диметилпентановая кислота	3-изопропилфенол
12	3-иодбутановая кислота	3-этилфенол	2-метилпентан-3-ол
13	2-нитропентановая кислота	3-метилбутан-2-ол	3-изопропилфенол
14	2-метилпропановая кислота	3-бромфенол	4-метилпентан-1-ол
15	фенол	2,2-дихлорпропановая кислота	1-фенилпропан-2-ол
16	2-метилпентановая кислота	этанол	2-нитрофенол
17	3-бромфенол	2-иод-3-метилбутановая кислота	пропан-2-ол
18	4-метилфенол	2,2-диметилпропановая кислота	3-метилбутан-2-ол
19	3-метоксифенол	3-нитропентановая кислота	бутан-1-ол
20	бензиловый спирт (фенилкарбинол)	2,3-дихлорбутановая кислота	3-изопропилфенол
21	3-нитрофенол	бутан-2-ол	2-хлорпропановая кислота
22	2-метилбутановая кислота	4-хлорфенол	бутан-1-ол

Задача № 2

1. Напишите уравнения реакций для приведенного в вашем варианте спирта с реагентами **а–в** (табл. 13). Укажите условия, если необходимо, и назовите продукты реакций. Приведите механизм для реакции

с реагентом, отмеченным звездочкой. Укажите символ реакции, лимитирующую стадию. Поясните роль катализатора.

2. Составьте уравнения реакций получения данного спирта:
а) гидратацией алкена или реакцией гидролиза галогенопроизводного углеводорода; б) восстановлением соответствующего альдегида или кетона.

3. Напишите уравнения реакций для приведенного в вашем варианте фенола с реагентами г–е (табл. 13).

Таблица 13

Варианты заданий к задаче № 2 (контрольная работа № 2)

Вариант	Вещества		Реагенты а–в	Реагенты г–е
	А	Б		
23	пентан-2-ол	3-изопропил-фенол	а) KMnO_4 , H_2SO_4 , $t^\circ\text{C}$	г) HNO_3 разб., $t < 20^\circ\text{C}$
			б*) HBr , $t^\circ\text{C}$	д) 1) NaOH , H_2O ; 2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$
			в) внутримолекулярная дегидратация	е) CH_3OH , BF_3
24	этанол	2-нитро-фенол	а*) HCl , $t^\circ\text{C}$	г) 1) NaOH , H_2O ; 2) $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$
			б) межмолекулярная дегидратация	д) 1) NaOH , H_2O ; 2) CH_3Cl
			в) Ag , 400°C	е) Br_2/CS_2
25	фенол	пропан-2-ол	а) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 , $t^\circ\text{C}$	г) 1) NaOH , H_2O ; 2) CH_3COBr
			б*) HI , $t^\circ\text{C}$	д) H_2SO_4 конц., 100°C
			в) внутримолекулярная дегидратация	е) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, BF_3
26	3-нитро-фенол	бутан-1-ол	а*) HI , $t^\circ\text{C}$	г) H_2SO_4 , 100°C
			б) межмолекулярная дегидратация	д) 1) NaOH , H_2O ; 2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$
			в) Cu , 630°C	е) Br_2 , H_2O
27	4-метил-пентан-1-ол	3-изопропил-фенол	а*) HBr , $t^\circ\text{C}$	г) $2\text{H}_2\text{SO}_4$ конц., $t^\circ\text{C}$
			б) межмолекулярная дегидратация	д) 1) NaOH , H_2O ; 2) $(\text{CH}_3)_2\text{CHI}$
			в) Ag , 400°C	е) HCOH , H^\oplus
28	3-метил-бутан-1-ол	3-нитрофенол	а) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 , $t^\circ\text{C}$	г) 1) NaOH , H_2O ; 2) CH_3COBr
			б*) HI , $t^\circ\text{C}$	д) H_2SO_4 конц., 100°C
			в) внутримолекулярная дегидратация	е) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, BF_3

Вариант	Вещества		Реагенты а–в	Реагенты г–е
	А	Б		
29	2-пропил-фенол	2-метил-пропан-1-ол	а*) HBr, $t^{\circ}\text{C}$	г) Br ₂ /CS ₂
			б) межмолекулярная дегидратация	д) HNO ₃ разб, $t < 20^{\circ}\text{C}$
			в) Cu, 630 $^{\circ}\text{C}$	е) 1) NaOH, H ₂ O; 2) (CH ₃) ₂ SO ₄
30	3-этил-фенол	3-метил-бутан-1-ол	а*) HI, $t^{\circ}\text{C}$	г) CH ₃ CH ₂ OH, BF ₃
			б) межмолекулярная дегидратация	д) 1) NaOH, H ₂ O; 2) (CH ₃) ₂ CHI
			в) Ag, 400 $^{\circ}\text{C}$	е) 2H ₂ SO ₄ конц, $t^{\circ}\text{C}$
31	3-бром-фенол	3-фенил-пропан-1-ол	а) K ₂ Cr ₂ O ₇ , H ₂ SO ₄ , $t^{\circ}\text{C}$	г) 1) NaOH, H ₂ O; 2) (CH ₃) ₂ CHBr
			б*) HCl, $t^{\circ}\text{C}$	д) H ₂ SO ₄ конц, 20 $^{\circ}\text{C}$
			в) внутримолекулярная дегидратация	е) HNO ₃ разб, $t < 20^{\circ}\text{C}$
32	3-метил-бутан-2-ол	3-изопропил-фенол	а*) HI, $t^{\circ}\text{C}$	г) HNO ₃ разб, $t < 20^{\circ}\text{C}$
			б) внутримолекулярная дегидратация	д) 1) NaOH, H ₂ O; 2) CH ₃ CH ₂ Br
			в) KMnO ₄ , H ₂ SO ₄ , $t^{\circ}\text{C}$	е) HCOH, H ⁺
33	4-хлорфенол	бутан-1-ол	а) Cu, 630 $^{\circ}\text{C}$	г) Br ₂ /H ₂ O
			б) межмолекулярная дегидратация	д) 1) NaOH, H ₂ O; 2) CH ₃ I
			в*) HI, $t^{\circ}\text{C}$	е) CHCl ₃ /NaOH
34	3-метил-фенол	3-метил-бутан-2-ол	а) K ₂ Cr ₂ O ₇ , H ₂ SO ₄ , $t^{\circ}\text{C}$	г) 1) NaOH, H ₂ O; 2) CO ₂ , $t^{\circ}\text{C}$, p
			б*) HCl, $t^{\circ}\text{C}$	д) Br ₂ /CS ₂
			в) внутримолекулярная дегидратация	е) 1) NaOH, H ₂ O; 2) CH ₃ CH ₂ COCl, холод
35	3-этилфенол	2-метил-пентан-3-ол	а*) HBr, $t^{\circ}\text{C}$	г) CHCl ₃ , NaOH
			б) KMnO ₄ , H ₂ SO ₄ , $t^{\circ}\text{C}$	д) H ₂ SO ₄ конц, 20 $^{\circ}\text{C}$
			в) внутримолекулярная дегидратация	е) 1) NaOH, H ₂ O; 2) CH ₃ I
36	3-бром-фенол	4-метил-пентан-1-ол	а) межмолекулярная дегидратация	г) 1) NaOH, H ₂ O; 2) CH ₃ COBr
			б*) HBr, $t^{\circ}\text{C}$	д) H ₂ SO ₄ конц, 20 $^{\circ}\text{C}$
			в) Cu, 630 $^{\circ}\text{C}$	е) 1) NaOH, H ₂ O; 2) CH ₃ Cl

Вариант	Вещества		Реагенты а–в	Реагенты г–е
	А	Б		
37	2-фенилэтан-1-ол	3-изопропилфенол	а*) HBr , $t^\circ\text{C}$	г) HCOH , H^\oplus
			б) Cu , 630°C	д) 1) NaOH , H_2O ; 2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$
			в) межмолекулярная дегидратация	е) HNO_3 разб, $t < 20^\circ\text{C}$
38	бутан-2-ол	4-метоксифенол	а*) HCl , $t^\circ\text{C}$	г) CH_3OH , BF_3
			б) внутримолекулярная дегидратация	д) H_2SO_4 конц, 20°C
			в) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 , $t^\circ\text{C}$	е) 1) NaOH , H_2O ; 2) CH_3COBr
39	3-этилфенол	3-метилпентан-1-ол	а) KMnO_4 , H_2SO_4 , $t^\circ\text{C}$	г) HNO_3 разб, $t < 20^\circ\text{C}$
			б) внутримолекулярная дегидратация	д) 1) NaOH , H_2O ; 2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$, холод
			в*) HCl , $t^\circ\text{C}$	е) 1) NaOH , H_2O ; 2) CO_2 , $t^\circ\text{C}$, p
40	2-метилфенол	1-фенилпропан-2-ол	а) внутримолекулярная дегидратация	г) Br_2/CS_2
			б*) HBr , $t^\circ\text{C}$	д) 1) NaOH , H_2O ; 2) CO_2 , $t^\circ\text{C}$, p
			в) KMnO_4 , H_2SO_4 , $t^\circ\text{C}$	е) 1) NaOH , H_2O ; 2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$, холод
41	3-метил-5-нитрофенол	2-метилпентан-3-ол	а) KMnO_4 , H_2SO_4 , $t^\circ\text{C}$	е) 1) NaOH , H_2O ; 2) CH_3COBr
			б) внутримолекулярная дегидратация	д) H_2SO_4 конц, 100°C
			в*) HI , $t^\circ\text{C}$	е) CH_3OH , BF_3
42	пропан-1-ол	3-этилфенол	а*) HCl , $t^\circ\text{C}$	г) NaNO_2 , H_2SO_4 , холод
			б) межмолекулярная дегидратация	д) 1) NaOH , H_2O ; 2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$
			в) Ag , 400°C	е) HCOH , NaOH
43	3-метилфенол	2-метилпропан-1-ол	а) Cu , 630°C	г) HCOH , H^\oplus
			б) межмолекулярная дегидратация	д) 1) NaOH , H_2O ; 2) $(\text{CH}_3)_2\text{CHI}$
			в*) HI , $t^\circ\text{C}$	е) $2\text{H}_2\text{SO}_4$ конц, $t^\circ\text{C}$
44	3-иодфенол	1-фенилпропан-1-ол	а) KMnO_4 , H_2SO_4 , $t^\circ\text{C}$	г) HNO_3 разб, $t < 20^\circ\text{C}$
			б) внутримолекулярная дегидратация	д) CH_3OH , BF_3
			в*) HCl , $t^\circ\text{C}$	е) 1) NaOH , H_2O ; 2) CH_3Br

Задача № 3

Используя необходимые превращения, приведите реакции, с помощью которых можно осуществить синтез вещества **Б** из исходного вещества **А** (табл. 14).

Таблица 14

Варианты заданий к задаче № 3
(контрольная работа № 2)

Вариант	Вещество А	Вещество Б
45	бензол	салициловая кислота
46	пропан	глицерин
47	1,2-дибромпропан	бутан-2-ол
48	2-хлорбутан	2-метилбутан-1-ол
49	хлорбензол	2-нитрофенол
50	бензол	1-фенилэтан-1-ол
51	пропен	3-метилбутан-2-ол
52	бензол	4-бромфенол
53	пропан	пропан-1-ол
54	метилбензол	2-фенилэтан-1-ол
55	пропан	2-метилпропан-1-ол
56	пропан	диизопропиловый эфир
57	бензол	2,4,6-трибромфенол
58	1,2-дибромэтан	бутан-2-ол
59	бензол	метилбензиловый эфир
60	1,2-дихлорпропан	бутан-2-ол
61	1,2-дибромпропан	бутан-1,2-диол
62	бензол	метилфениловый эфир
63	пропилен	глицерин
64	бензол	2-нитрофенол
65	изопропилбензол	4- <i>трет</i> -бутилфенол
66	пропен	2,3-бутандиол

Задача № 4

Установите структурную формулу соединения, удовлетворяющую следующим условиям (табл. 15). Назовите соединение и напишите уравнения всех указанных реакций.

**Варианты заданий к задаче № 4
(контрольная работа № 2)**

Вариант	Условия
67	а) молекулярная формула C_8H_8O ; б) реагирует с металлическим натрием с выделением водорода; в) полимеризуется; г) обесцвечивает бромную воду; д) при окислении в жестких условиях образует 3-оксобутановую кислоту и бутанон
68	а) молекулярная формула $C_5H_{12}O$; б) реагирует с металлическим натрием с выделением водорода; в) с HBr реагирует по S_N1 -механизму; г) окисляется с образованием кетона; д) при дегидратации и последующем жестком окислении образует этановую кислоту и диметилкетон
69	а) молекулярная формула $C_7H_8O_2$; б) растворяется в водном растворе щелочи; в) дает цветную реакцию с $FeCl_3$; г) образует дибромпроизводное соединение при взаимодействии с бромной водой; д) при взаимодействии с HBr при нагревании образует соединение состава C_7H_7OBr
70	а) молекулярная формула $C_6H_{14}O$; б) реагирует с металлическим натрием; в) при окислении образует кетон; г) при дегидратации переходит в углеводород C_6H_{12} ; д) при озоноллизе и последующем разложении озонида водой углеводорода C_6H_{12} образуется смесь уксусного альдегида и метилэтилкетона
71	а) молекулярная формула $C_5H_{12}O_2$; б) реагирует с металлическим натрием при комнатной температуре; в) с гидроксидом меди в щелочной среде образует комплексное соединение, растворимое в воде и окрашенное в ярко-синий цвет; г) может быть получено по реакции Вагнера из соответствующего алкена; д) при окислении $HI O_4$ образует уксусный альдегид и ацетон
72	а) молекулярная формула $C_8H_{10}O$; б) растворяется в водном растворе $NaOH$; в) образует окрашенное соединение при взаимодействии с $FeCl_3$; г) алкилируется диметилсульфатом в щелочной среде; д) при жестком окислении продукта метилирования образует 4-метоксибензойную кислоту

Вариант	Условия
73	а) молекулярная формула $C_8H_{10}O$; б) реагирует с металлическим натрием с выделением водорода; в) растворяется в холодной концентрированной серной кислоте; г) при дегидрировании образует ароматический кетон; д) не дает качественной реакции с бромной водой и $FeCl_3$
74	а) молекулярная формула $C_9H_{10}O$; б) обесцвечивает бромную воду; в) вступает в реакцию с металлическим натрием с выделением водорода; г) существует в виде <i>цис</i> -, <i>транс</i> -изомеров; д) при жестком окислении образует бензойную кислоту
75	а) молекулярная формула $C_3H_8O_2$; б) реагирует с металлическим натрием с выделением газа; в) при взаимодействии с $Cu(OH)_2$ в щелочной среде образует раствор ярко-синего цвета; г) может быть получено в результате реакции Вагнера; д) при окислении $HI O_4$ образует уксусный альдегид и формальдегид
76	а) молекулярная формула $C_4H_{10}O$; б) растворяется в концентрированной серной кислоте; в) не реагирует с металлическим натрием с выделением водорода; г) может быть получено в результате межмолекулярной дегидратации одного спирта; д) при нагревании с концентрированной HI образует спирт и алкилиодид с одинаковым содержанием атомов углерода
77	а) молекулярная формула $C_5H_{12}O$; б) реагирует с металлическим натрием; в) при окислении превращается в кетон; г) при дегидратации образует соединение C_5H_{10} ; д) при жестком окислении соединения C_5H_{10} образует смесь этановой и пропановой кислот
78	а) молекулярная формула C_7H_8O ; б) растворяется в водном растворе гидроксида натрия; в) алкилируется диметилсульфатом в щелочной среде; г) дает окрашивание с хлорным железом; д) при реакции с бромной водой превращается в соединение $C_7H_5OBr_3$
79	а) молекулярная формула C_7H_8O ; б) растворяется в водном растворе гидроксида натрия; в) алкилируется диметилсульфатом в щелочной среде; г) дает окрашивание с хлорным железом; д) при реакции с бромной водой превращается в соединение $C_7H_6OBr_2$

Вариант	Условия
80	<p>а) молекулярная формула $C_6H_{12}O$;</p> <p>б) может существовать в виде энантиомеров;</p> <p>в) реагирует с металлическим натрием с выделением водорода;</p> <p>г) в результате внутримолекулярной дегидратации образует соединение C_6H_{10};</p> <p>д) при окислении соединения C_6H_{10} образуются пропановая кислота и ацетон</p>
81	<p>а) молекулярная формула $C_4H_{10}O$;</p> <p>б) реагирует с металлическим натрием без нагревания;</p> <p>в) растворяется в холодной концентрированной серной кислоте с образованием оксониевой соли;</p> <p>г) при дегидратации образует соединение C_4H_8;</p> <p>д) при жестком окислении соединения C_4H_8 образуется только одна кислота</p>
82	<p>а) молекулярная формула $C_5H_{10}O$;</p> <p>б) существует в виде <i>цис</i>-, <i>транс</i>-изомеров и энантиомеров;</p> <p>в) в результате реакции Вагнера образует многоатомный спирт – гомолог глицерина;</p> <p>г) реагирует с металлическим натрием с выделением водорода;</p> <p>д) при жестком окислении образует уксусную и 2-оксопропановую кислоту</p>
83	<p>а) молекулярная формула $C_8H_{10}O$;</p> <p>б) может существовать в виде энантиомеров;</p> <p>в) реагирует с металлическим натрием с выделением водорода;</p> <p>г) взаимодействует с HCl при нагревании по S_N1-механизму;</p> <p>д) при жестком окислении образует бензойную кислоту</p>
84	<p>а) молекулярная формула $C_6H_{14}O$;</p> <p>б) реагирует с металлическим натрием;</p> <p>в) при окислении превращается в кетон;</p> <p>г) при дегидратации образует соединение C_6H_{12};</p> <p>д) при жестком окислении продукта дегидратации образует диметилкетон и пропановую кислоту</p>
85	<p>а) молекулярная формула $C_5H_{12}O$;</p> <p>б) растворяется в концентрированной серной кислоте;</p> <p>в) не реагирует с металлическим натрием с выделением водорода;</p> <p>г) может существовать в виде энантиомеров;</p> <p>д) при нагревании с концентрированной HI образует метиловый спирт и вторичный алкилиодид</p>
86	<p>а) молекулярная формула $C_6H_6O_2$;</p> <p>б) не выделяет газ при растворении в водном растворе гидрокарбоната натрия;</p> <p>в) растворяется в водном растворе гидроксида натрия;</p> <p>г) алкилируется при взаимодействии с диметилсульфатом в щелочном растворе;</p> <p>д) обесцвечивает бромную воду с образованием вещества $C_6H_3Br_3O_2$</p>

Вариант	Условия
87	а) молекулярная формула C_4H_8O ; б) может существовать в виде энантиомеров; в) реагирует с металлическим натрием с выделением газа; г) обесцвечивает бромную воду; д) вступает в реакцию полимеризации
88	а) молекулярная формула $C_5H_{12}O$; б) реагирует с металлическим натрием; в) при окислении образует кетон; г) при дегидратации переходит в углеводород C_5H_{10} ; д) при озоноллизе углеводорода C_5H_{10} и последующем разложении озонида водой образуется смесь уксусного альдегида и диметилкетона

.....

КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 3



СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОЙ ПРОГРАММЫ И ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ ПО ТЕМАТИКЕ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

Карбонильные соединения

Классификация альдегидов и кетонов. Номенклатура, изомерия. Физические свойства. Способы получения, общие для алифатических и ароматических альдегидов и кетонов: окисление и дегидрирование спиртов, озонлиз алкенов, восстановление хлорангидридов кислот по Розенмунду, гидролиз геминальных дигалогенопроизводных углеводородов, декарбоксилирование карбоновых кислот и их солей. Специфические методы для алифатического ряда: гидратация алкинов по Кучерову, карбонилирование алкенов. Специфические методы для ароматического ряда: ацилирование аренов реакцией Фриделя – Крафтса, формилирование аренов по Гаттерману – Коху. Электронное строение и физические параметры карбонильной группы, полярность и поляризуемость связи C=O и общая характеристика реакционной способности карбонильных соединений.

Реакции нуклеофильного присоединения: механизм A_N -реакций, влияние на скорость реакции строения субстрата (электронный и пространственный фактор), кислотного или основного катализа, природы нуклеофила. Сравнение реакционной способности альдегидов и кетонов. Реакции нуклеофильного присоединения C-, N-, O- и S-нуклеофилов. Реакции нуклеофильного замещения кислорода карбонильной группы азотистыми основаниями (аммиаком, аминами, гидроксиламином, гидразином, фенилгидразином). Реакции конденсации

альдегидов и кетонов с С-нуклеофилами: альдольно-кетоновая конденсация, смешанная конденсация Кляйзена – Шмидта, реакция Перкина. Реакции с галогенидами фосфора. Реакции по углеводородному остатку. Реакции мягкого окисления альдегидов: реакция серебряного зеркала с аммиачным раствором оксида серебра, окисление реактивом Фелинга (гидроксид меди II). Окисление кетонов (правило Попова). Восстановление карбонильных соединений: каталитическое гидрирование, восстановление карбонильной группы активными металлами (метод Клеменсена) и комплексными гидридами металлов. Реакции диспропорционирования альдегидов (реакция Канниццаро). Реакции по ароматическому кольцу: влияние карбонильной группы на скорость и направление реакций электрофильного замещения – нитрования, галогенирования, сульфирования.

Качественные реакции альдегидов и кетонов. Основные представители: формальдегид, уксусный альдегид, ацетон, бензойный альдегид.



Вопросы для самопроверки

1. Приведите уравнения реакций получения метилэтилкетона реакцией окисления соответствующего спирта и реакцией гидратации соответствующего алкина.
2. Сравните реакционную способность пропаналя и пропанона в реакциях нуклеофильного присоединения. Приведите реакции этих соединений с гидросульфитом натрия и метилмагнийбромидом и поясните влияние электронного и пространственного факторов в субстрате на скорость этих реакций.
3. Напишите уравнения реакций 2-метилбутала с этанолом и синильной кислотой. Поясните роль катализатора в каждой реакции.
4. Запишите реакцию бутанона с фенилгидразином, укажите символ реакции, назовите продукт.
5. Напишите реакцию альдольной конденсации метилэтилкетона и назовите продукт. Укажите символ реакции, поясните роль щелочного катализа.
6. Какие продукты образуются в реакции триметилуксусного альдегида с концентрированным раствором щелочи? Дайте необходимые пояснения.
7. Отличите качественными реакциями пропаналь и метилэтилкетон.

Карбоновые кислоты и их производные

Классификация: по характеру углеводородного радикала, по количеству карбоксильных групп. Монокарбоновые кислоты. Номенклатура. Изомерия. Способы получения: окисление углеводов, гомологов аренов, спиртов, альдегидов и кетонов; гидролиз тригалогенозамещенных углеводов, гидролиз функциональных производных карбоновых кислот; карбонилирование алкенов и алкинов (оксосинтез).

Физические свойства. Образование водородной связи, ее влияние на физические свойства кислот. Электронное строение карбоксильной группы, эффект сопряжения. Общая характеристика реакционной способности карбоновых кислот. Кислотные свойства, строение и стабильность карбоксилат-аниона, влияние углеводородных радикалов на силу кислоты. Сравнение кислотных свойств карбоновых кислот со спиртами и фенолами. Реакции кислот с металлами и основаниями с образованием солей. Качественная реакция на карбоксильную группу. Реакции нуклеофильного замещения гидроксильной группы кислот, приводящие к образованию функциональных производных кислот: сложных эфиров, галогенангидридов, ангидридов, амидов. Механизм реакции ацилирования, влияние строения субстрата, кислотно-основного катализа на скорость реакции. Реакции этерификации – частный случай ацилирования. Ацилирующая способность функциональных производных кислот. Реакции карбоновых кислот по углеводородному радикалу: свободнорадикальное α -галогенирование – образование замещенных кислот. Карбоксильная группа как заместитель в бензольном кольце, ее влияние на скорость и направление реакций электрофильного замещения (нитрование, сульфирование, галогенирование ароматических карбоновых кислот). Отношение карбоновых кислот к восстановителям и окислителям.

Функциональные производные карбоновых кислот. Соли карбоновых кислот. Номенклатура, способы получения. Химические свойства: гидролиз, декарбоксилирование, пиролиз. Соли карбоновых кислот как нуклеофильные реагенты. Галогенангидриды кислот. Номенклатура, способы получения. Химические свойства: реакции замещения галогена на нуклеофильные реагенты (кислотный и щелочной гидролиз, алкоголиз, аммонолиз). Ангидриды кислот. Номенклатура. Способы получения: дегидратация карбоновых кислот, ацилирование солей карбоновых кислот. Химические свойства: реакции ацилирования с образованием кислот, сложных эфиров,

амидов. Сложные эфиры. Номенклатура. Способы получения: алкилирование солей карбоновых кислот, ацилирование спиртов и фенолов галогенангидридами и ангидридами карбоновых кислот, реакция этерификации. Химические свойства: гидролиз в кислой и щелочной среде, переэтерификация, аммонолиз, восстановление металлическим натрием. Амиды кислот. Номенклатура. Способы получения: взаимодействие карбоновых кислот с аммиаком, ацилирование аммиака или аминов ангидридами, галогенангидридами и сложными эфирами кислот, гидролиз нитрилов. Химические свойства: гидролиз, алкилирование, ацилирование, дегидратация, реакция с азотистой кислотой, восстановление алюмогидридом лития, перегруппировка Гофмана. Нитрилы кислот. Номенклатура. Способы получения: алкилирование солей синильной кислоты, из амидов, солей диазония, ароматических сульфокислот. Химические свойства: реакции гидролиза и восстановления.

Основные представители: муравьиная, уксусная, бензойная, салициловая кислоты.



Вопросы для самопроверки

1. Дайте определение понятиям «функциональные производные карбоновых кислот» и «замещенные карбоновые кислоты». Приведите примеры соединений и назовите их.
2. Сравните кислотные свойства метановой, пропановой кислот, пропан-1-ола и 2-метилфенола. Поясните причины отличия.
3. Напишите реакции взаимодействия хлорангидрида и этилового эфира бутановой кислоты с аммиаком. Сравните их ацилирующую способность. Дайте соответствующие пояснения.
4. Получите изопропиловый эфир этилуксусной кислоты реакцией этерификации. Укажите условия, поясните роль катализатора.
5. Запишите реакции нитрования и бромирования бензойной кислоты. Поясните влияние карбоксильной группы на скорость и направление реакций электрофильного замещения, покажите графически электронные смещения в субстрате.
6. С помощью качественных реакций отличите этиловый эфир бензойной кислоты от бензойной кислоты.

ЗАДАНИЯ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ № 3

Задача № 1

1. Напишите уравнения реакций соединения **А** (табл. 16) с реагентами **а–г**. Укажите, где это необходимо, условия и назовите продукты реакций.

2. Для соединения **Б** напишите уравнение и механизм реакции с реагентом, отмеченным звездочкой. Укажите субстрат, реагент, лимитирующую стадию, символ реакции, поясните роль катализатора, если он необходим в этой реакции.

3. Приведите схему получения указанного кетона из соответствующего алкина реакцией Кучерова и альдегида – оксосинтезом.

Таблица 16

Варианты заданий к задаче № 1 (контрольная работа № 3)

Вариант	Соединение А	Соединение Б	Реагенты а–г
1	метилфенилкетон	3-метилпентаналь	а) $\text{NH}_2\text{-NH-C}_6\text{H}_5/\text{H}^\oplus$
			б) NaBH_4
			в) HCN/NaOH
			г*) $\text{NaOH/H}_2\text{O}$
2	2,2-диметилбутаналь	3-метилбутан-2-он	а) CH_3MgI , затем H_2O
			б) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$
			в) $\text{KOH}_{\text{конц}}$
			г*) $\text{NH}_2\text{-OH/H}^\oplus$
3	2-метилбутаналь	пропанон	а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH/H}^\oplus$
			б) $\text{Cu}(\text{OH})_2$
			в*) NaHSO_3
			г) $\text{NaOH/H}_2\text{O}$
4	метилпропилкетон	3-метил-бензальдегид	а) CH_3MgI , затем H_2O
			б) I_2, NaOH
			в*) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2/\text{H}^\oplus$
			г) H_2/Ni
5	метилбутилкетон	2,2-диметил-пропаналь	а) $\text{NaOH/H}_2\text{O}$
			б) HCN/NaOH
			в*) $\text{NH}_2\text{-NH-C}_6\text{H}_5/\text{H}^\oplus$
			г) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH/H}^\oplus$
6	<i>n</i> -толуиловый альдегид	метилэтилкетон	а) $\text{KOH}_{\text{конц}}$
			б) $\text{CH}_3\text{OH/H}^\oplus$
			в) нитрование
			г*) $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_5/\text{H}^\oplus$

Вариант	Соединение А	Соединение Б	Реагенты а–г
7	бутан-2-он	3-бромбензальдегид	а) $\text{NH}_2\text{OH}/\text{H}^\oplus$
			б) $\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$
			в*) $\text{NaOH}_{\text{конц}}$
			г) NaHSO_3
8	этаналь	метилфенилкетон	а*) $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$
			б) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$
			в) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}^\oplus$
			г) $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_5/\text{H}^\oplus$
9	3-метилпентан-2-он	4-хлорбензальдегид	а) PCl_5
			б) $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$
			в*) HCN/NaOH
			г) $\text{NH}_2\text{-NH-C}_6\text{H}_5/\text{H}^\oplus$
10	пропаналь	пентан-2-он	а) NaHSO_3
			б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}^\oplus$
			в) $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$
			г*) $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_5/\text{H}^\oplus$
11	этилфенилкетон	бутаналь	а) H_2/Pd
			б) $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_5/\text{H}^\oplus$
			в) сульфирование
			г*) $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}^\oplus$
12	3-метилбутаналь	метил- втор-бутилкетон	а) $\text{NH}_2\text{-NH}_2/\text{H}^\oplus$
			б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$, затем H_2O
			в) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$
			г*) $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$
13	диметилкетон	2-метилпропаналь	а) $3\text{I}_2/\text{NaOH}$
			б) $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$
			в) NaHSO_3
			г*) $\text{NH}_2\text{-NH-C}_6\text{H}_5/\text{H}^\oplus$
14	бензальдегид	диэтилкетон	а) $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}^\oplus$
			б) $\text{KOH}_{\text{конц}}$
			в) PCl_5
			г*) $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_5/\text{H}^\oplus$
15	3-метилпентан-2-он	2,2-диметил- пентаналь	а) $3\text{I}_2/\text{NaOH}$
			б) $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$
			в) CH_3MgI , затем H_2O
			г*) $\text{NH}_2\text{-OH}/\text{H}^\oplus$

Вариант	Соединение А	Соединение Б	Реагенты а–г
16	2-метилбутаналь	метилфенилкетон	а) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$
			б) $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$
			в*) HCN/NaOH
			г) $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_5/\text{H}^\oplus$
17	бутан-2-он	пентаналь	а) CH_3MgI , затем H_2O
			б*) NaHSO_3
			в) $\text{NH}_2\text{-NH-C}_6\text{H}_5/\text{H}^\oplus$
			г) $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$
18	2-фенилэтаналь	4-метилпентан-2-он	а) $\text{Cu}(\text{OH})_2$
			б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}^\oplus$
			в) KOH/HOH
			г*) $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_5/\text{H}^\oplus$
19	этилфенилкетон	4-метилбензальдегид	а) бромирование
			б) $\text{NH}_2\text{-NH-C}_6\text{H}_5/\text{H}^\oplus$
			в) LiAlH_4
			г*) HCN/NaOH
20	3-этилбензальдегид	диметилкетон	а) $\text{KOH}_{\text{конц}}$
			б) $\text{NH}_2\text{-NH}_2/\text{H}^\oplus$
			в) нитрование
			г*) CH_3MgBr , затем H_2O
21	метилизопропилкетон	2-метилпропаналь	а) LiAlH_4
			б) $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$
			в*) NaHSO_3
			г) $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_5/\text{H}^\oplus$
22	3-бромбензальдегид	3-метилбутан-2-он	а) NaBH_4
			б*) $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_5/\text{H}^\oplus$
			в) $\text{KOH}_{\text{конц}}$
			г) $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}^\oplus$

Задача № 2

1. Для карбоновой кислоты А (табл. 17) получите ее производные: 1) соль; 2) амид; 3) хлорангидрид; 4) ангидрид; 5) сложный эфир по реакции с участием соединения Б; 6) нитрил. Назовите продукты реакций. Для реакции (5) приведите механизм. Укажите в

ней субстрат, реагент, лимитирующую стадию, символ реакции, поясните роль катализатора.

2. Какие из полученных производных карбоновой кислоты А (табл. 17) являются ацилирующими средствами? Поясните, от чего зависит их активность. Расположите полученные производные в ряд по увеличению ацилирующей способности.

Таблица 17

**Варианты заданий к задаче № 2
(контрольная работа № 3)**

Вариант	Карбоновая кислота А	Соединение Б
23	бутановая кислота	метанол
24	фенилуксусная кислота	<i>втор</i> -бутиловый спирт
25	3-хлорпентановая кислота	пропан-1-ол
26	2-метоксибензойная кислота	3-метилпентан-2-ол
27	2-метилбутановая кислота	3-метилбутан-1-ол
28	триметилуксусная кислота	пентан-1-ол
29	4-бромбензойная кислота	этанол
30	этилуксусная кислота	метилизопропилкарбинол
31	4-метилбензойная кислота	бутан-2-ол
32	2-бромпропановая кислота	бутан-1-ол
33	3-метилбутановая кислота	2-метилпентан-1-ол
34	диметилуксусная кислота	пентан-2-ол
35	3-этилбензойная кислота	этанол
36	<i>n</i> -толилуksусная кислота	пропан-2-ол
37	3-бромпропановая кислота	2-метилбутан-1-ол
38	2-метилпропановая кислота	изопропилкарбинол
39	этановая кислота	метилэтилкарбинол
40	изопропилуксусная кислота	3-метилбутан-2-ол
41	бензойная кислота	гексан-1-ол
42	3-хлорпропановая кислота	метанол
43	2-этилбензойная кислота	диэтилкарбинол
44	<i>трет</i> -бутилуksусная кислота	2-метилпропан-1-ол

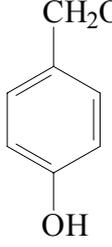
Задача № 3

Заполните схему превращений, назовите продукты реакций.

Таблица 18

Варианты заданий к задаче № 3 (контрольная работа № 3)

Вариант	Схема превращений
45	$\text{Этилен} \xrightarrow{\text{HBr}, t^\circ\text{C}} \text{А} \xrightarrow[\text{НОН}]{\text{NaOH}} \text{Б} \xrightarrow[-\text{H}_2]{\text{Cu}, 630^\circ\text{C}} \text{В} \xrightarrow[\text{NaOH}]{\text{HCN}} \text{Г} \xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{НОН}} \text{Д}$
46	$\text{Бутановая кислота} \xrightarrow{\text{Br}_2/h\nu} \text{А} \xrightarrow[\text{ДМФА}]{\text{KCN}} \text{Б} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}/\text{H}^\oplus} \text{В} \xrightarrow{2\text{NaHCO}_3} \text{Г} \xrightarrow{2\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-I}} \text{Д}$
47	<div style="text-align: center;"> </div> $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2 \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{2\text{H}_2\text{O}} \text{А} \xrightarrow{\text{Cu(OH)}_2} \text{Б} \xrightarrow{\text{Br}_2/\text{AlBr}_3} \text{В} \xrightarrow{\text{NH}_3, t^\circ\text{C}} \text{Г}$ $\text{А} \xrightarrow{\text{NH}_2\text{OH}/\text{H}^\oplus} \text{Д}$
48	$\text{Пропан} \xrightarrow{\text{Br}_2, h\nu} \text{А} \xrightarrow{\text{HC}\equiv\text{C}^\ominus\text{Na}^\oplus} \text{Б} \xrightarrow[\text{HgSO}_4]{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4} \text{В} \xrightarrow{\text{NaBH}_4} \text{Г} \xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{CH}_3\text{COOH}} \text{Д}$
49	<div style="text-align: center;"> </div> $\text{Бензол} \xrightarrow{?} \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \text{А} \xrightarrow[\text{AlBr}_3]{\text{Br}_2} \text{Б} \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{H}^\oplus} \text{В} \xrightarrow{\text{NH}_3, t^\circ\text{C}} \text{Г}$
50	$\text{2,2-Дибромбутан} \xrightarrow[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]{\text{KOH}} \text{А} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{H}_2\text{O}/\text{HgSO}_4} \text{Б} \xrightarrow[\text{NaOH}]{\text{HCN}} \text{В} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}, \text{H}^\oplus} \text{Г}$ $\text{Б} \xrightarrow{3\text{I}_2/\text{NaOH}} \text{Д}$
51	$\text{Бут-1-ин} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{H}_2\text{O}, \text{HgSO}_4} \text{А} \xrightarrow{\text{H}_2/\text{Ni}} \text{Б} \xrightarrow[150^\circ\text{C}]{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{В} \xrightarrow[\text{Na}_2\text{CO}_3]{\text{KMnO}_4} \text{Г} \xrightarrow{\text{Cu(OH)}_2} \text{Д}$
52	$\text{Бутан-1-ол} \xrightarrow[-\text{H}_2]{\text{Cu}, 630^\circ\text{C}} \text{А} \xrightarrow{\text{HCN}/\text{NaOH}} \text{Б} \xrightarrow{\text{НОН}, \text{H}^\oplus} \text{В} \xrightarrow[\text{H}^\oplus, t^\circ\text{C}]{\text{CH}_3\text{OH}} \text{Г}$ $\text{А} \xrightarrow{\text{NH}_2\text{-NH}_2, \text{H}^\oplus} \text{Д}$

Вариант	Схема превращений
53	$\text{Бензол} \xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{CH}_3\text{-C}\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{array}} \text{А} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{CH}_3\text{-OH}} \text{В} \xrightarrow[\text{спирт}]{\text{Na}} \text{Г}$ $\text{А} \xrightarrow{\text{NH}_2\text{-NH}_2, \text{H}^\oplus} \text{Д}$
54	$\text{Бутаналь} \xrightarrow{\text{KMnO}_4, \text{H}^\oplus} \text{А} \xrightarrow{\text{Ca(OH)}_2} \text{Б} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{В} \xrightarrow{\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5} \text{Г}$ $\text{В} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{OH/H}^\oplus} \text{Д}$
55	$\text{Бензол} \xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{CO, HCl}} \text{А} \xrightarrow[\text{AlBr}_3]{\text{Br}_2} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{NaOH}} \text{Г} \xrightarrow[\text{бутан}]{\text{2-хлор-}} \text{Д}$
56	 $\text{А} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{NaOH}} \text{А} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{I}} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{CH}_3\text{COOH}} \text{В} \xrightarrow{\text{NH}_3, t^\circ\text{C}} \text{Г}$ $\text{Б} \xrightarrow{\text{Na}} \text{Д}$
57	$\text{Бут-2-ин} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{H}_2\text{O, Hg}^{2\oplus}} \text{А} \xrightarrow{\text{NaBH}_4} \text{Б} \xrightarrow{\text{PBr}_5} \text{В} \xrightarrow[\text{натрия}]{\text{фенолят}} \text{Г}$ $\text{Б} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4, t^\circ\text{C}]{\text{CH}_3\text{COOH}} \text{Д}$
58	$\text{Фенол} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{NaOH}} \text{А} \xrightarrow[4-7 \text{ атм.}]{\text{CO}_2, 125^\circ\text{C}} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{H}_2\text{O}} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4, t^\circ\text{C}]{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} \text{Г} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4, t^\circ\text{C}]{\text{CH}_3\text{OH}} \text{Д}$
59	$\text{Бутаналь} \xrightarrow{\text{NaBH}_4} \text{А} \xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4, t^\circ\text{C}]{\text{KNO}_3} \text{В} \xrightarrow{\text{NH}_3, t^\circ\text{C}} \text{Г}$ $\text{А} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, 150^\circ\text{C}} \text{Д}$

Вариант	Схема превращений
60	$\text{Пропаналь} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{MgBr}} \text{А} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{В} \xrightarrow{\text{NH}_2\text{NH}_2} \text{Г}$ $\downarrow \begin{array}{l} \text{2-метилбутановая} \\ \text{кислота/H}_2\text{SO}_4 \end{array} \text{Д}$
61	$\text{Амид пропановой кислоты} \xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{H}_2\text{O}} \text{А} \xrightarrow{\text{PCl}_5} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{CH}_3\text{OH}} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{NaOH}} \text{Г}$ $\downarrow \begin{array}{l} \text{фенолят} \\ \text{натрия} \end{array} \text{Д}$
62	$\text{Бензальдегид} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}} \text{А} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KNO}_3} \text{Г} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{OH/H}^\oplus} \text{Д}$
63	$\text{2-Метилпропановая кислота} \xrightarrow[h\nu]{\text{Br}_2} \text{А} \xrightarrow[\text{ДМФА}]{\text{KCN}} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{H}_2\text{O}} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{2 \text{ NaOH}} \text{Г} \xrightarrow{2\text{C}_2\text{H}_5\text{I}} \text{Д}$
64	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-MgBr} \xrightarrow{\text{CO}_2} \text{А} \xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{H}_2\text{O}} \text{Б} \xrightarrow{\text{Ca}} \text{В} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{Г} \xrightarrow{\text{NH}_2\text{OH, H}^\oplus} \text{Д}$
65	$\text{3-метилбут-1-ен} \xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{H}_2\text{O}} \text{А} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \text{Б} \xrightarrow{\text{NaOH/H}_2\text{O}} \text{В} \xrightarrow[t^\circ\text{C}]{\text{H}^\oplus} \text{Г}$ $\downarrow \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array} \text{H}^\oplus \end{array} \text{Д}$
66	$\text{Бутаналь} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{MgBr}} \text{А} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{В} \xrightarrow{\text{NH}_2\text{OH}} \text{Г}$ $\downarrow \begin{array}{l} \text{2-метилпропановая} \\ \text{кислота/H}_2\text{SO}_4 \end{array} \text{Д}$

Задача № 4

Установите строение соединения с указанной молекулярной формулой, которое отвечает приведенному в табл. 19 описанию. Назовите соединение и напишите уравнения всех упомянутых в условии реакций.

Варианты заданий к задаче № 4 (контрольная работа № 3)

Вариант	Молекулярная формула	Свойства соединения
67	$C_9H_8O_2$	а) реагирует с перманганатом калия в щелочной среде; б) существует в виде <i>цис</i> -, <i>транс</i> -изомеров; в) при жестком окислении образует бензойную кислоту; г) с водным раствором соды реагирует с выделением газа
68	C_8H_8O	а) дает иодоформную реакцию; б) образует гидросульфитное соединение и оксим; в) не окисляется гидроксидом меди (II); г) при жестком окислении образует бензойную кислоту
69	$C_3H_4O_2$	а) обесцвечивает бромную воду; б) с водным раствором соды при 20°C выделяет газ; в) с пропан-2-олом вступает в реакцию этерификации; г) подвергается полимеризации
70	$C_5H_{10}O$	а) реагирует с гидросульфитом натрия; б) образует гидразон; в) дает реакцию «серебряного зеркала»; г) существует в виде энантиомеров
71	$C_5H_{10}O_2$	а) не выделяет газ при растворении в водном растворе гидрокарбоната натрия; б) при гидролизе образует два вещества C_2H_6O и $C_3H_6O_2$; в) вещество C_2H_6O при взаимодействии с металлическим натрием выделяет водород; г) вещество $C_3H_6O_2$ реагирует с водным раствором соды с выделением газа
72	$C_5H_{10}O$	а) окисляется аммиачным раствором оксида серебра; б) реагирует с гидросиламином; в) образует гидросульфитное соединение; г) не вступает в реакцию альдольной конденсации, но реагирует с $KOH_{конц}$
73	$C_6H_8O_4$	а) реагирует с водным раствором соды с выделением газа; б) вступает в реакцию этерификации с метанолом; в) существует в виде <i>цис</i> -, <i>транс</i> -изомеров; г) при жестком окислении соединения $C_6H_8O_4$ образуется 2-оксопропановая кислота
74	C_8H_8O	а) реагирует с гидросиламином и гидросульфитом натрия; б) не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра; в) дает иодоформную реакцию; г) при окислении данное соединение образует бензойную кислоту

Вариант	Молекулярная формула	Свойства соединения
75	$C_8H_6O_3$	а) растворяется в водном растворе гидрокарбоната натрия с выделением CO_2 ; б) с гидросульфитом натрия образует осадок; в) дает реакцию «серебряного зеркала»; г) при окислении образует бензол-1,3-дикарбоновую кислоту
76	C_8H_8O	а) реагирует с гидросиламином; б) образует гидросульфитное производное; в) окисляется аммиачным раствором оксида серебра; г) при окислении в жестких условиях образует бензол-1,4-дикарбоновую кислоту
77	C_4H_6O	а) дает реакцию «серебряного зеркала»; б) реагирует с гидросульфитом натрия; в) при взаимодействии с бромной водой образует продукт $C_4H_6Br_2O$; г) окисление C_4H_6O дихроматом калия в кислой среде при нагревании дает смесь кислот, одной из которых является щавелевая кислота ($HOOC-COOH$)
78	$C_9H_8O_2$	а) обесцвечивает бромную воду; б) реагирует с водным раствором соды с выделением газа; в) существует в виде <i>цис</i> -, <i>транс</i> -изомеров; г) вступает в реакцию полимеризации
79	$C_7H_{12}O$	а) реагирует с гидросиламином и фенилгидразином; б) не дает реакции «серебряного зеркала»; в) существует в виде <i>цис</i> -, <i>транс</i> -изомеров; г) при жестком окислении образует пропановую и 2-оксобутановую кислоты
80	$C_4H_6O_2$	а) реагирует с гидрокарбонатом натрия с выделением CO_2 ; б) реагирует с перманганатом калия в щелочной среде; в) при действии PCl_5 превращается в вещество C_4H_5OCl ; г) при окислении $K_2Cr_2O_7/H^+$ образует уксусную и щавелевую ($HOOC-COOH$) кислоты
81	$C_6H_{10}O$	а) реагирует с гидразином, образуя гидразон; б) обесцвечивает бромную воду; в) не дает реакции «серебряного зеркала»; г) при жестком окислении образует ацетон и 2-оксoproпановую кислоту

Вариант	Молекулярная формула	Свойства соединения
82	$C_{10}H_{10}O_2$	а) обесцвечивает бромную воду; б) существует в виде двух пространственных изомеров; в) при гидролизе образует метанол и соединение $C_9H_8O_2$, при жестком окислении которого образуются бензойная и щавелевая (HOOC–COOH) кислоты
83	$C_6H_{10}O$	а) реагирует с гидросиламином, образуя оксим; б) дает реакцию «серебряного зеркала»; в) обесцвечивает бромную воду; г) при жестком окислении образует уксусную и янтарную (бутандиовую) кислоты
84	C_4H_8O	а) реагирует с гидразином; б) образует осадок с гидросульфитом натрия; в) не реагирует с гидроксидом меди; г) при восстановлении образует вторичный спирт
85	$C_9H_{10}O$	а) не вступает в реакцию альдольной конденсации, но реагирует с концентрированным раствором KOH; б) реагирует с фенилгидразином; в) в реакции с метанолом образует диметилацеталь; г) при окислении соединение $C_9H_{10}O$ образует бензол-1,4-дикарбоновую кислоту
86	$C_{10}H_{10}O_2$	а) реагирует с гидрокарбонатом натрия, выделяя CO_2 ; б) существует в виде двух пространственных изомеров; в) обесцвечивает бромную воду; г) при действии хромовой смеси образует бензойную и пропандиовую кислоты
87	$C_6H_8O_2$	а) образует оксимы и гидразоны; б) дает реакцию «серебряного зеркала»; в) существует в виде двух пространственных изомеров; г) при жестком окислении образует только пировиноградную (2-оксопропановую) кислоту
88	$C_6H_{12}O$	а) образуется в результате окисления вторичного спирта; б) при взаимодействии с гидразином превращается в гидразон; в) образует гидросульфитное производное; г) при действии иода в щелочной среде образует осадок желтого цвета и соль 3-метилбутановой кислоты

КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 4



СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОЙ ПРОГРАММЫ И ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ ПО ТЕМАТИКЕ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

Азотсодержащие производные углеводородов

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

Нитросоединения. Классификация, номенклатура, изомерия. Физические свойства алифатических и ароматических нитросоединений. Получение нитросоединений реакциями нитрования алканов и аренов, алкилированием солей азотистой кислоты. Строение нитрогруппы. Химические свойства: восстановление, таутомерия, C–N-кислотность, реакции с азотистой кислотой. Влияние нитрогруппы на S_E - и S_N -реакции в бензольном кольце. Экологические проблемы производства и применения нитросоединений.

Амины. Классификация, изомерия, номенклатура аминов. Физические свойства, влияние водородной связи на физические свойства аминов. Получение аминов восстановлением нитросоединений, нитрилов, изонитрилов, алкилированием аммиака, перегруппировками Гофмана и Бекмана. Химические свойства: основность, алкилирование, ацилирование, реакции с азотистой кислотой. Аминогруппа как электронодонорный заместитель бензольного кольца, способы снижения активности в S_E -реакциях ароматических аминов. Галогенирование, нитрование, сульфирование ароматических аминов. Качественные реакции аминов. Важнейшие представители,

их использование в промышленности и производстве лекарственных веществ, красителей и т. д.

Соли диазония. Классификация, изомерия, номенклатура. Строение катиона диазония. Получение солей диазония реакцией диазотирования: условия и механизм реакции. Превращение солей диазония в зависимости от pH среды. Реакции солей диазония с выделением азота: замещение диазогруппы на алкоксигруппу, галогены, гидроксил, нитрогруппу, цианогруппу, водород. Реакции без выделения азота: восстановление солей диазония, реакция азосочетания с ароматическими аминами и фенолами, механизм реакции, влияние pH среды на скорость реакций азосочетания. Азокрасители.



Вопросы для самопроверки

1. Объясните причины подвижности атома водорода в α -положении по отношению к нитрогруппе. Напишите уравнение реакции взаимодействия 2-нитробутана с водным раствором щелочи.
2. Запишите уравнения реакций получения 2-нитробутана из бутана и 2-бромбутана. Для каждой реакции укажите символ (S_N или S_R).
3. Приведите структурные формулы диметиламина, бутан-1-амина и триэтиламина. Классифицируйте эти соединения.
4. Сравните основность метиламина, анилина и аммиака. Приведите уравнение реакции взаимодействия метиламина и анилина с водным раствором серной кислоты.
5. Напишите уравнение реакции восстановления 4-нитротолуола в кислой среде.
6. Запишите уравнения реакций взаимодействия азотистой кислоты с бутиламино, дипропиламино, анилином и N,N-диметиланилином.
7. Приведите два метода защиты аминогруппы. Как они влияют на скорость и направление S_E -реакций в бензольном кольце ароматических аминов?
8. Для каких аминов характерна реакция диазотирования?
9. Что происходит с солями диазония при повышенной температуре?
10. Почему реакции азосочетания солей диазония с третичными аминами проводят в слабокислой среде, а с фенолами – в слабощелочной?

Гетероциклические соединения

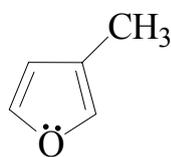
Классификация по природе гетероатомов, их числу, размеру цикла, насыщенности, количеству циклов. Номенклатура гетероциклов. Ароматичность пяти- и шестичленных гетероциклических соединений. Пятичленные гетероциклические ароматические соединения с одним гетероатомом: фуран, пиррол, тиофен. Строение, сравнение ароматических свойств, общая характеристика реакционной способности. Физические свойства. Способы получения. Химические свойства: ацидофобность, реакции S_E (галогенирование, нитрование, сульфирование, алкилирование, ацилирование, азосочетание), реакции S_N и S_R . Реакции, характеризующие ненасыщенный характер: присоединение водорода, галогенов, спиртов, карбоновых кислот, циклоприсоединение. Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин и его гомологи: строение, ароматичность. Физические свойства. Методы синтеза пиридина и его гомологов. Химические свойства: основность, общая характеристика реакционной способности. Реакции S_E (нитрование, галогенирование, сульфирование), реакции S_N (гидроксилирование, аминирование (реакция Чичибабина)), реакции по азоту (алкилирование, ацилирование, образование солей и N-оксидов). Восстановление пиридина, окисление и конденсация гомологов пиридина.

Методы выделения, очистки и идентификации органических соединений. Определение основных физико-химических характеристик. Спектральные методы анализа: УФ, ИК, ЯМР.

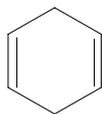


Вопросы для самопроверки

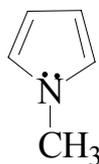
1. Какие из приведенных ниже соединений обладают ароматическим характером? На примере соединения *a* проиллюстрируйте правило Хюккеля. Назовите гетероциклические соединения:



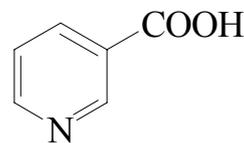
a



б



в



г

2. К какому типу гетероциклов относятся тиофен и пиридин (π -избыточным или π -дефицитным)? Почему?

3. Сравните реакционную способность α - и β -положений в молекуле фурана в реакции нитрования.

4. Почему пиррол и фуран не устойчивы в кислой среде?

5. Сравните условия реакции сульфирования пиридина и бензола. Объясните причины различия их реакционной способности.

6. Приведите уравнения реакций пиридина: а) с NaNH_2 , 100°C ; б) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$, $[\text{O}]$, эфир, 0°C .

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К ВЫПОЛНЕНИЮ ЗАДАЧИ № 5 КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ № 4

Рассмотрим пример решения и оформления задачи на определение строения неизвестного вещества:

«Установите структурную формулу соединения, удовлетворяющую условиям (табл. 28). Назовите соединение, напишите уравнения всех указанных реакций, сделайте отнесение характеристических полос поглощения (ИК-спектр) или сигналов протонов (ПМР-спектр)».

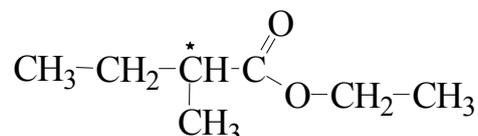
Вариант	Экспериментальные данные
X	а) молекулярная формула $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$; б) может существовать в виде энантиомеров; в) не выделяет газ при растворении в водном растворе гидрокарбоната натрия; г) при гидролизе образует два вещества $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ и $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$; д) вещество $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ при взаимодействии с металлическим натрием выделяет водород; е) вещество $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ реагирует с водным раствором соды с выделением газа; ж) ИК-спектр (см^{-1}): 2972, 2880, 1735, 1464, 1376, 1187, 1153; з) ПМР-спектр (δ , м. д.): 4,12 (2H, кв.); 2,49 (1H, секст.); 1,68 (2H, квин.); 1,30 (3H, т.); 1,24 (3H, д.); 0,96 (3H, т.)

1. На основании приведенных экспериментальных данных (а–е) сделаем выводы о строении вещества (табл. 20) и установим его структурную формулу.

Образец оформления задачи № 5

Экспериментальные данные	Выводы о строении
а) $C_7H_{14}O_2$	Соответствует общей формуле $C_nH_{2n}O_2$ – алифатическое кислородсодержащее соединение (возможно карбоновая кислота или сложный эфир)
б) может существовать в виде энантиомеров	Есть асимметрический атом углерода
в) не выделяет газ при растворении в водном растворе гидрокарбоната натрия	Не является карбоновой кислотой, значит сложный эфир
г) при гидролизе образует два вещества C_2H_6O и $C_5H_{10}O_2$	В результате гидролиза сложного эфира образуется спирт и кислота
д) вещество C_2H_6O при взаимодействии с металлическим натрием выделяет водород	C_2H_6O – алифатический спирт
е) вещество $C_5H_{10}O_2$ реагирует с водным раствором соды с выделением газа	$C_5H_{10}O_2$ – карбоновая кислота

Соответственно, соединение является алифатическим сложным эфиром следующего строения:



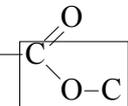
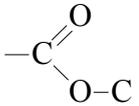
этиловый эфир 2-метилбутановой кислоты

Далее следует привести уравнения всех реакций, перечисленных в условии задачи.

2. Для того чтобы выполнить отнесение характеристических полос поглощения ИК-спектра (**ж**), необходимо использовать учебные пособия [8, 9], в которых описаны теоретические основы данного метода анализа и приведена таблица характеристических полос поглощения для типов соединений и функциональных групп [9, табл. 2.1 на с. 66–68]. Ответ задачи *следует оформить* в виде табл. 21.

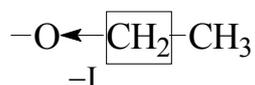
3. Для выполнения отнесения сигналов протонов ПМР-спектра (**з**) данного соединения необходимо использовать учебные пособия [8, 9], в которых описаны теоретические основы данного метода анализа и даны таблицы химических сдвигов протонов [8, с. 226–235]. Ответ задачи *следует оформить* в виде табл. 22 (см. на с. 75).

Отнесение характеристических полос поглощения ИК-спектра

Данные ИК-спектра, см ⁻¹		Вывод о наличии соответствующего структурного фрагмента
положение полосы поглощения (волновое число, см ⁻¹)	тип колебаний	
2972 2880 1464 1376	Валентные и деформационные колебания связей C _{sp³} -H	CH ₃ - и CH ₂ -группы
1735	Валентные колебания связи >C=O	>C=O-группа сложного эфира
1187 1153	Валентные колебания связи C-O-C 	 сложноэфирная группа

Анализ спектра ПМР позволяет подтвердить структуру молекулы путем идентификации всех ее фрагментов, содержащих связи атомов водорода (протонов) с другими атомами за счет определения их типа и числа.

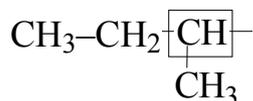
Итак, в данной задаче квартет при **4,12** м. д. следует отнести к протонам метиленовой группы (2H), каждый из которых находится в спин-спиновом взаимодействии с тремя протонами, связанными с соседним атомом C, что отражается на мультиплетности данного сигнала (1 + 3 = 4), и он представляет собой квартет. Положение данного сигнала в довольно слабом поле не характерно для метиленовых протонов в углеводородах. Очевидно, это вызвано тем, что данная группа непосредственно связана с атомом кислорода этой молекулы, оказывающим дезэкранирующее влияние (-I эффект). Следовательно, такой сигнал свидетельствует о наличии приведенного ниже структурного фрагмента:



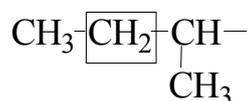
Триплет при **1,30** м. д. принадлежит протонам метильной группы (3H), каждый из которых находится в спин-спиновом взаимодействии с протонами метиленовой группы (2 + 1 = 3). Смещение данного сигнала в более слабое поле также вызвано дезэкранирующим влиянием кислорода:



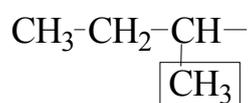
Секстет при **2,49** м. д. относится к протону метиновой группы (1H), который находится в спин-спиновом взаимодействии с пятью соседними протонами ($1 + 5 = 6$), что объясняет количество пиков в сигнале (секстет). Эти пять протонов могут принадлежать, например, группам: $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$:



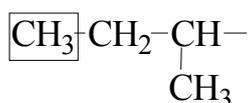
Квинтет при **1,68** м. д. принадлежит протонам метиленовой группы (2H), которые, очевидно, находятся в спин-спиновом взаимодействии с четырьмя соседними протонами ($1 + 4 = 5$), что определяет присутствие квинтета. Следовательно, необходимо сделать вывод о присутствии группы:



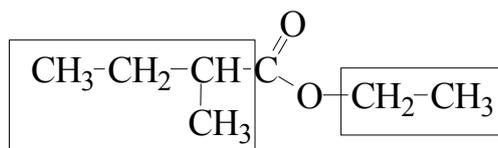
Дублет при **1,24** м. д. относится к протонам метильной группы (3H), которые находятся в спин-спиновом взаимодействии с одним соседним протоном ($1 + 1 = 2$), что определяет присутствие дублета:



Триплет при **0,96** м. д. принадлежит протонам метильной группы (3H), которые находятся в спин-спиновом взаимодействии с двумя соседними протонами ($1 + 2 = 3$, триплет):



Таким образом, мы получили два фрагмента молекулы, которые связывает между собой сложноэфирная группа:



Сведем полученные данные в табл. 22

Отнесение сигналов протонов ПМР-спектра

Химические сдвиги (м. д.)	Число протонов в группе	Вид мультиплета	Фрагмент молекулы
4,12	2	Квартет	$-\text{O}-\boxed{\text{CH}_2}-\text{CH}_3$
1,30	3	Триплет	$-\text{O}-\text{CH}_2-\boxed{\text{CH}_3}$
2,49	1	Секстет	$-\text{CH}_2-\boxed{\text{CH}}-\text{CH}_3$
1,68	2	Квинтет	$\text{CH}_3-\boxed{\text{CH}_2}-\text{CH}-\text{CH}_3$
1,24	3	Дублет	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\boxed{\text{CH}}-\text{CH}_3$
0,96	3	Триплет	$\boxed{\text{CH}_3}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$

ЗАДАНИЯ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ № 4

Задача № 1

1. Дайте определения понятия «основание» по протолитической теории Лоури – Бренстеда. Классифицируйте амины **A** и **B** (табл. 23). Изобразите графически электронные смещения в их молекулах. Сравните основные свойства аминов **A** и **B** с основностью аммиака. Приведите уравнение реакции амина **A** с водным раствором серной кислоты.

2. Для амина, обозначенного звездочкой (табл. 23), приведите уравнения реакций со следующими реагентами: а) 2-бромпропан (1 моль)/NaOH, H₂O; б) хлорангидрид уксусной кислоты.

3. Из соединений **a** и **b** синтезируйте соответственно амины **A** и **B** (табл. 23).

Варианты заданий к задаче № 1 (контрольная работа № 4)

Вариант	Вещества		Реагенты	
	А	Б	а	б
1	4-изопропиланилин	пропиламин*	бензол	пропен
2	метиламин*	2-метиланилин	метан	толуол
3	бутиламин*	4-этиланилин	бут-1-ен	бензол
4	2-метил-5-хлоранилин*	пентан-1-амин	толуол	пент-1-ен
5	2-метилбутан-2-амин	4-пропиланилин*	2-метилбутан	бензол
6	2-хлоранилин*	пропан-1-амин	хлорбензол	пропен
7	пропиламин	4-броманилин*	этилен	бромбензол
8	N-метиланилин	втор-бутиламин*	бензол	бут-1-ен
9	4-пропиланилин	пентан-2-амин*	бензол	пент-1-ен
10	изобутиламин*	2-хлоранилин	пропан	бензол
11	2-метиланилин*	трет-бутиламин	толуол	изобутан
12	2-броманилин	втор-бутиламин*	нитробензол	бутан
13	3-хлоранилин	2-метилбутан-2-амин*	бензол	2-метилбутан
14	пропиламин*	4-метиланилин	пропен	бензол
15	4-этиланилин*	изопропиламин	хлорбензол	пропан
16	4-броманилин*	втор-бутиламин	бензол	бут-2-ен
17	этиламин	3-броманилин*	этан	бензол
18	4-метиланилин	пентан-2-амин*	бромбензол	пент-1-ен
19	3-метилбутан-2-амин	2,4,6-триброманилин*	3-метилбут-1-ен	бензол
20	3-метилбутан-1-амин	2-метиланилин*	3-метилбут-1-ен	бензол
21	2-метилбутан-1-амин*	4-пропиланилин	бутан	хлорбензол
22	метилэтиламин	3-нитроанилин*	этан	нитробензол

Задача № 2

1. Дайте определение реакции диазотирования. Приведите структурные формулы соединений **а–в** (табл. 24). Какое из этих соединений может диазотироваться с образованием соли диазония? Напишите уравнение реакции диазотирования для этого соединения, укажите условия ее протекания.

2. Какое взаимодействие называется азосочетанием? Запишите реакцию взаимодействия полученной в п. 1 соли диазония с

2-хлорфенолом. Укажите в этой реакции азо- и диазосоставляющую и условия протекания (температура, рН среды). Поясните, чем вызвана необходимость соблюдения рН реакционной смеси при азосочетании.

3. Используя реакцию диазотирования, осуществите синтезы (табл. 24).

Таблица 24

Варианты заданий к задаче № 2 (контрольная работа № 4)

Вариант	Соединения	Синтезы
23	а) 2-метиланилин; б) изопропиламин; в) 2-бром-N,N-диметиланилин	3-метиланилин → → 3-фторбензойная кислота
24	а) 3-нитро-N-пропиланилин; б) 3-нитроанилин; в) метилэтиламин	анилин → 2,4,6-трибромфенол
25	а) 2-метилбутан-2-амин; б) 2-этиланилин; в) N-этиланилин	4-хлоранилин → → 1-бром-4-хлорбензол
26	а) N,N-диметиланилин; б) 3-хлоранилин; в) пропан-2-амин	анилин → 2-нитрофенол
27	а) бензиламин; б) 2-метиланилин; в) N,N-диэтиланилин	2-броманилин → → 2-бромбензойная кислота
28	а) диметиламин; б) 2-этиланилин; в) бензиламин	2-метиланилин → 2-фтортолуол
29	а) диэтиламин; б) 3-нитроанилин; в) N-метиланилин	анилин → 2,4,6-трибром-1- иодбензол
30	а) 3-аминобензойная кислота; б) (1-фенил)этанамин; в) <i>втор</i> -бутиламин	анилин → бензойная кислота
31	а) изобутиламин; б) 2-нитроанилин; в) 4-метил-N-метиланилин	анилин → 1,3,5-трибромбензол
32	а) бензиламин; б) 2-метиланилин; в) метилэтилфениламин	4-метиланилин → → 4-фторбензойная кислота
33	а) 2-хлоранилин; б) диэтиламин; в) 4-иод-N-этиланилин	4-метиланилин → → 4-метилбензойная кислота

Вариант	Соединения	Синтезы
34	а) изопропиламин; б) N,N-диэтиланилин; в) 3-броманилин	2-метиланилин → → 3-нитробензойная кислота
35	а) 2-хлоранилин; б) этиламин; в) N-пропиланилин	анилин → → 2,4,6-трибромнитробензол
36	а) N-изопропиланилин; б) фениламин; в) бутиламин	2-метиланилин → → 2-иодбензойная кислота
37	а) 2-хлоранилин; б) 2-бром-N-метиланилин; в) <i>трет</i> -бутиламин	3-метиланилин → → 3-хлорбензойная кислота
38	а) 2-метиланилин; б) изопропиламин; в) 2-метил-N,N-диметиланилин	3-нитроанилин → 3-фторанилин
39	а) <i>втор</i> -бутиламин; б) 3-броманилин; в) бензиламин	2-метиланилин → 2,4-дибром- 6-метилфенол
40	а) метилпропиламин; б) анилин; в) N-метилфениламин	4-метиланилин → → 2,6-дибром-4-метилфенол
41	а) 3-бром-N-бутиланилин; б) дипропиламин; в) 2-броманилин	2-нитроанилин → → 1,3-динитробензол
42	а) 3-аминобензойная кислота; б) бутиламин; в) дифениламин	4-нитроанилин → → 4-иоднитробензол
43	а) 3-метиланилин; б) пропиламин; в) N-пропилфениламин	2-метиланилин → → 2-иодбензойная кислота
44	а) 2-этил-N-этиланилин; б) 3-хлоранилин; в) бутиламин	2-метиланилин → → 2-метилбензойная кислота

Задача № 3

1. Какие свойства объединяются термином «ароматические свойства»? Приведите условия, которым должно отвечать соединение с точки зрения его строения, необходимые для проявления ароматичности. Запишите структурные формулы соединений а–в из табл. 26. Какие из приведенных соединений являются ароматическими? Ответ

представьте в форме табл. 25, заполняя соответствующие ячейки таблицы словами «да» или «нет».

Таблица 25

Форма решения задачи № 3

Соединение	а	б	в
Структурная формула			
Циклическое			
Плоское			
Содержит сопряженную систему электронов			
Сопряженная система замкнутая			
Подчиняется правилу Хюккеля			
Вывод (ароматическое или неароматическое)			

2. Для вещества, обозначенного звездочкой, напишите уравнения реакций: а) нитрования; б) сульфирования; в) ацилирования (только для пятичленных гетероциклов). Укажите условия протекания реакций, назовите продукты.

Таблица 26

Варианты заданий к задаче № 3 (контрольная работа № 4)

Вариант	Соединения		
45	а*) фурфурол	б) циклобутadiен	в) изопропилбензол
46	а*) 2-метилпиррол	б) циклобутен	в) этилбензол
47	а) пента-1,3-диен	б*) 3-метилфуран	в) нафталин
48	а*) 2-фуранкарбальдегид	б) хлорбензол	в) бута-1,3-диен
49	а*) 3-метилтиофен	б) циклогекс-1,3-диен	в) толуол
50	а) нитробензол	б*) 2,3-диметилпиррол	в) 2,5-дигидрофуран
51	а) анилин	б) 2,5-дигидротиофен	в*) N-метилпиррол
52	а*) фуран	б) циклопентадиен	в) бензол
53	а) толуол	б*) тиофен	в) циклобутadiен
54	а*) пиррол	б) циклопропен	в) нафталин
55	а*) пиридин	б) циклогексен	в) метилбензол
56	а) тетрагидрофуран	б) циклогексадиен	в*) 3-метилпиррол
57	а) бензойная кислота	б*) тиофен	в) циклопропан
58	а*) 3-этилпиррол	б) 1,2-диметилбензол	в) циклопентен
59	а) тетрагидропиррол	б*) фуран	в) фенол
60	а*) 2-метилтиофен	б) пропилбензол	в) циклогексадиен

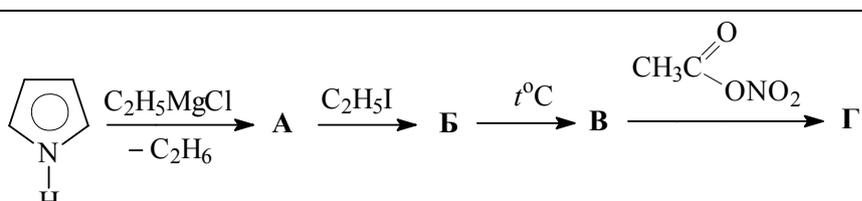
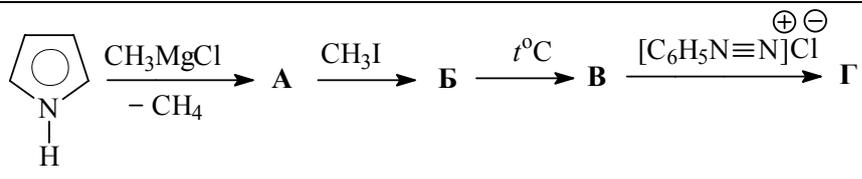
Вариант	Соединения		
61	а*) 3-метилпиррол	б) нафталин	в) циклобутadiен
62	а*) 3-этилтиофен	б) циклопентадиен	в) бута-1,3-диен
63	а*) 3-метилфуран	б) циклопентен	в) циклобутен
64	а*) пиридин	б) толуол	в) тетрагидрофуран
65	а*) тиофен	б) метилбензол	в) циклопентен
66	а*) 2-метилфуран	б) циклопентадиен	в) 2-пропилтиофен

Задача № 4

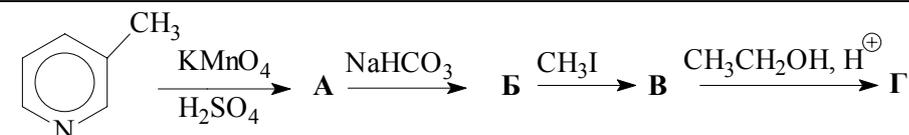
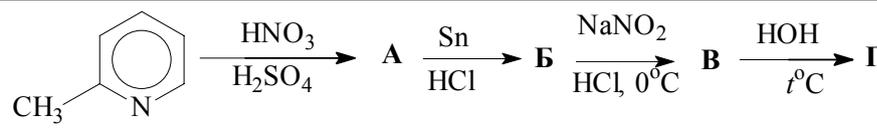
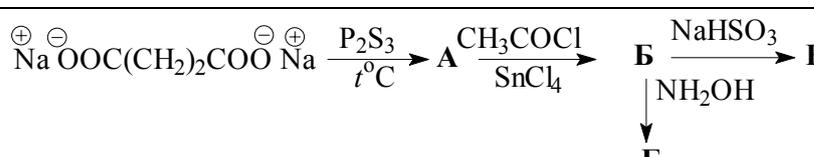
Заполните схему превращений (табл. 27) и назовите продукты реакций.

Таблица 27

Варианты заданий к задаче № 4 (контрольная работа № 4)

Вариант	Схема превращений
67	$(C_5H_8O_4)_n \xrightarrow[t^\circ C]{H_2O/H^+} A \xrightarrow[-3H_2O]{t^\circ C} B \xrightarrow[реакция Перкина]{(CH_3CO)_2O, CH_3COONa} V \xrightarrow[H_2O]{Br_2} \Gamma$
68	 $\text{Pyrrolidine} \xrightarrow[-C_2H_6]{C_2H_5MgCl} A \xrightarrow{C_2H_5I} B \xrightarrow{t^\circ C} V \xrightarrow{CH_3C(=O)ONO_2} \Gamma$
69	 $\text{Pyrrolidine} \xrightarrow[-CH_4]{CH_3MgCl} A \xrightarrow{CH_3I} B \xrightarrow{t^\circ C} V \xrightarrow{[C_6H_5N \equiv N]^+ Cl^-} \Gamma$
70	$\text{HOOC}-(\text{CHOH})_4-\text{COOH} \xrightarrow[-2CO_2]{H^+, t^\circ C, -H_2O} A \xrightarrow[t^\circ C]{H_2S/Al_2O_3} B \xrightarrow[SnCl_4]{CH_3COCl} V \xrightarrow[t^\circ C]{H_2/Ni} \Gamma$ <p style="text-align: center;">слизевая кислота</p>
71	$\text{HOOC}-(\text{CHOH})_4-\text{COOH} \xrightarrow[-H_2O]{2NH_4OH} A \xrightarrow[-H_2O]{NH_3, t^\circ C, -2CO_2} B \xrightarrow[-NH_3]{NaNH_2} V \xrightarrow[-NaBr]{CH_3Br} \Gamma$ <p style="text-align: center;">слизевая кислота</p>

Вариант	Схема превращений
72	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O} \xrightarrow[\text{Al}_2\text{O}_3, t^\circ\text{C}]{\text{NH}_3} \text{A} \xrightarrow[-\text{CH}_4]{\text{CH}_3\text{MgI}} \text{B} \xrightarrow{\text{CO}_2} \text{B} \xrightarrow{\text{HOH}/\text{H}^\oplus} \text{Г}$
73	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5 \xrightarrow[100^\circ\text{C}]{\text{H}_2\text{O}, \text{H}^\oplus} \text{A} \xrightarrow[100^\circ\text{C}]{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}} \text{B} \xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{HOH}} \text{B} \xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{CH}_3\text{OH}} \text{Г}$
74	$\text{Бут-2-ин} \xrightarrow[450^\circ\text{C}]{2\text{S}} \text{A} \xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{CH}_3\overset{\text{Cl}}{\text{C}}\text{HCH}_3} \text{B} \xrightarrow[\text{CH}_3\text{COOH}]{\text{Br}_2} \text{B} \xrightarrow[t^\circ\text{C}]{\text{H}_2/\text{Ni}} \text{1-бром-5-метилгексан}$
75	$2 \text{HC}\equiv\text{CH} \xrightarrow[t^\circ\text{C}, \text{kt}]{\text{HCN}} \text{A} \xrightarrow[300^\circ\text{C}]{\text{KNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4} \text{B} \xrightarrow{\text{Zn}/\text{H}^\oplus} \text{B} \xrightarrow[0-5^\circ\text{C}]{\text{NaNO}_2, \text{HCl}} \text{Г}$
76	$\text{Na}^\oplus \text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO}^\ominus \text{Na}^\oplus \xrightarrow[t^\circ\text{C}]{\text{P}_2\text{S}_3} \text{A} \xrightarrow[\text{CH}_3\text{COOH}]{\text{Br}_2} \text{B} \xrightarrow[\text{SnCl}_4]{\text{CH}_3\text{COCl}} \text{B} \xrightarrow{\text{NaHSO}_3} \text{Г}$
77	$(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_n \xrightarrow[100^\circ\text{C}]{\text{H}_2\text{O}/\text{H}^\oplus} \text{A} \xrightarrow[0^\circ\text{C}]{\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}} \text{B} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{B} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{Cl}} \text{Г}$
78	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2-\text{CH}_3 \xrightarrow[t^\circ\text{C}]{\text{NH}_3} \text{A} \xrightarrow[-\text{CH}_4]{\text{CH}_3\text{MgCl}} \text{B} \xrightarrow[t^\circ\text{C}]{\text{CH}_3\text{I}} \text{B} \xrightarrow[\text{CH}_3\text{COOH}]{\text{Zn}} \text{1,2,5-триметил-2,5-дигидропиррол}$
79	$\text{Гепта-2,6-дион} \xrightarrow[-2\text{H}_2\text{O}]{\text{NH}_3} \text{A} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{[\text{O}]} \text{B} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2} \text{B}$ $\downarrow \text{Br}_2, \text{SO}_3, t^\circ\text{C}$ Г
80	$\text{Бут-2-ин} \xrightarrow[450^\circ\text{C}]{2\text{S}} \text{A} \xrightarrow[\text{CH}_3\text{COONa}]{2\text{HgCl}_2} \text{B} \xrightarrow[-2\text{HgCl}_2]{2\text{CH}_3\text{COCl}} \text{B} \xrightarrow{\text{Zn}/\text{Hg}, \text{HCl}} \text{Г}$
81	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S} \xrightarrow[\text{DMF}]{\text{POCl}_3} \text{A} \xrightarrow{\text{NaBH}_4} \text{B} \xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{CH}_3\text{COOH}} \text{B} \xrightarrow[0^\circ\text{C}]{\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}} \text{Г}$
82	$\text{CH}_3-\text{C}_4\text{H}_3\text{S} \xrightarrow[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]{\text{HNO}_3} \text{A} \xrightarrow[\text{HCl}]{\text{Zn}} \text{B} \xrightarrow[\text{HCl}, 0^\circ\text{C}]{\text{NaNO}_2} \text{B} \xrightarrow[\text{pH } 10]{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} \text{Г}$
83	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N} \xrightarrow[\text{NaOH}]{\text{CHCl}_3} \text{A} \xrightarrow{\text{NaBH}_4} \text{B} \xrightarrow[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]{\text{HNO}_3} \text{B} \xrightarrow[\text{CH}_3\text{COOH}]{\text{H}_2/\text{Ni}} \text{Г}$
84	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}_4\text{H}_3\text{N} \xrightarrow{\text{KOH}_{\text{тв.д.}}} \text{A} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{I}} \text{B} \xrightarrow[\text{CH}_3\text{COOH}]{\text{Zn}} \text{B} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{Br}_2} \text{Г}$

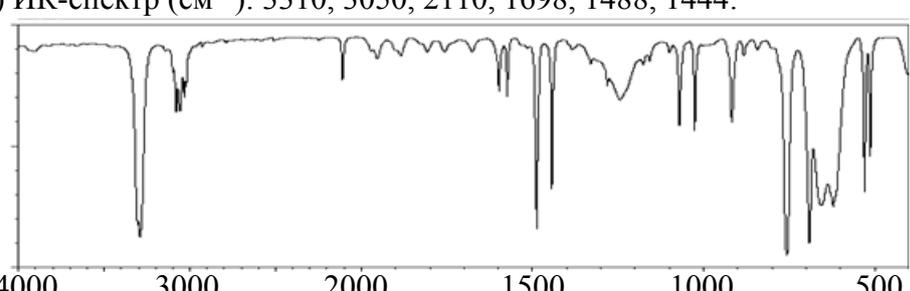
Ва- риант	Схема превращений
85	 $\text{3-methylpyridine} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{A} \xrightarrow{\text{NaHCO}_3} \text{B} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{I}} \text{B} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}, \text{H}^+} \text{Г}$
86	 $\text{2,5-hexanedione} \xrightarrow[t^\circ\text{C}]{\text{NH}_3} \text{A} \xrightarrow[\text{NaOH}]{\text{CHCl}_3} \text{B} \xrightarrow{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}} \text{B} \xrightarrow{\text{HOH}} \text{Г}$
87	 $\text{3-methylpyridine} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3} \text{A} \xrightarrow[\text{HCl}]{\text{Sn}} \text{B} \xrightarrow[\text{HCl}, 0^\circ\text{C}]{\text{NaNO}_2} \text{B} \xrightarrow[t^\circ\text{C}]{\text{HOH}} \text{Г}$
88	 $\text{Na}^+\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO}^-\text{Na}^+ \xrightarrow[t^\circ\text{C}]{\text{P}_2\text{S}_3} \text{A} \xrightarrow[\text{SnCl}_4]{\text{CH}_3\text{COCl}} \text{B} \xrightarrow{\text{NaHSO}_3} \text{B} \xrightarrow{\text{NH}_2\text{OH}} \text{Г}$

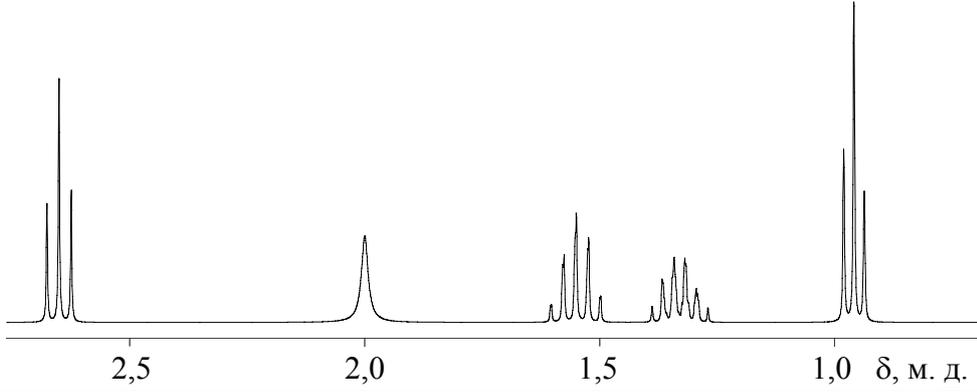
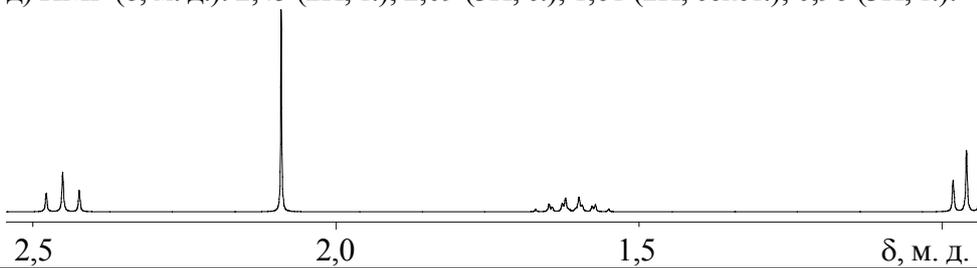
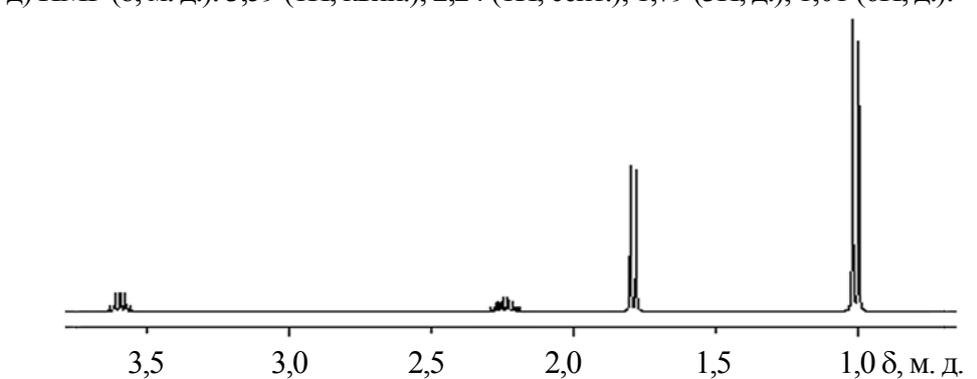
Задача № 5

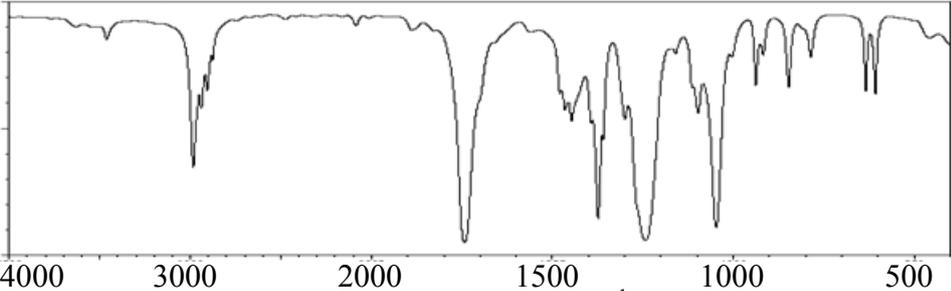
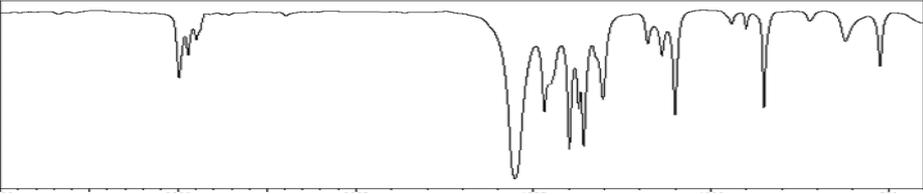
Установите структурную формулу соединения, удовлетворяющую следующим условиям (табл. 28). Назовите соединение, напишите уравнения всех указанных реакций, сделайте отнесение характеристических полос поглощения (ИК-спектр) или сигналов протонов (ПМР-спектр).

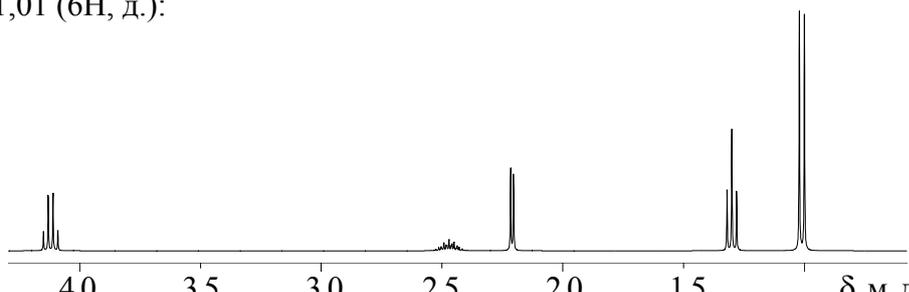
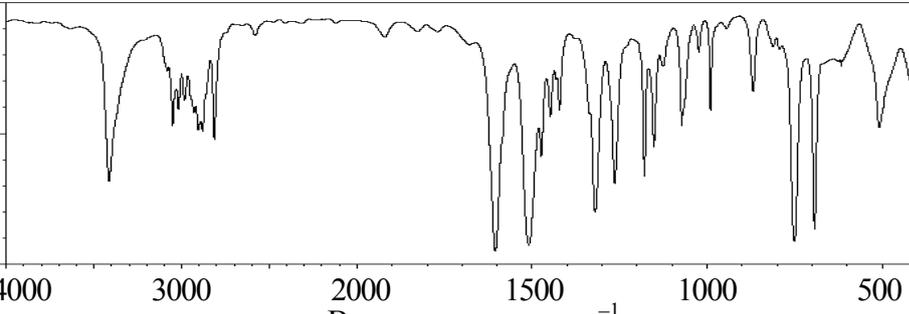
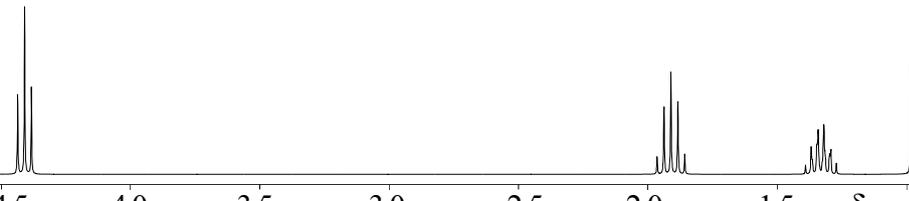
Таблица 28

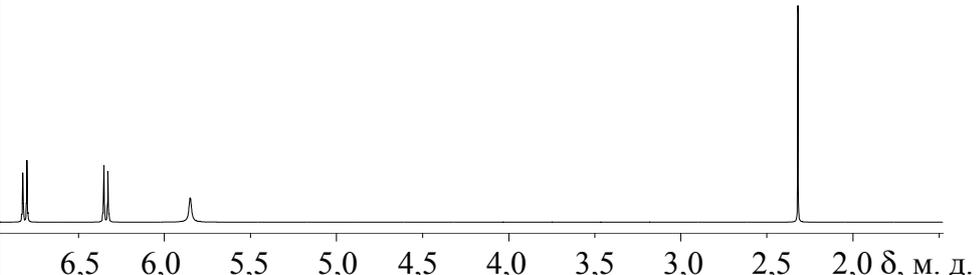
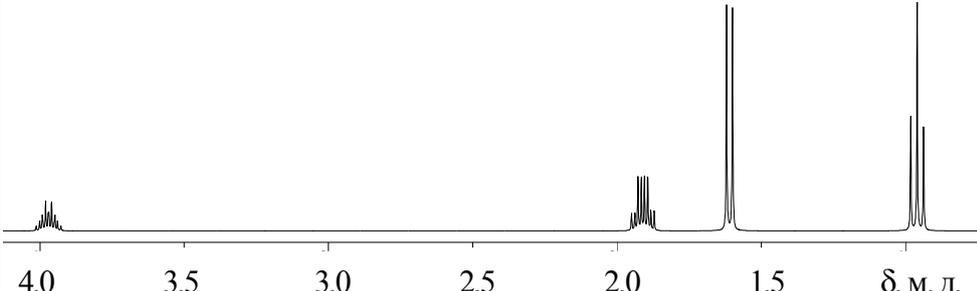
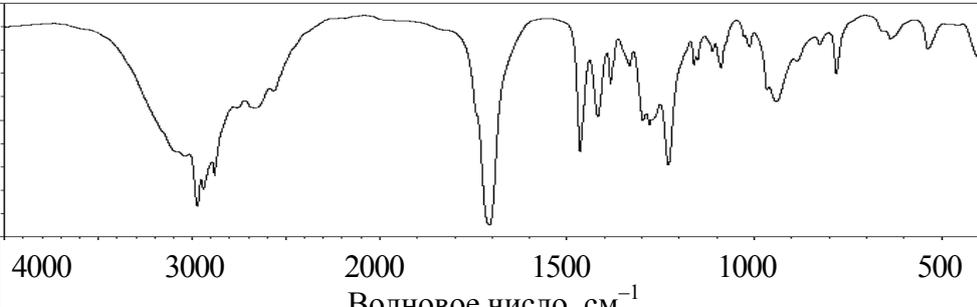
Варианты заданий к задаче № 5 (контрольная работа № 4)

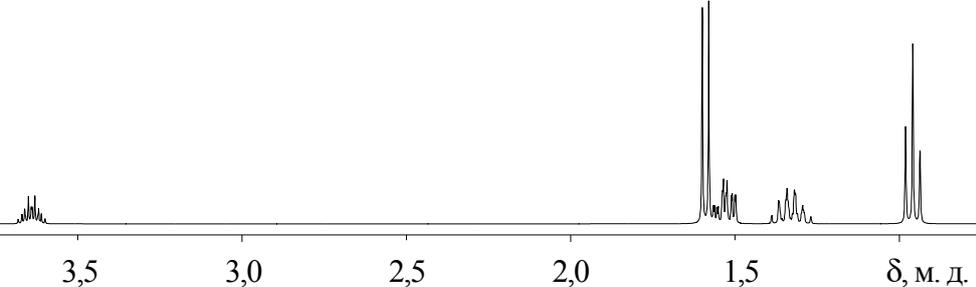
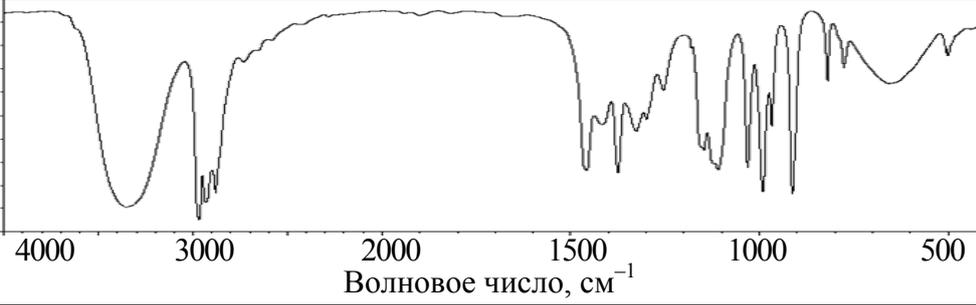
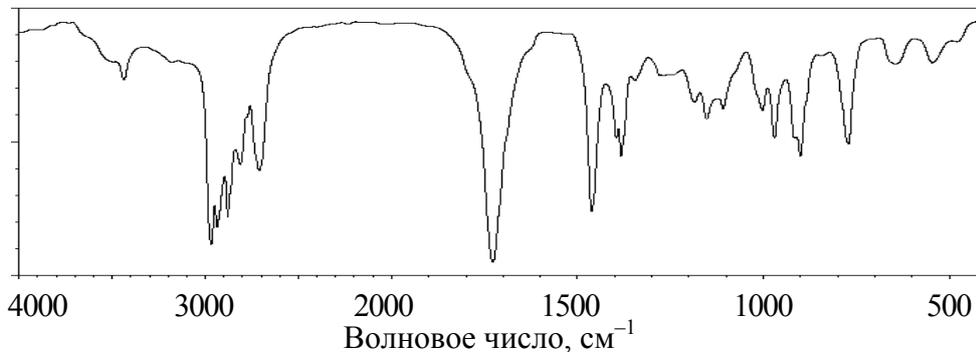
Вариант	Условия
89	<p>а) молекулярная формула C_8H_6; б) обесцвечивает бромную воду; в) реагирует с водой в присутствии солей ртути с образованием кетона; г) с аммиачным раствором оксида меди образует осадок красного цвета; д) ИК-спектр (см^{-1}): 3310, 3050, 2110, 1698, 1488, 1444:</p> 

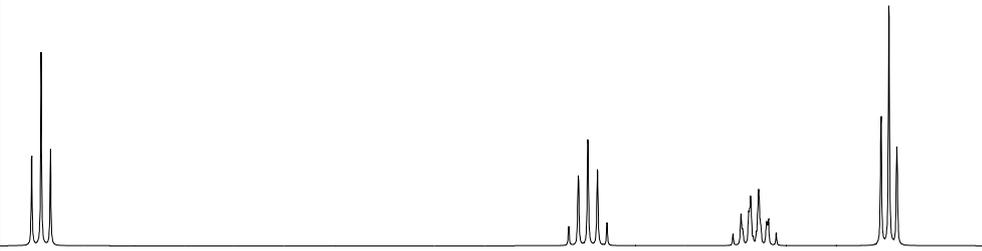
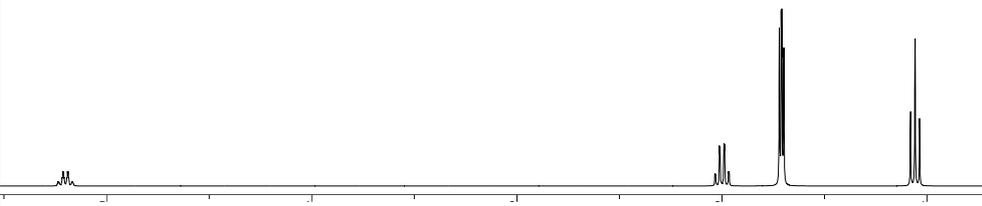
Вариант	Условия
90	<p>а) молекулярная формула $C_4H_{11}N$; б) образует соли с соляной кислотой; в) ацилируется хлорангидридом уксусной кислоты; г) при взаимодействии с азотистой кислотой образует соединение бутан-1-ол; д) ПМР (δ, м. д.): 2,65 (2H, т.); 2,0 (2H, с.); 1,56 (2H, квин.); 1,33 (2H, секст.); 0,96 (3H, т.):</p> 
91	<p>а) молекулярная формула $C_5H_{10}O$; б) с $NaHSO_3$ образует кристаллический осадок; в) не дает реакцию «серебряного зеркала»; г) при восстановлении образует пентан-2-ол; д) ПМР (δ, м. д.): 2,45 (2H, т.); 2,09 (3H, с.); 1,61 (2H, секст.); 0,96 (3H, т.):</p> 
92	<p>а) молекулярная формула $C_5H_{11}Br$; б) может существовать в виде энантиомеров; в) образует осадок бромида серебра при взаимодействии с нитратом серебра; г) при дегидробромировании образует соединение C_5H_{10}, которое при жестком окислении образует пропанон и уксусную кислоту; д) ПМР (δ, м. д.): 3,59 (1H, квин.); 2,24 (1H, септ.); 1,79 (3H, д.); 1,01 (6H, д.):</p> 

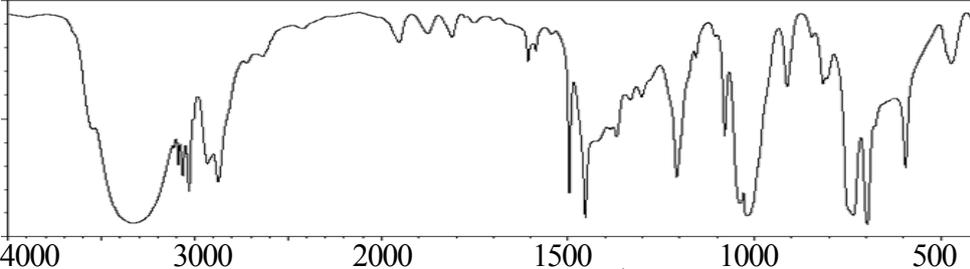
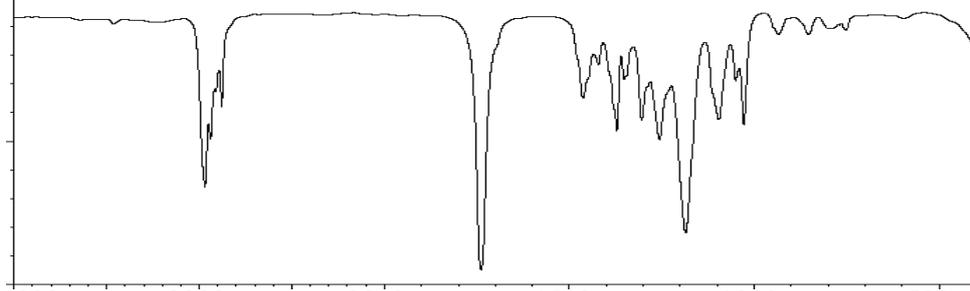
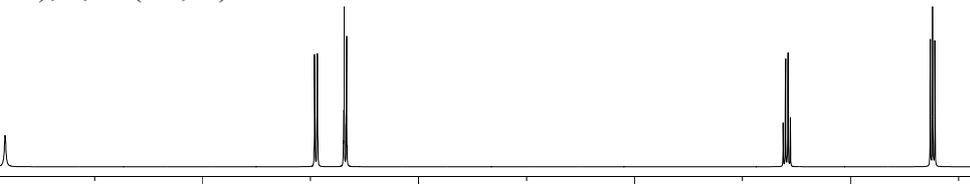
Вариант	Условия
93	<p>а) молекулярная формула $C_4H_8O_2$;</p> <p>б) не выделяет газ при растворении в водном растворе гидрокарбоната натрия;</p> <p>в) при гидролизе образует два вещества C_2H_6O и $C_2H_4O_2$;</p> <p>г) вещество C_2H_6O при взаимодействии с металлическим натрием выделяет водород;</p> <p>д) вещество $C_2H_4O_2$ реагирует с водным раствором соды с выделением газа;</p> <p>е) ИК-спектр (cm^{-1}): 2908, 1743, 1440, 1360, 1243, 1048:</p>  <p style="text-align: center;">4000 3000 2000 1500 1000 500 Волновое число, cm^{-1}</p>
94	<p>а) молекулярная формула C_5H_{10};</p> <p>б) обесцвечивает раствор бромной воды;</p> <p>в) при гидратации образует третичный спирт;</p> <p>г) при жестком окислении образует бутан-2-он и оксид углерода;</p> <p>д) ПМР (δ, м. д.): 4,88 (1H, д.); 4,63 (1H, д.); 2,00 (2H, кв.); 1,71 (3H, с.); 1,06 (3H, т.):</p>  <p style="text-align: center;">4,5 4,0 3,5 3,0 2,5 2,0 1,5 δ, м. д.</p>
95	<p>а) молекулярная формула $C_3H_7NO_2$;</p> <p>б) растворяется в водном растворе щелочи;</p> <p>в) при восстановлении образует соединение C_3H_9N;</p> <p>г) при взаимодействии с азотистой кислотой окрашивает раствор в синий цвет;</p> <p>д) ИК-спектр (cm^{-1}): 3000, 2960, 1550, 1470, 1400, 1385:</p>  <p style="text-align: center;">4000 3000 2000 1500 1000 500 Волновое число, cm^{-1}</p>

Вариант	Условия
96	<p>а) молекулярная формула $C_7H_{14}O_2$;</p> <p>б) не выделяет газ при растворении в водном растворе гидрокарбоната натрия;</p> <p>в) при гидролизе образует два вещества C_2H_6O и $C_5H_{10}O_2$;</p> <p>г) вещество C_2H_6O при взаимодействии с металлическим натрием выделяет водород;</p> <p>д) вещество $C_5H_{10}O_2$ с водным раствором соды образует 3-метилбутаноат натрия;</p> <p>е) ПМР (δ, м. д.): 4,12 (2H, кв.); 2,47 (1H, м.); 2,21 (2H, д.); 1,30 (3H, т.); 1,01 (6H, д.);</p> 
97	<p>а) молекулярная формула C_7H_9N;</p> <p>б) растворяется в разбавленной соляной кислоте;</p> <p>в) алкилируется этилбромидом;</p> <p>г) с азотистой кислотой образует соединение $C_7H_8N_2O$;</p> <p>д) ИК-спектр (cm^{-1}): 3400, 3100, 2905, 2805, 1610, 1505, 1320;</p> 
98	<p>а) молекулярная формула $C_4H_9NO_2$;</p> <p>б) растворяется в водном растворе щелочи;</p> <p>в) при взаимодействии с азотистой кислотой окрашивает раствор в красный цвет;</p> <p>г) при восстановлении образует соединение $C_4H_{11}N$ линейного строения;</p> <p>д) ПМР (δ, м. д.): 4,41 (2H, т.); 1,91 (2H, квин.); 1,33 (2H, секст.); 0,96 (3H, т.);</p> 

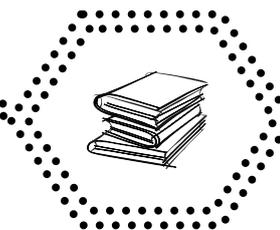
Вариант	Условия
99	<p>а) молекулярная формула C_7H_9N;</p> <p>б) растворяется в разбавленной соляной кислоте;</p> <p>в) вступает в реакцию диазотирования с образованием соли диазония;</p> <p>г) в реакции с бромной водой образует соединение $C_7H_6NBr_2$ (атомы брома находятся в положениях 2 и 6 ароматического цикла);</p> <p>д) ПМР (δ, м. д.): 6,81 (2H, д.); 6,34 (2H, д.); 5,85 (2H, с.); 2,32 (3H, с.):</p> 
100	<p>а) молекулярная формула $C_4H_9NO_2$;</p> <p>б) растворяется в водном растворе гидроксида натрия;</p> <p>в) при взаимодействии с азотистой кислотой окрашивает раствор в синий цвет;</p> <p>г) при восстановлении образует соединение $C_4H_{11}N$;</p> <p>д) ПМР (δ, м. д.): 3,97 (1H, секст.); 1,91 (2H, квин.); 1,61 (3H, д.); 0,96 (3H, т.):</p> 
101	<p>а) молекулярная формула $C_5H_{10}O_2$;</p> <p>б) может существовать в виде энантиомеров;</p> <p>в) реагирует с водным раствором соды с выделением газа;</p> <p>г) вступает в реакцию этерификации с метанолом;</p> <p>д) ИК-спектр (cm^{-1}): 2972, 2940, 2880, 1707, 1466, 1418:</p> 

Вариант	Условия
102	<p>а) молекулярная формула $C_5H_{11}Cl$; б) существует в виде энантиомеров; в) образует осадок $AgBr$ при взаимодействии с нитратом серебра; г) при гидролизе образует вторичный спирт линейного строения; д) ПМР (δ, м. д.): 3,64 (1H, секст.); 1,59 (3H, д.); 1,53 (2H, кв.); 1,33 (2H, секст.); 0,96 (3H, т.):</p> 
103	<p>а) молекулярная формула $C_4H_{10}O$; б) существует в виде энантиомеров; в) реагирует с металлическим натрием с выделением газа; г) при окислении образует кетон; д) ИК-спектр (cm^{-1}): 3363, 2968, 2932, 1457, 1376, 1110:</p> 
104	<p>а) молекулярная формула $C_5H_{10}O$; б) существует в виде энантиомеров; в) с $NaHSO_3$ образует кристаллический осадок; г) дает реакцию «серебряного зеркала»; д) ИК-спектр (cm^{-1}): 2968, 2880, 2811, 2711, 1728, 1462, 1396:</p> 

Вариант	Условия
105	<p>а) молекулярная формула C_4H_8O; б) реагирует с гидросиламином; в) с $NaHSO_3$ образует кристаллический осадок; г) не дает реакцию «серебряного зеркала»; д) ИК-спектр (cm^{-1}): 2981, 2964, 1718, 1454, 1366, 1173:</p>  <p style="text-align: center;">4000 3000 2000 1500 1000 500 Волновое число, cm^{-1}</p>
106	<p>а) молекулярная формула C_4H_9Br; б) не существует в виде энантиомеров; в) образует осадок $AgBr$ при взаимодействии с нитратом серебра; г) при гидролизе образует первичный спирт линейного строения; д) ПМР (δ, м. д.): 3,30 (2H, т.); 1,79 (2H, квин.); 1,33 (2H, секст.); 0,96 (3H, т.):</p>  <p style="text-align: center;">3,0 2,5 2,0 1,5 δ, м. д.</p>
107	<p>а) молекулярная формула C_6H_{12}; б) обесцвечивает раствор бромной воды; в) при гидратации образует третичный спирт; г) при жестком окислении образует бутан-2-он и уксусную кислоту; д) ПМР (δ, м. д.): 5,20 (1H, кв.); 2,0 (2H, кв.); 1,71 (3H, д.); 1,71 (3H, с.); 1,06 (3H, т.):</p>  <p style="text-align: center;">5,0 4,5 4,0 3,5 3,0 2,5 2,0 1,5 δ, м. д.</p>

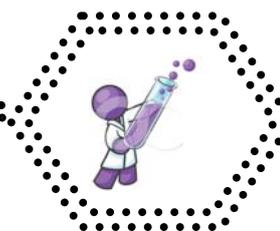
Вариант	Условия
108	<p>а) молекулярная формула C_7H_8O; б) не реагирует с бромной водой; в) реагирует с металлическим натрием с выделением газа; г) при окислении образует бензойную кислоту; д) ИК-спектр (cm^{-1}): 3326, 3031, 2932, 1497, 1457, 1039:</p>  <p style="text-align: center;">4000 3000 2000 1500 1000 500 Волновое число, cm^{-1}</p>
109	<p>а) молекулярная формула $C_6H_{12}O_2$; б) не выделяет газ при растворении в водном растворе гидрокарбоната натрия; в) при гидролизе образует два вещества C_2H_6O и $C_4H_8O_2$; г) вещество C_2H_6O при взаимодействии с металлическим натрием выделяет водород; д) вещество $C_4H_8O_2$ имеет неразветвленное строение, реагирует с водным раствором соды с выделением газа; е) ИК-спектр (cm^{-1}): 2969, 2939, 1739, 1463, 1372, 1188, 1096:</p>  <p style="text-align: center;">4000 3000 2000 1500 1000 500 Волновое число, cm^{-1}</p>
110	<p>а) молекулярная формула $C_8H_{10}O$; б) дает цветную реакцию с $FeCl_3$; в) алкилируется метилбромидом в щелочной среде; г) при окислении продукта алкилирования образуется 4-метоксибензойная кислота; д) ПМР (δ, м. д.): 9,83 (1H, с.); 6,95 (2H, д.); 6,68 (2H, д.); 2,59 (2H, кв.); 1,24 (3H, т.):</p>  <p style="text-align: center;">10,0 9,0 8,0 7,0 6,0 5,0 4,0 3,0 2,0 δ, м. д.</p>

ЛИТЕРАТУРА



1. Органическая химия. Реакционная способность основных классов органических соединений / А. Э. Щербина [и др.]. – Минск: БГТУ, 2000. – 612 с.
2. Грандберг, И. И. Органическая химия / И. И. Грандберг. – М.: ДРОФА, 2001. – 672 с.
3. Артеменко, А. И. Органическая химия / А. И. Артеменко. – М.: Высш. шк., 2002. – 560 с.
4. Петров, А. А. Органическая химия / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко. – СПб.: Иван Федоров, 2002. – 622 с.
5. Потапов, В. М. Органическая химия / В. М. Потапов, С. Н. Татаринчик. – М.: Химия, 1989. – 488 с.
6. Шабаров, Ю. С. Органическая химия / Ю. С. Шабаров. – 3-е изд. – М.: Химия, 2000. – 848 с.
7. Щербина, А. Э. Органическая химия: задачи и упражнения / А. Э. Щербина, Л. Г. Матусевич, И. В. Сенько. – Минск: БГТУ, 2003. – 624 с.
8. Щербина, А. Э. Органическая химия. Идентификация и системный структурный анализ органических соединений / А. Э. Щербина, И. П. Антоневиц, О. Я. Толкач. – Минск: БГТУ, 2005. – 254 с.
9. Органическая химия. Идентификация органических соединений / С. Г. Михаленок [и др.]. – Минск: БГТУ, 2011. – 162 с.

СОДЕРЖАНИЕ



Предисловие.....	3
Методические указания к выполнению контрольных работ.....	4
Контрольная работа № 1.....	11
Контрольная работа № 2.....	42
Контрольная работа № 3.....	54
Контрольная работа № 4.....	68
Литература	90

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Составители: **Кушнер** Марина Александровна
Каток Ядвига Марьяновна
Алексеев Анатолий Дмитриевич

Редактор *Е. С. Ватеичкина*
Компьютерная верстка *Е. С. Ватеичкина*
Корректор *Е. С. Ватеичкина*

Подписано в печать 14.12.2012. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 5,3. Уч.-изд. л. 5,5.
Тираж 150 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.