

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»  
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

*А.А. ДАНИЛИН, О.Н. НЕЧАЕВА*

# ГОМО– И ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. ОТ ТЕОРИИ К ПРАКТИКЕ

Рекомендовано редакционно-издательским советом федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» в качестве учебного пособия для обучающихся по основным образовательным программам высшего образования по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия и направлениям подготовки 04.03.01 и 04.04.01 Химия

САМАРА  
Издательство Самарского университета  
2019

УДК 547(075)  
ББК 24.23я7  
Д 182

Рецензенты: д-р хим. наук, проф. Л. А. О н у ч а к,  
канд. хим. наук, доц. С. Х. Ш а р и п о в а

*Данилин, Андрей Александрович*

Д 182 **Гомо- и гетерофункциональные органические соединения. От теории к практике:** учеб. пособие / *А.А. Данилин, О.Н. Нечаева.* – Самара: Изд-во Самарского университета, 2019. – 120 с.

**ISBN 978-5-7883-1389-4**

Рассмотрены основные механизмы химических реакций с участием гомо- и гетерофункциональных производных углеводов, служащие основой для понимания их реакционной способности. Практическая часть включает различного типа задачи, в том числе комплексные, которые могут быть использованы как для самостоятельной работы студентов, так и для проведения семинарских занятий и коллоквиумов.

Предназначено для обучающихся по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия и направлениям подготовки 04.03.01 и 04.04.01 Химия.

Подготовлено на кафедре неорганической химии.

УДК 547(075)  
ББК 24.23я7

ISBN 978-5-7883-1389-4

© Самарский университет, 2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Введение</b> .....	4
<b>Теоретическая часть</b> .....	5
1 Нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода .....	5
1.1 Мономолекулярное нуклеофильное замещение ( $S_N1$ ) .....	6
1.2 Бимолекулярное нуклеофильное замещение ( $S_N2$ ) .....	9
1.3 Механизм нуклеофильного замещения с участием ионных пар ...	11
1.4 Механизм $S_Ni$ .....	12
1.5 Реакции с участием соседних групп .....	14
1.6 Факторы, влияющие на механизм нуклеофильного замещения ...	18
2 Реакционная способность аллил- и бензилгалогенидов .....	21
3 Реакционная способность винил- и арилгалогенидов .....	23
4 Нуклеофильное замещение у атома углерода ацильной группы .....	28
5 Реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе ..	32
5.1 Реакции с O-нуклеофилами .....	32
5.2 Реакции с S-нуклеофилами .....	35
5.3 Реакции с C-нуклеофилами .....	37
5.4 Реакции с N-нуклеофилами (реакции присоединения – отщепления) .....	39
6 Реакции элиминирования .....	42
<b>Практическая часть</b> .....	45
1 Оптическая изомерия органических соединений .....	45
2 Гомофункциональные органические соединения .....	50
2.1 Галогеноуглеводороды .....	50
2.2 Спирты и фенолы .....	57
2.3 Простые эфиры и эпоксиды .....	63
2.4 Альдегиды и кетоны .....	67
2.5 Кетены .....	74
2.6 Хиноны .....	75
2.7 Дикарбонильные соединения .....	77
2.8 Карбоновые кислоты и их функциональные производные .....	79
2.9 Нитросоединения .....	85
2.10 Амины .....	89
2.11 Диазо- и азосоединения Азокрасители .....	95
3 Гетерофункциональные органические соединения .....	99
3.1 Гидрокси- и оксокислоты .....	99
3.2 Аминокислоты .....	103
3.3 Моно- и полисахариды .....	107
4 Гетероциклические соединения .....	111
<b>Литература</b> .....	117

## ВВЕДЕНИЕ

В теоретической части данного учебного пособия рассматриваются основные механизмы реакций с участием гомо- и гетерофункциональных органических соединений. Являясь основой любого химического процесса, механизм реакции позволяет понять природу образующихся интермедиатов, следовательно, позволяет оценить влияние тех или иных факторов на скорость реакции, возможные побочные конкурирующие процессы, стереохимию образующихся продуктов.

Практическая часть учебного пособия представляет собой спектр задач различного уровня сложности, охватывающих различные классы органических соединений, содержащих определённые функциональные группы. Данный материал рассматривается как составная часть самостоятельной работы студентов и требует последующего обсуждения полученных результатов на семинарских занятиях.

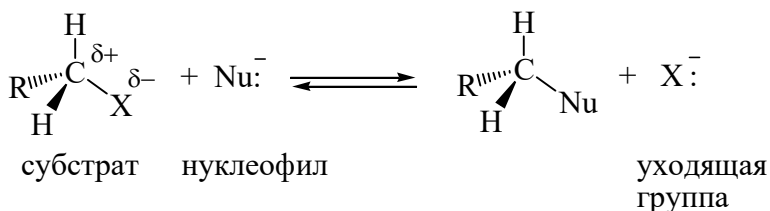
Учебное пособие ориентировано на студентов, изучающих органическую химию по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия, направлениям подготовки 04.03.01 и 04.04.01 Химия.

*Авторы*

# ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

## 1. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ У НАСЫЩЕННОГО АТОМА УГЛЕРОДА

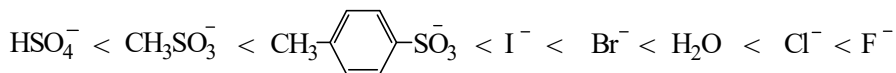
Реакции нуклеофильного замещения протекают под действием реагентов, имеющих свободную электронную пару (нуклеофилов Nu:)



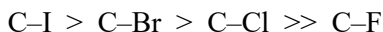
*Нуклеофилом* называется частица (анион или молекула), имеющая на внешнем электронном уровне неподеленную пару электронов и способная предоставить эту пару для образования связи любому элементу, отличному от водорода (частица, отдающая электронную пару атому водорода, считается *основанием*). Атака нуклеофилом электрофильного атома углерода приводит к гетеролитическому разрыву связи C-X и замещению группы X, которая в данном случае является *уходящей группой* и отщепляется в виде аниона или нейтральной молекулы, имеющей неподеленную электронную пару.

Легкость протекания реакции нуклеофильного замещения обусловлена относительной стабильностью уходящей группы. Реакция осуществляется в том случае, если уходящая группа устойчивее вступающего нуклеофила. Необходимо учитывать, образует ли вытесняемая группа после отщепления устойчивый анион или молекулу, т.е. является ли она «хорошей» или «плохой» уходящей группой. «Хорошая» уходящая группа – это слабое основание, «плохая» уходящая группа – сильное основание. Соединения, содержащие «хорошие» уходящие группы, легче вступают в реакции нуклеофильного замещения, чем соединения с «плохими» уходящими группами.

Ряд увеличения основности уходящих групп:



В ряду галогенид-ионов наиболее стабилен иодид-ион, затем бромид- и хлорид-ионы, наименее стабилен фторид-ион. Таким образом, реакционная способность галогеналканов уменьшается в ряду:

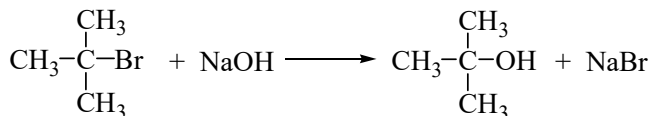


Приведенный порядок не означает, что для проведения реакций нуклеофильного замещения надо предпочитать иодалканы. Многие из них неустойчивы, и на практике удобнее работать с бромалканами, в промышленности широко используют хлорпроизводные как более доступные

Реакции нуклеофильного замещения могут протекать по моно- или бимолекулярному механизму ( $\text{S}_{\text{N}}1$  или  $\text{S}_{\text{N}}2$ ).

### 1.1. Мономолекулярное нуклеофильное замещение ( $\text{S}_{\text{N}}1$ )

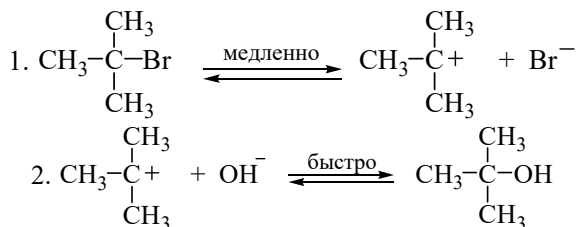
Эта реакция характерна для соединений, имеющих заместитель при третичном атоме углерода. Например, щелочной гидролиз *трет*-бутилбромида происходит с образованием *трет*-бутилового спирта:



**Кинетика реакции.** Экспериментально было показано, что скорость этой реакции зависит только от концентрации галогеналкана, не зависит от концентрации щелочи и может быть выражена кинетическим уравнением первого порядка:

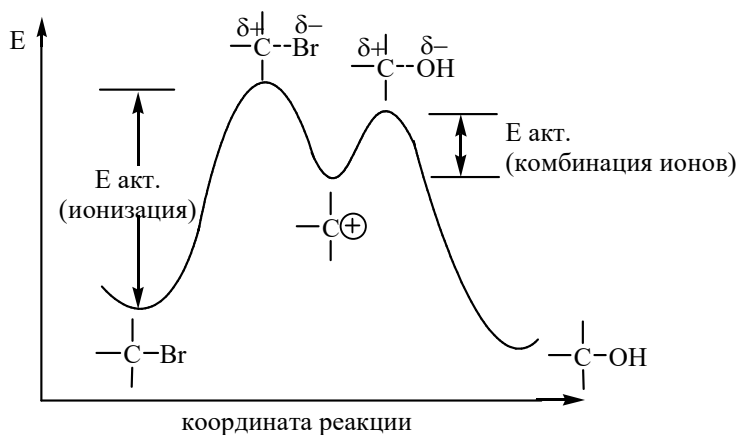
$$v = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

Следовательно, в стадии, определяющей скорость реакции (т.е. самой медленной стадии) участвует только одна частица – *трет*-бутилбромид. На этом основании можно предположить, что мономолекулярное нуклеофильное замещение является несогласованным процессом и состоит из двух отдельных стадий:



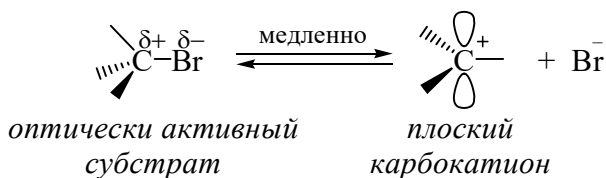
На первой медленной (лимитирующей) стадии происходит ионизация субстрата с образованием карбокатиона, который на второй стадии быстро реагирует с нуклеофилом и превращается в конечный продукт. Карбокатионы являются промежуточными частицами. Эти интермедиаты нестабильны и, в отличие от неорганических ионов, время их существование ничтожно мало.

Энергетический профиль реакции  $S_N1$  имеет следующий вид:

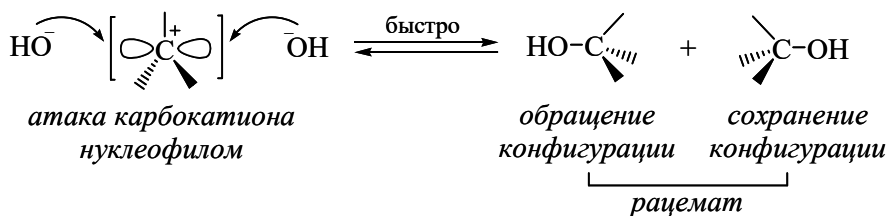


Первая стадия – ионизация – требует более высокой энергии активации. Интермедиату (карбокатиону) соответствует потенциальная яма на кривой. Энергетический барьер второй стадии, приводящей к образованию новой ковалентной связи, меньше, чем первой. Поэтому первая стадия реакции происходит медленно, а вторая быстро.

**Стереохимия процесса.** В исходном субстрате реакционным центром является тетраэдрический  $sp^3$ -гибридный атом углерода. В процессе ионизации образуется плоский карбокатион, в котором атом углерода переходит в  $sp^2$ -гибридное состояние.



Нуклеофильный реагент с равной вероятностью может атаковать карбокатион с любой стороны и в зависимости от того, с какой стороны происходит атака, образуются продукты с сохраненной или обращенной конфигурацией.

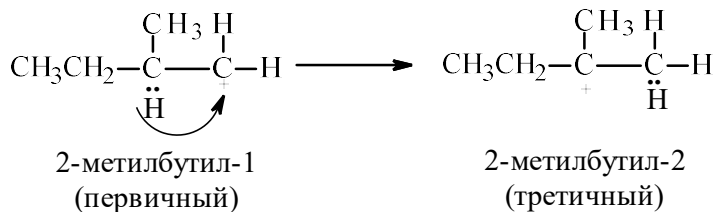


Стереохимическим результатом реакции является *рацемизация*, то есть исходный асимметрический субстрат превращается в смесь двух энантиомеров.

**Скелетные перегруппировки.** В случае субстратов с разветвленным углеводородным радикалом реакции замещения могут сопровождаться скелетными перегруппировками.

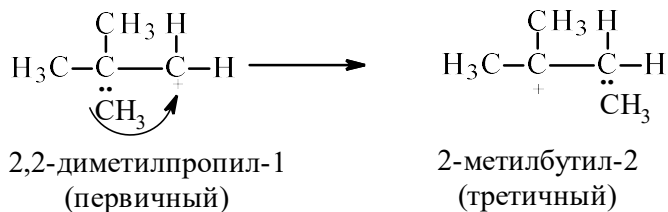
Перегруппировка происходит в том случае, когда 1,2-перенос водорода или алкильной группы может привести к образованию более устойчивого карбокатиона. Например:

### 1,2-гидридный сдвиг:



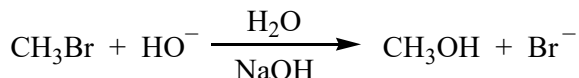


### 1,2-метильный сдвиг:



## 1.2. Бимолекулярное нуклеофильное замещение ( $S_N2$ )

Примером реакции  $S_N2$  может служить щелочной гидролиз метилбромида:



**Кинетика реакции.** Установлено, что в данном случае скорость реакции зависит как от концентрации галогеналкана, так и от концентрации щелочи и подчиняется уравнению второго порядка:

$$v = k[\text{CH}_3\text{Br}][\text{OH}^-]$$

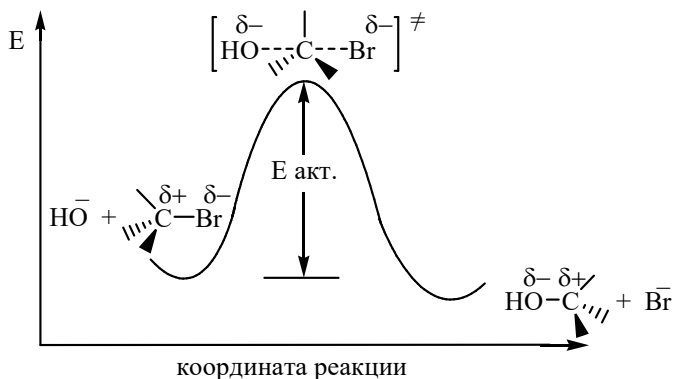
Следовательно, в лимитирующей стадии участвуют две частицы: гидроксид-ион и метилбромид. Реакция является одностадийным синхронным процессом и заключается в постепенном переходе от исходного вещества к конечному. При этом одновременно образуются новые связи и разрываются старые:



Бимолекулярное замещение протекает как непрерывный процесс без образования промежуточных частиц (переходный комплекс частицей не является).

Энергетический профиль реакции  $S_N2$  представлен на диаграмме.

Кривая имеет один максимум, который соответствует переходному состоянию.



**Стереохимия процесса.** Гидроксид-ион атакует атом углерода, несущий частичный положительный заряд, со стороны, противоположной атому брома. Образование связи с нуклеофилом происходит одновременно с разрывом связи между атомом углерода и уходящим галогенид-ионом. В переходном комплексе три связи атома углерода располагаются в плоскости, а возникающая связь с нуклеофилом и разрывающаяся связь с уходящей группой направлены перпендикулярно этой плоскости. По мере отрыва бромид-иона происходит возврат в тетраэдрическое состояние реагирующего атома углерода с иной конфигурацией заместителей относительно реакционного центра, то есть происходит *обращение конфигурации* (вальденовское обращение). Это особенно важно, когда реакционным центром в субстрате служит асимметрический атом углерода (например, в результате гидролиза (*S*)-2-бромooктана образуется (*R*)-октанол-2).

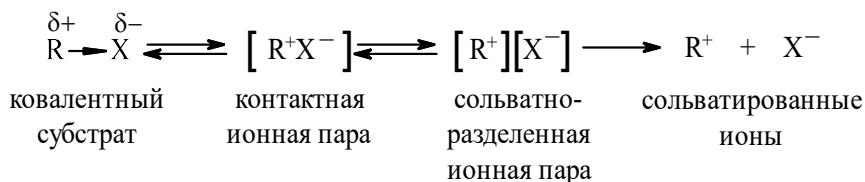


Вторичные алкилгалогениды в зависимости от условий могут реагировать как по бимолекулярному, так и мономолекулярному механизму.

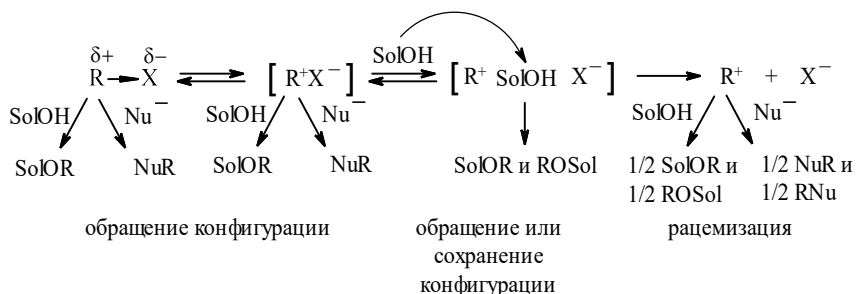
### 1.3. Механизм нуклеофильного замещения с участием ионных пар

Реакции, протекающие исключительно по одному механизму, представляют собой предельные случаи. Множество реакций принадлежит к промежуточному типу, когда ни молекулярность, ни стереохимия реакций не соответствует в точности моно- или бимолекулярному механизму.

На основе кинетических и стереохимических исследований был сформулирован единый механизм нуклеофильного замещения с участием ионных пар. Уинстейн (инициал) (Калифорнийский университет) первый обратил внимание на то, что ионизация органической молекулы должна происходить не в одну, а в несколько стадий. Первоначально при ионизации субстрата образуется контактная ионная пара, где катион и анион непосредственно связаны между собой, и между ними нет разделяющих их молекул растворителя. При дальнейшем разделении компонентов контактная ионная пара превращается в сольватно-разделенную («рыхлую») ионную пару, где ионы разделены одной или большим числом молекул растворителя. Сольватно-разделенная ионная пара далее диссоциирует на свободные сольватированные ионы. Электростатическое взаимодействие в контактной ионной паре гораздо сильнее, чем в сольватно-разделенной ионной паре, что предопределяет более высокую реакционную способность сольватно-разделенных пар.



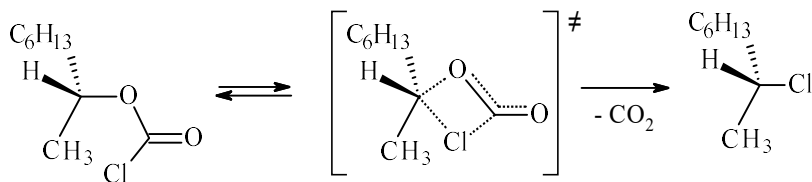
Объединенный ион-парный механизм подразумевает возможность осуществления нуклеофильной атаки на субстрат, контактную или сольватно-разделенную ионные пары и катион.



Сtereoхимический результат таких реакций может варьироваться от полной инверсии (обращения конфигурации) до полной рацемизации. Как правило, реакция, которая не идет дальше контактной ионной пары, приводит к обращению конфигурации. Реакция, идущая через полностью диссоциированные ионы, должна привести к полной рацемизации. Частичная рацемизация характерна для реакций с участием сольватно-разделенных ионных пар. Суммарный итог реакции нуклеофильного замещения определяется конкуренцией процессов ионизации, диссоциации и нуклеофильной атаки, протекающих с разными скоростями.

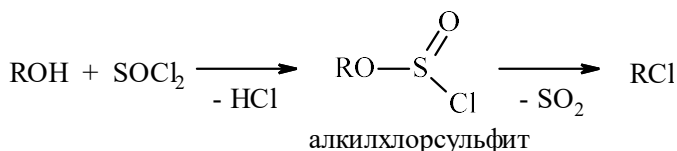
#### 1.4. Механизм $S_Ni$

Известны реакции нуклеофильного замещения, которые имеют первый кинетический порядок, но тем не менее протекают с сохранением конфигурации у атома углерода. Например, при разложении вторичных алкилхлорформатов очень часто наблюдается сохранение конфигурации. Чтобы объяснить этот результат, Ингольд и Хьюз предположили, что реакция идет через циклическое переходное состояние

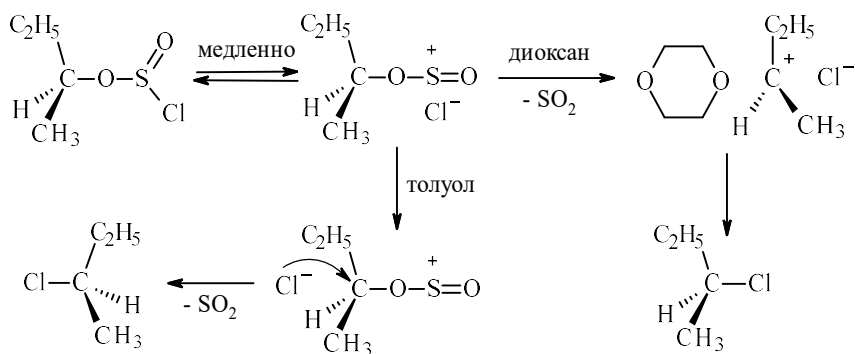
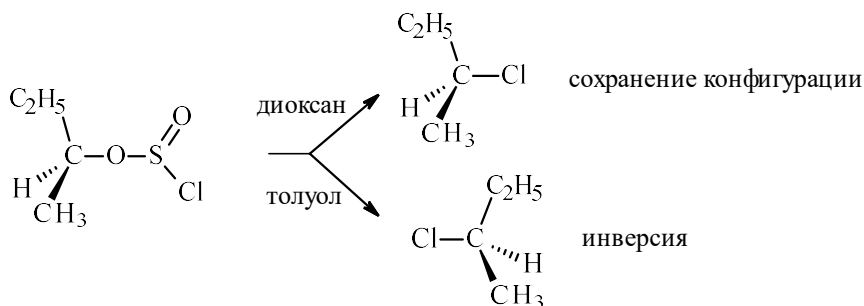


алкилхлорформат

Другим примером является реакция разложения алкилхлорсульфитов, образующихся при действии на спирты хлористого тионила:

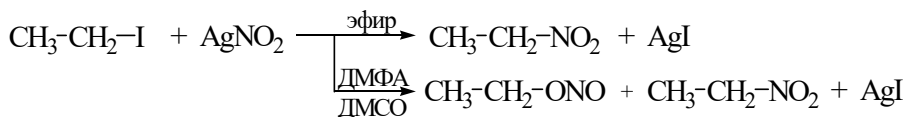


Однако данная реакция идет не через циклическое переходное состояние, а другим путем. Степень сохранения или инверсии конфигурации зависит от природы растворителя:



Полярный растворитель способен стабилизировать ионную пару, сольватируя ее с тыльной стороны – наблюдается сохранение конфигурации. Неполярный растворитель не способен сольватировать образующиеся ионы, и происходит замещение  $\text{SO}_2$  анионом  $\text{Cl}^-$  с тыльной стороны – наблюдается инверсия.





Это объясняется тем, что нитритный анион обладает двойственной реакционной способностью (амбидентностью).

*Реакционные центры*

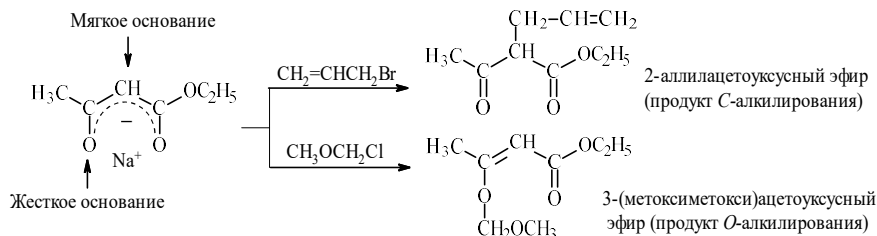


Если в качестве источника нитрит-ионов взять нитрит натрия или калия, то нитросоединения можно получать в любом растворителе, также наряду с нитритами. Эфиры азотистой кислоты легко отделить от реакционной массы перегонкой, так как они кипят значительно ниже соответствующих нитросоединений.

Аналогично нитрит-иону амбидентные свойства проявляет цианид-ион  $\text{CN}^-$ , цианат-ион  $\text{OCN}^-$ .

Другим примером амбидентных нуклеофилов являются ацетоуксусный и другие эфиры  $\beta$ -оксокислот, а также анионы их солей. Вследствие делокализации отрицательного заряда в сопряженной системе такого аниона имеется два нуклеофильных центра:  $\alpha$ -атом углерода и атом кислорода кетонной группы. В конкурирующих реакциях нуклеофильного замещения образуются два вещества – продукт *O*-алкилирования и продукт *C*-алкилирования. На соотношение продуктов алкилирования влияют многие факторы, такие, как строение дикарбонильного соединения, строение углеводородного радикала алкилирующего агента, тип уходящей группы, растворитель и характер катиона, входящего в состав енолята. Выявлены определенные закономерности, позволяющие предсказывать направление алкилирования. Один из подходов к объяснению направления алкилирования  $\beta$ -дикарбонильных соединений состоит в привлечении концепции жестких и мягких кислот и оснований.  $\alpha$ -Атом углерода является мягким основным центром, охотнее реаги-

рует с мягкими кислотами, а атом кислорода кетонной группы – жесткое основание и легче вступает в реакцию с жесткими кислотами:



Аллил-катион является мягкой кислотой, поэтому анион ацетоуксусного эфира всегда атакуется аллилгалогенидами по атому углерода. Алкилирование хлорметиловыми эфирами происходит преимущественно по атому кислорода, поскольку образующиеся из них карбокатионы относятся к жестким кислотам:

Строение уходящего аниона  $\text{X}^-$  в алкилирующем агенте также влияет на строение образующегося продукта алкилирования. Если  $\text{X}^-$  – мягкое основание (иодид, бромид или хлорид), то алкилирование осуществляется по атому углерода, в тех случаях, когда уходящий анион является жестким основанием, как, например, анионы замещенных серных кислот, содержание *O*-алкильного производного существенно увеличивается.

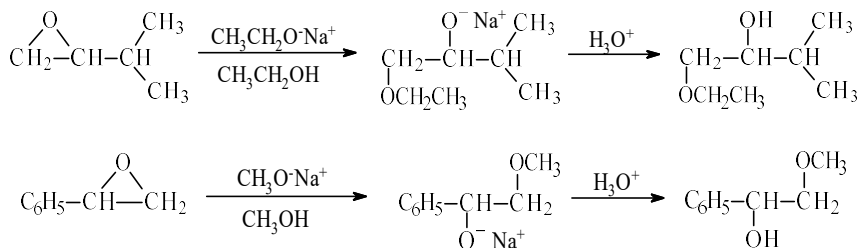
Протонные растворители хорошо сольватируют атом кислорода аниона ацетоуксусного эфира, в то время как атом углерода остается несольватированным, поэтому в среде протонного растворителя алкилирование идет преимущественно по атому углерода. Диполярные апротонные растворители хорошо сольватируют ионы металлов и ослабляют их взаимодействие с атомом кислорода ацетоуксусного эфира, освобождая при этом более жесткий нуклеофильный центр – атом кислорода, по которому и происходит алкилирование. Так, натриевый енолят ацетоуксусного эфира в спиртовом растворе алкилируется бутилхлоридом исключительно по атому углерода, тогда как в ДМФА соотношение продуктов *C*- и *O*-алкилирования составляет 52:48.



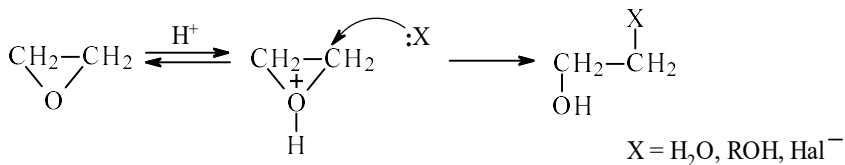
## Амбидентные субстраты

Атака на некоторые субстраты может происходить по двум или более положениям. Такие субстраты можно назвать амбидентными субстратами. Это могут быть соединения, содержащие две или более однотипные уходящие группы, например 1,3-дихлорбутан, а также несимметричные соединения аллильного типа и эпоксиды.

Раскрытие цикла эпоксидов под действием нуклеофильных агентов в нейтральной или основной среде обычно происходит по S<sub>N</sub>2- механизму. При наличии в оксирановом кольце алкильного или арильного заместителя атака нуклеофильного агента направляется преимущественно по незамещенному, пространственно более доступному атому углерода.



Механизм гидролиза и алкоголиза оксиранов может полностью измениться при проведении реакции в кислой среде или в присутствии электрофильного катализатора. В быстрой и обратимой первой стадии происходит протонирование оксирана по атому кислорода с образованием оксониевого катиона. Во второй медленной стадии протонированная форма подвергается нуклеофильной атаке водой, спиртом или галогенид-ионом. Протонирование оксирана ускоряет раскрытие кольца при взаимодействии с нуклеофильными агентами.



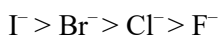


**Влияние растворителя.** Растворитель облегчает поляризацию связи углерод-уходящая группа, стабилизирует переходное состояние и сольватирует уходящий анион. Использование *сильноионизирующего растворителя* способствует протеканию реакции по  $S_N1$ -механизму за счет сольватации и стабилизации как анионов, так и катионов. Молекулы таких растворителей обычно содержат атомы водорода, способные образовывать водородные связи, и одновременно атомы с неподеленными парами электронов (например, вода, спирты, карбоновые кислоты, аммиак).

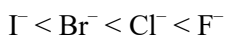
Протеканию реакции по механизму  $S_N2$  способствуют *неполярные и диполярные апротонные растворители*. Сильно ионизирующие растворители, в частности, содержащие гидроксильные группы, будут замедлять такие реакции, поскольку они в большей степени стабилизируют исходные анионы, чем переходный комплекс. Теоретически в данном случае лучше всего было бы использовать растворитель, который был бы неполярным, например гексан. Однако в последнем, как правило, нерастворима соль – источник нуклеофила, то есть растворитель должен обладать еще и достаточной растворяющей силой, как, например, ацетон (полярный апротонный растворитель). В настоящее время широко используют такие растворители для  $S_N2$ -реакции, как N,N-диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), гексаметилфосфотриамид (ГМФТА), т.е. диполярные апротонные растворители с высокой диэлектрической проницаемостью, но не способные к образованию водородных связей.

**Нуклеофильность реагента.** Использование *сильного нуклеофила* способствует  $S_N2$ -реакции. Анионы являются более сильными нуклеофилами, чем нейтральные молекулы. Например, гидроксид- и этоксид-анионы – более сильные нуклеофилы, чем вода и этанол. При сравнении нуклеофильности анионов необходимо учитывать их поляризуемость. Легкополяризуемые ионы обладают высокой нуклеофильностью и в ионизирующих протонных, и в апротонных растворителях. Нуклеофильность слабополяризуемых, но более основных анионов сильно возрастает при переходе от ионизирующих протонных к апротонным растворителям. В апротонных растворителях такие

ионы слабо сольватированы, а в протонных образуют водородные связи с молекулами растворителя и оказываются как бы блокированными (эффект «ионной шубы»). Примером может служить нуклеофильная активность галогенид-ионов. Так, по нуклеофильности в ионизирующих протонных растворителях они располагаются в следующий ряд:



В полярных апротонных растворителях их порядок оказывается обратным:



Нуклеофильность реагента практически не влияет на реакцию  $\text{S}_{\text{N}}1$ , так как образующийся на лимитирующей стадии карбокатион обладает большой электрофильной активностью. Использование *слабого нуклеофила* может направить реакцию по механизму  $\text{S}_{\text{N}}1$ .

Таким образом, протеканию замещения по бимолекулярному механизму ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ) благоприятствуют:

- строение радикала, обеспечивающее беспрепятственный подход нуклеофила к реакционному центру;
- проведение реакции в *неполярном и полярных апротонных растворителях*;
- использование *сильного нуклеофила*.

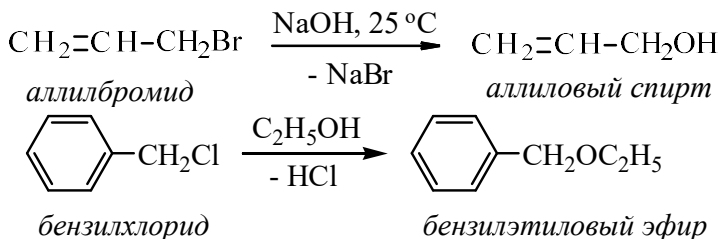
Реализации замещения по мономолекулярному механизму ( $\text{S}_{\text{N}}1$ ) способствуют:

- увеличение степени замещенности реакционного центра алкильными радикалами и другими электронодонорными группами;
- использование *сильноионизирующего растворителя*;
- применение *слабого нуклеофила*.

Реакции нуклеофильного замещения могут конкурировать с реакциями элиминирования (E).

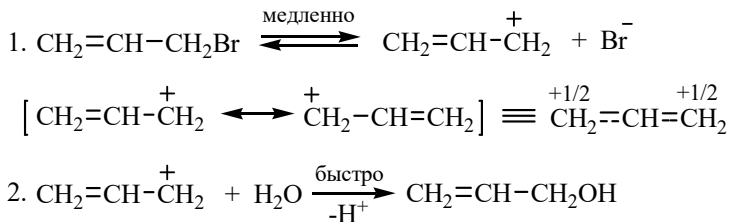
## 2. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АЛЛИЛ- И БЕНЗИЛГАЛОГЕНИДОВ

Аллил- и бензилгалогениды очень легко, по сравнению с галогеналканами, вступают в реакции нуклеофильного замещения. Например, гидролиз аллил- и бензилбромидов осуществляется кипячением с водой, а при использовании водного раствора NaOH (более сильного нуклеофила) реакция происходит уже при комнатной температуре, аналогично бензилхлорид реагирует с этанолом:

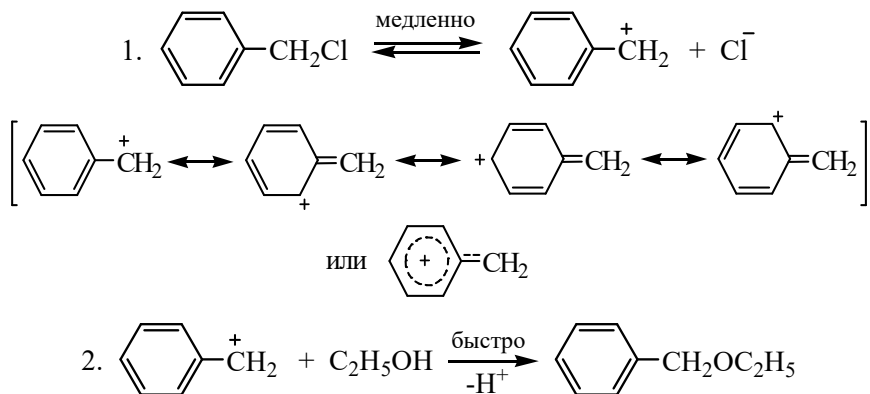


Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что реакции нуклеофильного замещения аллил- и бензилгалогенидов протекают преимущественно по механизму S<sub>N</sub>1.

Значительная реакционная способность аллилгалогенидов в S<sub>N</sub>1-реакциях обусловлена относительной устойчивостью интермедиата – аллильного катиона, который стабилизирован вследствие сопряжения вакантной p-орбитали с соседней π-связью и делокализации заряда в сопряженной системе.



В случае бензилгалогенидов на лимитирующей стадии реакций образуется бензильный карбокатион, стабилизированный вследствие делокализации положительного заряда по сопряженной системе ароматического кольца:



Электронодонорные заместители, которые могут дополнительно стабилизировать интермедиат, повышают реакционную способность бензилгалогенидов.

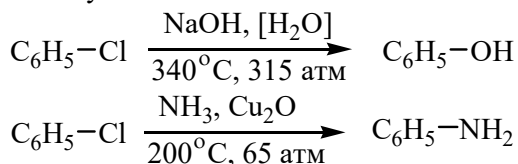
Нуклеофильное замещение в ряду аллил- и бензилгалогенидов может происходить и по механизму  $S_N2$ , если для этого созданы соответствующие условия – высокая концентрация нуклеофила, малополярная слабоионизирующая среда. В этом случае замещение уходящего иона также происходит легче, чем для алкилгалогенидов. Переходное состояние стабилизируется за счет сопряжения с  $\pi$ -электронами аллильной или бензильной системы аналогично тому, как происходит стабилизация карбокатиона.

### 3. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ВИНИЛ- И АРИЛГАЛОГЕНИДОВ

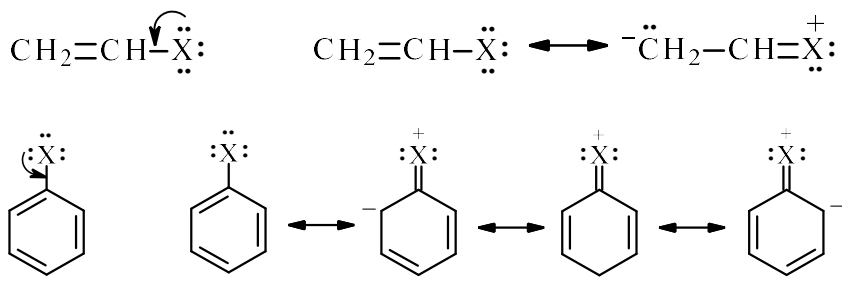
В этих соединениях галоген непосредственно связан с  $sp^2$ -атомом углерода кратной связи или бензольного кольца. Винил- и арилгалогениды обладают более низкой реакционной способностью в реакции нуклеофильного замещения по сравнению с галогеналканами.

Винилгалогениды  $R-CH=CH-X$  при действии обычных нуклеофильных реагентов не удается превратить в соответствующие спирты, простые эфиры, амины, нитрилы. В реакции элиминирования винилхлорид при действии спиртовым раствором  $NaOH$  очень медленно и с низким выходом образует ацетилен.

Реакции нуклеофильного замещения в арилгалогенидах протекают только в жестких условиях:



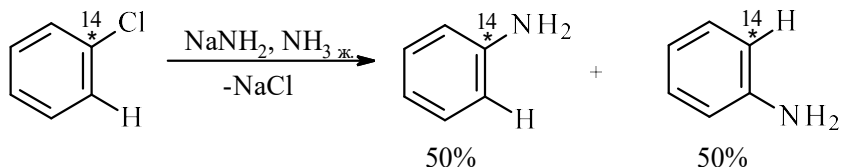
Инертность винил- и арилгалогенидов обусловлена их строением. Неподделенная пара электронов атома галогена вступает в  $p, \pi$ -сопряжение с двойной связью или  $\pi$ -электронной системой кольца (галоген проявляет  $-I$  и  $+M$  эффекты). Делокализацию неподделенной пары электронов атома галогена можно описать набором резонансных структур:



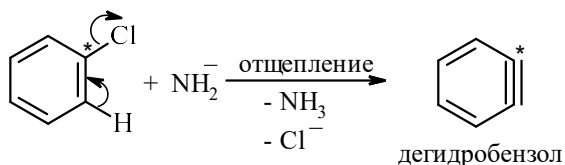
Связь углерод–галоген имеет нецелочисленный порядок, ее кратность больше единицы. Это подтверждается данными по длинам связей и дипольных моментов винил- и арилгалогенидов: связи C–Hal короче, а дипольные моменты этих соединений гораздо меньше, чем в алкилгалогенидах.

Арилгалогениды не взаимодействуют с нуклеофильными реагентами ни по механизму S<sub>N</sub>2, ни по механизму S<sub>N</sub>1. В первом случае ароматическое кольцо затрудняет атаку с тыла и препятствует образованию переходного комплекса. Во втором случае в качестве интермедиата должен образовываться нестабильный фенил-катион, в котором вакантная sp<sup>2</sup>-гибридная орбиталь расположена перпендикулярно p-орбиталям кольца, в связи с чем невозможна делокализация положительного заряда с участием π-системы.

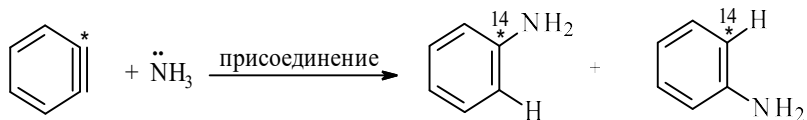
При действии сильных оснований на арилгалогениды, например амида натрия в жидком аммиаке на хлорбензол, происходит замещение галогена на нуклеофил, причем описанная реакция легко происходит при температуре -30°C.



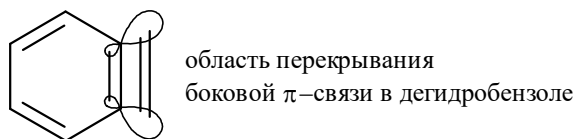
В исследованиях с использованием изотопно-меченого хлорбензола было установлено (Дж. Робертс), что входящая группа не всегда занимает положение, освобождаемое галогеном (наблюдается **кинезамещение**). Предполагают, что реакция протекает через стадию дегидрирования с образованием дегидробензола и последующим присоединением (**механизм отщепления-присоединения, ариновый механизм**)





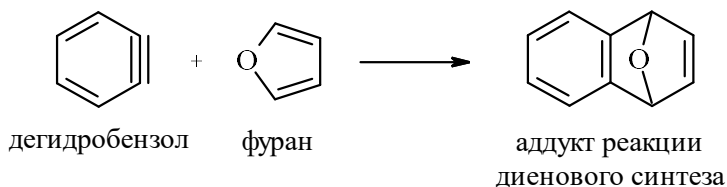


Расщепляющиеся в субстрате  $\sigma$ -связи C-H и C-Cl перпендикулярны ароматической системе  $\pi$ -электронов. После элиминирования H и Cl дополнительная связь в дегидробензоле образуется при боковом перекрывании  $sp^2$ -гибридных орбиталей (переход в  $sp$ -гибридное состояние невозможен по геометрическим соображениям). Она лежит в плоскости  $\sigma$ -связей, перпендикулярных ароматическому секстету. Два электрона локализованы на формальной  $\pi$ -орбитали, которая охватывает только 2 атома углерода. Эта связь примерно вдвое слабее обычной  $\pi$ -связи, т.к.  $sp^2$ -орбитали сильно удалены друг от друга, что существенно уменьшает область их перекрывания.

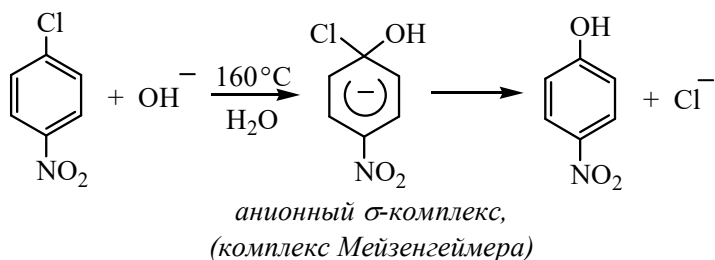


Интермедиат может быть атакован реагентом по любому из двух атомов дополнительной связи. Именно поэтому около половины изотопного  $^{14}\text{C}$ -бензола содержит аминогруппу у соседнего с меченым атомом углерода.

В обычных условиях дегидробензол выделить не удастся. Дегидробензол был получен при низких температурах ( $-265^\circ\text{C}$ ) в инертной атмосфере аргона, был снят его ИК спектр. При обычной температуре его можно «уловить», переводя в более стабильное соединение, например, с использованием диенового синтеза:

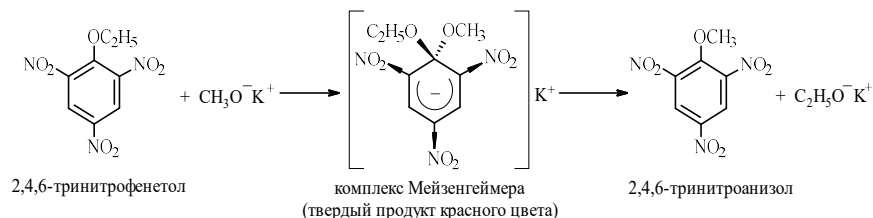


Способность к реакциям нуклеофильного замещения возрастает, если в *орто*- и/или *пара*-положениях к галогену находится сильная электроноакцепторная группа, чаще всего нитрогруппа. Это обусловлено тем, что на атоме углерода, связанном с атомом галогена, увеличивается положительный заряд, и атом углерода легко взаимодействует с нуклеофильными агентами с вытеснением галогена. В этом случае реализуется иной механизм, **механизм присоединения-отщепления ( $S_NAr$ )**:



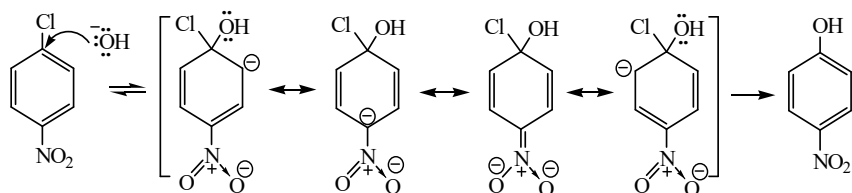
Реакция осуществляется в две стадии, из которых лимитирующей обычно является первая. На первой стадии происходит атака нуклеофилом атома углерода, связанного с галогеном, в результате образуется интермедиат – анионный  $\sigma$ -комплекс, от которого затем отщепляется уходящая группа. Скорость реакции зависит от концентрации субстрата и нуклеофила, поэтому она в какой-то степени напоминает реакции  $S_N2$  у галогеналканов.

В ряде случаев интермедиат может быть выделен, как, например, в следующей реакции:



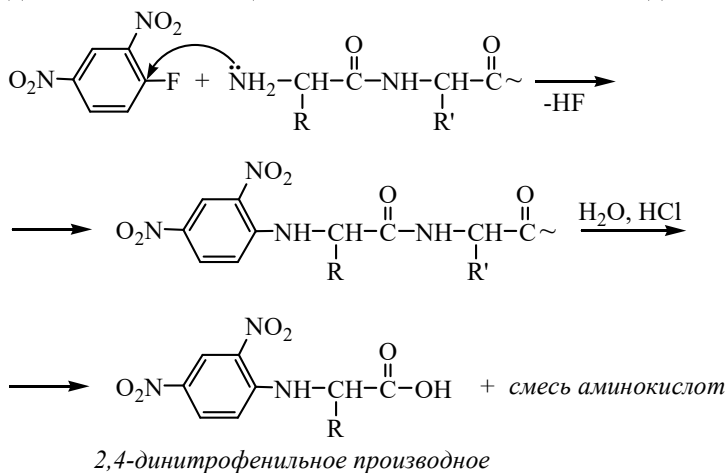
Данный механизм объясняется активирующим влиянием электроноакцепторных заместителей. При образовании комплекса Мейзенгеймера происходит нарушение ароматической системы бензольного

кольца. Акцепторная нитрогруппа, оттягивая электронную плотность, стабилизирует интермедиат и облегчает протекание реакции:



В реакции нуклеофильного замещения алкилгалогенидов лучшими уходящими группами были иодид- и бромид-ионы, а фторид-ион – самой плохой уходящей группой. В механизме  $S_NAr$  чаще наблюдается обратная последовательность – фторпроизводные субстраты реагируют с большей скоростью. Наиболее электроотрицательный атом фтора вызывает наибольший дефицит электронной плотности у связанного с ним атома углерода.

Если в ароматическом кольце находятся две нитрогруппы в положениях 2,4 или три нитрогруппы в положениях 2,4,6, то реакция нуклеофильного замещения проходит значительно легче. Так, например, 2,4-динитрофторбензол (*реактив Сенгера*) взаимодействует с пептидами и белками уже при комнатной температуре. Эта реакция используется для анализа N-концевых аминокислот в полипептидах:



#### 4. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ У АТОМА УГЛЕРОДА АЦИЛЬНОЙ ГРУППЫ

Замещение у карбонильной группы чаще всего идет по механизму, имеющему второй порядок, такой механизм еще называют тетраэдрическим механизмом. Этот механизм отличается от описанного выше механизма  $S_N2$ . В тетраэдрическом механизме сначала происходит атака нуклеофила на атом углерода ацильной группы, в результате образуется интермедиат, одновременно содержащий нуклеофил и уходящую группу, которая отщепляется на следующей стадии. Такая последовательность превращений не возможна для насыщенного атома углерода, но реализуется на ненасыщенном, поскольку такой центральный атом может отдать пару электронов кислороду и таким образом сохранить вокруг себя октет электронов.

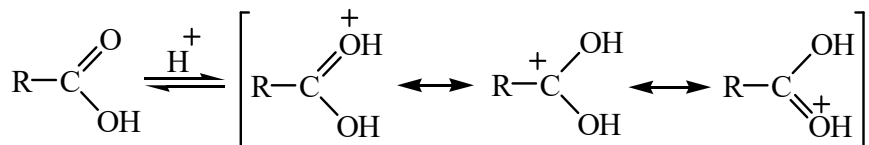
Механизм **нуклеофильного ацильного замещения**,  $A_{Ac}2$  (бимолекулярное ацильное расщепление, катализируемое кислотой) можно представить на примере реакции этерификации карбоновых кислот. В присутствии сильной кислоты (например, серной) карбоновые кислоты дают со спиртами сложные эфиры:



В результате реакции образуется равновесная смесь. Чтобы сместить равновесие в сторону образования продукта, используют большой избыток спирта или удаляют один из продуктов из сферы реакции по мере его образования.

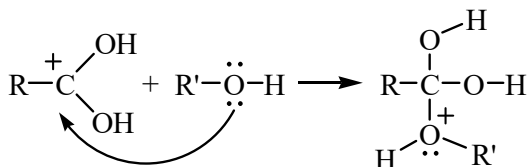
В процессе можно выделить несколько стадий:

Стадия 1. Атака молекулы карбоновой кислоты протоном:

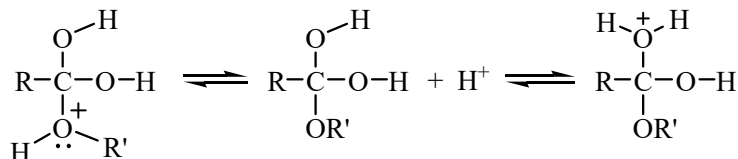


В результате протонирования карбонильного атома кислорода происходит понижение электронной плотности на атоме углерода, что облегчает атаку нуклеофилом.

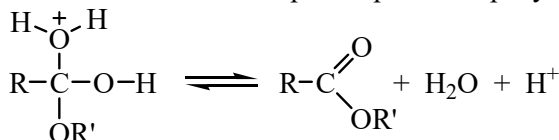
Стадия 2. Нуклеофильная атака молекулой спирта карбонильного атома углерода:



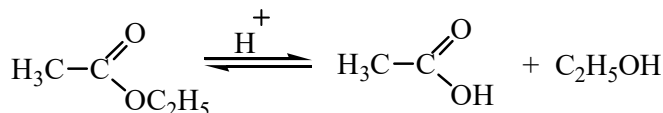
Стадия 3. Изомеризация образовавшегося аддукта:



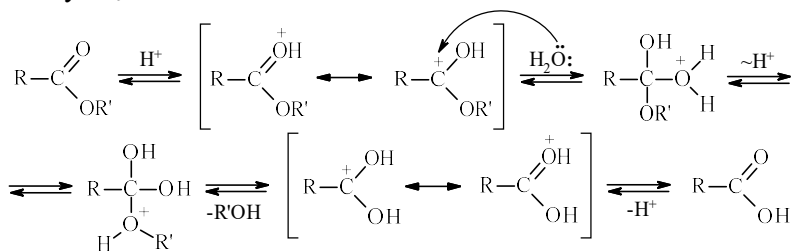
Стадия 4. Отщепление воды и депротонирование продукта реакции:



Образование сложных эфиров – обратимая реакция. Гидролиз протекает как реакция, обратная реакции этерификации.

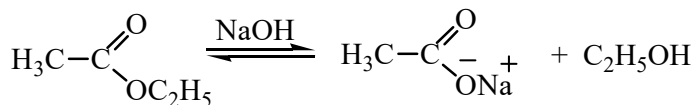


Кислотно-катализируемый гидролиз в соответствии с принципом микроскопической обратимости протекает по тому же самому механизму  $A_{Ac}2$ :

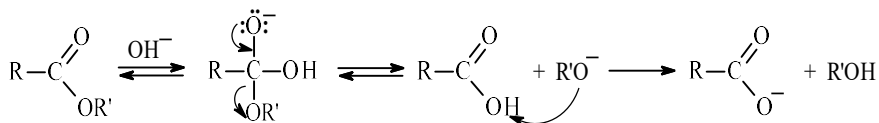


Нуклеофилом в этой реакции является вода. Смещение равновесия в сторону образования спирта и кислоты обеспечивается добавлением избытка воды.

Щелочной гидролиз необратим, в процессе реакции на моль эфира расходуется моль щелочи, т.е. щелочь в этой реакции выступает в качестве расходуемого реагента, а не катализатора:



Гидролиз сложных эфиров в щелочной среде протекает по бимолекулярному ацильному механизму  $B_{Ac}2$  (бимолекулярное ацильное расщепление, катализируемое основанием) также через стадию образования тетраэдрического интермедиата. Необратимость щелочного гидролиза обеспечивается практически необратимым кислотно-основным взаимодействием карбоновой кислоты и алкоксид-иона. Образовавшийся анион карбоновой кислоты сам является довольно сильным нуклеофилом и потому не подвергается нуклеофильной атаке.



Аналогично происходит и образование, и гидролиз амидов карбоновых кислот.

В некоторых случаях этерификация может идти и по другому пути. Если с карбоксильной группой связан объемный углеводородный радикал, то карбоксильная группа экранирована для атаки нуклеофила, и в этом случае реализуется **механизм отщепления-присоединения** ( $A_{Ac}1$ , мономолекулярное ацильное расщепление, катализируемое кислотой)

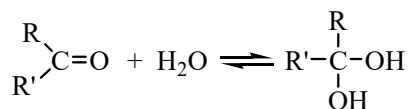


## 5. РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПО КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЕ

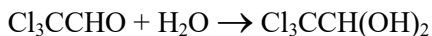
Атака нуклеофила на карбонильную группу может приводить либо к замещению, либо к присоединению, так как первая стадия реакции в обоих случаях одинакова. Главный фактор, который определяет тип продукта, – это природа уходящей группы, связанной с карбонильным атомом углерода. Если это водород, алкил или арил – очень плохие уходящие группы, преимущественно происходит реакция присоединения по связи C=O, альдегиды и кетоны почти никогда не вступают в реакции замещения.

### 5.1. Реакции с O-нуклеофилами

**Присоединение воды.** Вода присоединяется к альдегидам и кетонам, образуя неустойчивые *гем*-диолы:



Реакция обратима, *гем*-диолы легко образуются и снова распадаются с отщеплением воды, выделить их удается очень редко. Устойчивость *гем*-диолов существенно повышается при наличии электроноакцепторных заместителей, связанных с карбонильным атомом углерода. Например, трихлорацетальдегид (*хлораль*) легко присоединяет воду с образованием устойчивого продукта:

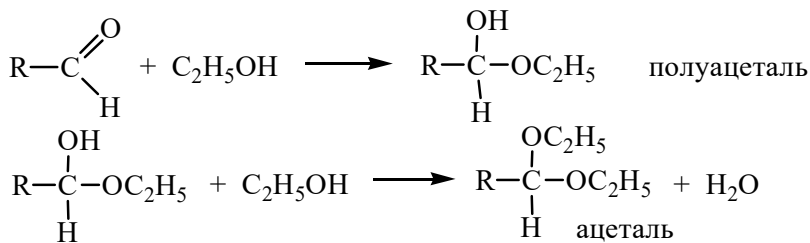


Образующийся *хлоральгидрат* – кристаллическое вещество с т. пл. 57°C. Устойчивость этого соединения связана с наличием электроноакцепторной трихлорметильной группы. Хлораль применяется в медицине как успокаивающее и снотворное средство.

Другие альдегиды и кетоны также существуют в водных растворах в гидратированной форме с различным содержанием *гем*-диола.

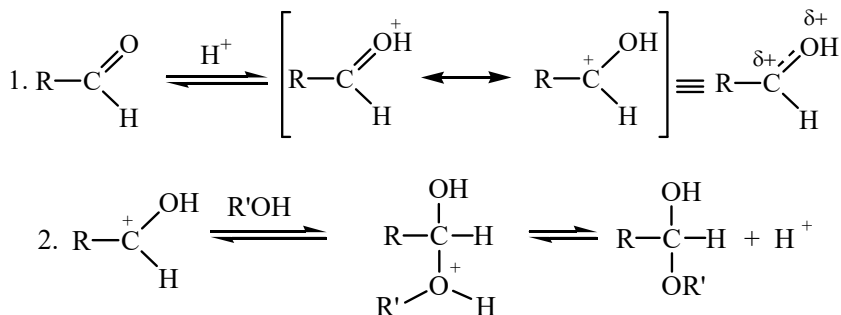
**Присоединение спиртов.** Спирты, как и вода, реагируют с альдегидами и кетонами:





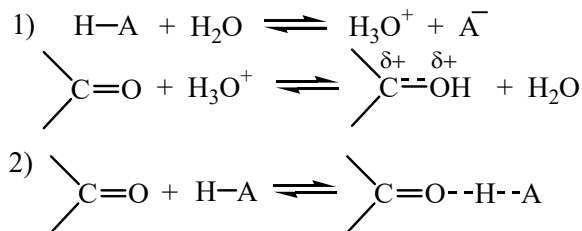
При этом образуются соединения, содержащие один алкоксильный остаток – OR' (полуацетали, полукетали) или два – ацетали, кетали. Образование полуацеталей катализируется и кислотами, и основаниями.

*Кислотный катализ:*



На первой стадии происходит протонирование атома кислорода карбонильной группы, на второй, лимитирующей, стадии образовавшийся карбокатион присоединяет молекулу спирта, реакция завершается депротонированием аддукта.

Активация карбонильной группы в реакциях присоединения воды и спиртов может происходить двумя способами:



Первый путь – *специфический кислотный катализ*, когда реакция ускоряется  $H^+$ . В этом случае скорость реакции изменяется с изменением рН среды (образование оксониевого катиона) и не зависит от природы кислоты.

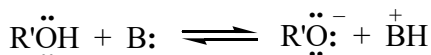
Во втором случае реакция катализируется не протонами (т.е. диссоциированной кислотой), а недиссоциированной кислотой в целом. В этом случае говорят об *общем кислотном катализе*. Положительный заряд на карбонильном атоме углерода увеличивается за счет образования водородной связи. Протон в этом случае переносится на карбонильный атом кислорода только при атаке нуклеофила. В этом случае природа кислоты оказывает существенное влияние: чем сильнее кислота, тем выше скорость реакции.

Необходимость активирования карбонильной группы кислотным катализатором будет тем больше, чем менее нуклеофильно основание.

По этой причине сильноосновные азотистые соединения (аммиак, амины, гидросиламин, гидразин и др.) легко реагируют с альдегидами и кетонами в нейтральной или даже слабощелочной среде, в то время как спирты, менее нуклеофильные, часто требуют добавления кислот, так же как и очень слабые азотистые основания, например 2,4 – динитрофенилгидразин.

*Основной катализ:*

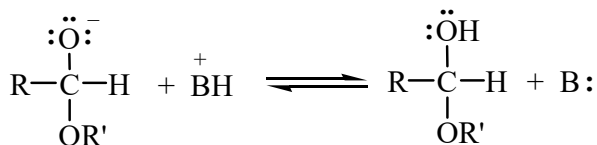
1 стадия – образование алкоксид-иона:



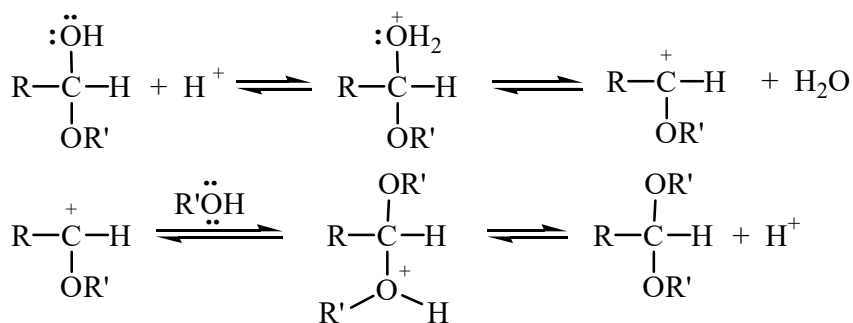
2 стадия (лимитирующая) – присоединение нуклеофильного реагента:



3 стадия – присоединение протона к образующемуся на второй стадии алкоксид-иону:



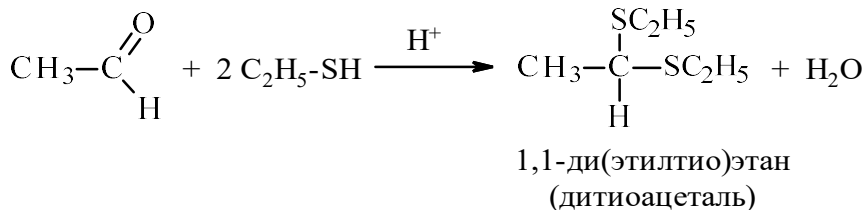
Реакция образования ацеталей (кеталей) катализируется только кислотами. В качестве исходного соединения может быть использован альдегид или полуацеталь:



Реакции присоединения спиртов с образованием ацеталей и кеталей являются обратимыми. Они относятся к кислотно-катализируемым реакциям. Ацетали устойчивы к действию оснований, вследствие экранирования электрофильного центра и отсутствия хорошей уходящей группы.

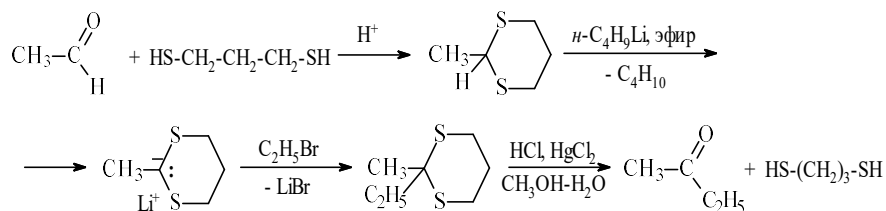
## 5.2. Реакции с S-нуклеофилами

**Реакция с тиолами.** Альдегиды и кетоны взаимодействуют с тиолами в кислой среде, образуя дитиоацетали:

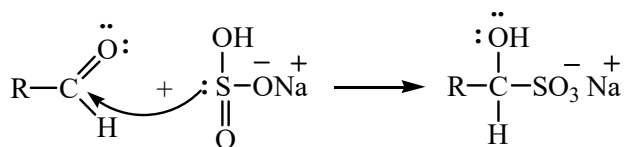


Дитиоацетали устойчивы к действию оснований и довольно трудно гидролизуются в кислой среде. Для их расщепления используют соединения ртути и кадмия. Образование дитиоацеталей используют для защиты карбонильной группы.

**Алкилирование дитиоацеталей.** Дитиоацетали обладают СН-кислотными свойствами, поэтому при действии сильных оснований, например литийорганических соединений, они отщепляют протон, образуя карбанион, отрицательный заряд которого делокализуется при участии *3d*-орбиталей атома серы. В результате происходит обращение полярности реакционного центра: карбонильный атом углерода (электрофильный центр) превращается в карбанион, обладающий нуклеофильными свойствами. Далее карбанион алкилируется галогеналканом, и после расщепления замещенного тиацетала образуется новое карбонильное соединение:



**Присоединение гидросульфита натрия.** Альдегиды и кетоны взаимодействуют с гидросульфитом натрия, образуя кристаллические хорошо растворимые в воде соли  $\alpha$ -гидроксиалкансульфоновых кислот:

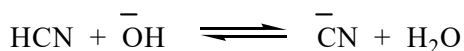


Этот метод используют для очистки альдегидов и кетонов. Для выделения их из гидросульфитных производных используют разбавленные кислоты и основания.

### 5.3. Реакции с С-нуклеофилами

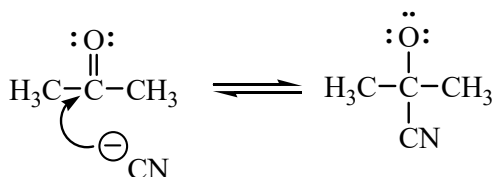
**Присоединение синильной кислоты.** Синильная кислота присоединяется к карбонильным соединениям с образованием *гем-цианоксидов (циангидринов)*. Реакция катализируется только основаниями, которые позволяют получить активный нуклеофил  $\text{CN}^-$  из слабой кислоты  $\text{HCN}$ . Циангидрины встречаются в природе – например, содержатся в косточках сливы, вишни, персика и в миндале. Циангидрины приводят к тяжелому отравлению в результате освобождения синильной кислоты внутри организма.

Стадия 1 – образование цианид-иона:

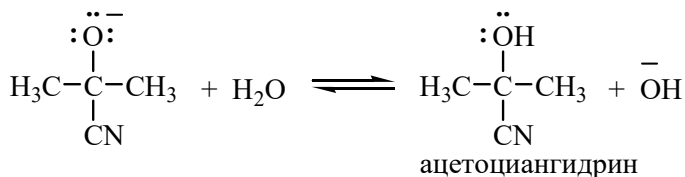


В качестве оснований в этой реакции используют  $\text{NaOH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , третичные амины, но чаще всего реакцию проводят с использованием водного раствора цианида натрия или калия.

Стадия 2 – медленное присоединение цианид-иона к карбонильной группе:



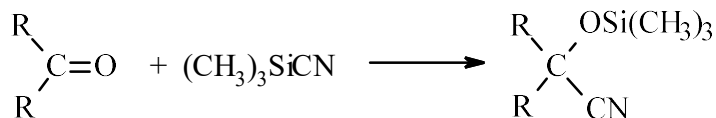
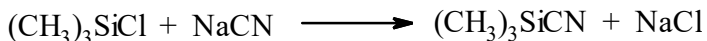
Стадия 3 – быстрое присоединение протона к алкоксид-иону:



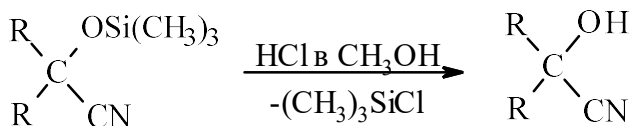
Реакция обратима на всех стадиях, так как в щелочной среде образовавшийся циангидрин расщепляется. Выход продукта реакции зависит от пространственного строения карбонильного соединения:

альдегиды образуют циангидрины легко (80-90%), метилкетоны, за исключением ацетона, более трудно.

Реакция получения циангидринов становится необратимой, если вместо цианида щелочного металла использовать триметилцианосилан или смесь цианида натрия с триметилхлорсиланом:



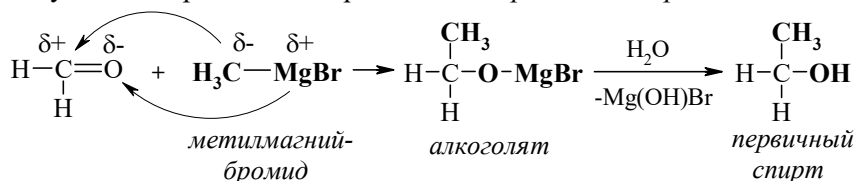
В этом случае соответствующие производные образуются из любых альдегидов и кетонов. Необратимость реакции, по-видимому, связана с устойчивостью связи кислород – кремний в условиях реакции. Полученное производное легко переходит в соответствующий циангидрин под действием метанола, насыщенного хлороводородом:



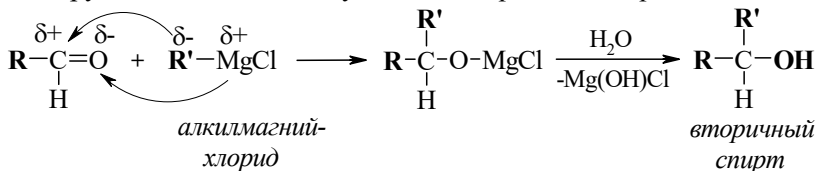
### Взаимодействие с металлоорганическими соединениями

Взаимодействие альдегидов и кетонов с реактивами Гриньяра является одним из универсальных способов синтеза спиртов. Связь C-Mg сильно полярна, ее электроны смещены к более электроотрицательному атому углерода (электроотрицательность магния 1,2). Поэтому при разрыве связи R-Mg образуется карбанион R<sup>-</sup> (нуклеофил).

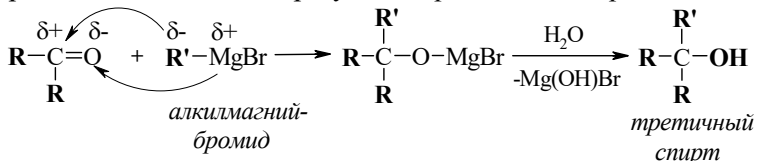
Присоединение алкилмагнийгалогенидов R-MgHal к формальдегиду H<sub>2</sub>C=O приводит к образованию *первичных спиртов*:



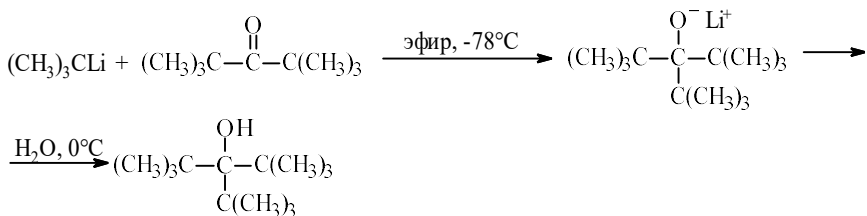
Из других альдегидов получают *вторичные спирты*:



В реакции с кетонами образуются *третичные спирты*:



Аналогично магниорганическим происходит присоединение литийорганических соединений:

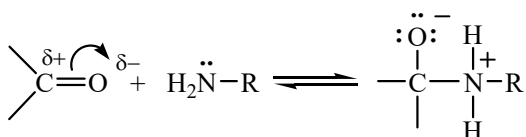


Литийорганические соединения более реакционноспособны, чем реактивы Гриньяра, поэтому их применяют в реакциях с малоактивными карбонильными соединениями.

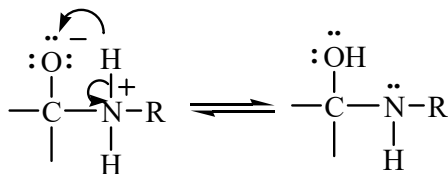
#### 5.4. Реакции с N-нуклеофилами (реакции присоединения–отщепления)

Большинство реакций присоединения–отщепления сводится к взаимодействию карбонильной группы с N-нуклеофилами. К N-нуклеофилам относят аммиак и его производные: R-NH<sub>2</sub>, где R = H, Alk, Ar, OH, NH<sub>2</sub>, NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, NHCONH<sub>2</sub>, NHCSNH<sub>2</sub>

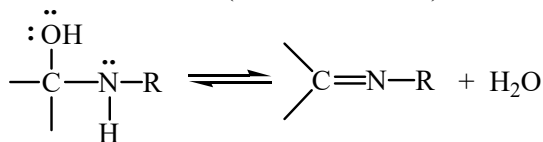
Стадия 1 – медленное присоединение N-нуклеофила по карбонильной группе:



Стадия 2 – быстрый перенос протона с атома азота на атом кислорода:

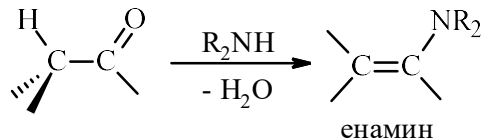


Стадия 3 – отщепление воды (1,2-отщепление):

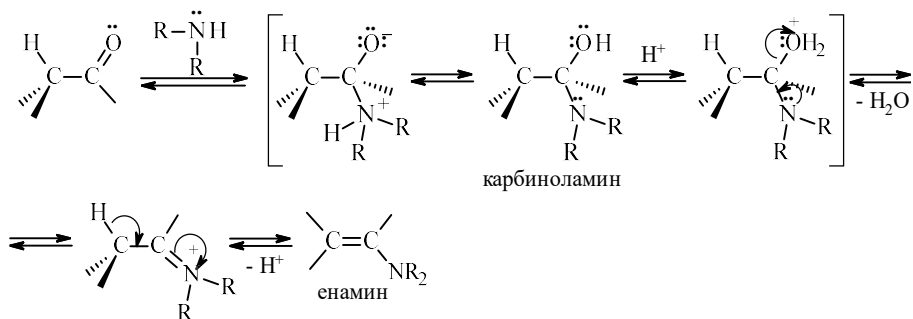


Продукт этой реакции называется *имином* или *основанием Шиффа*. Имины типа  $>C=NH$  называются *незамещенными имином*, имины типа  $>C=NR$  – *замещенными имином*.

Вторичные амины при взаимодействии с карбонильными соединениями образуют *енамины*:

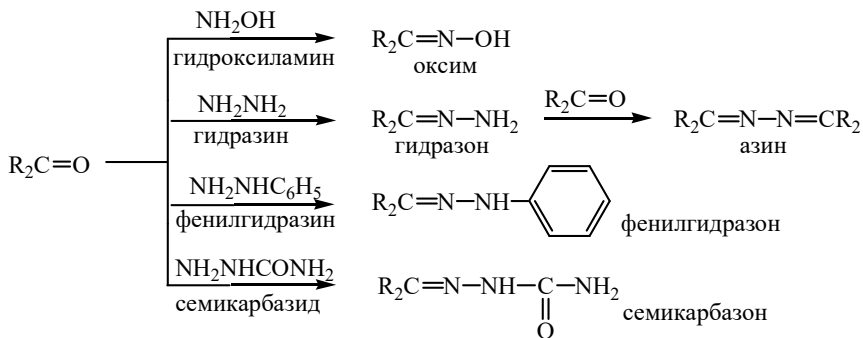


Механизм образования *енаминов* аналогичен рассмотренному выше, единственное различие состоит в том, что иминиевая соль не может стабилизироваться отщеплением протона от атома азота. Вместо этого протон отщепляется от соседнего атома углерода:





Многие другие производные аммиака также дают с альдегидами и кетонами аналогичные продукты конденсации. К таким производным относятся *гидроксиламин* ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ), *гидразин* ( $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ ), *фенилгидразин* ( $\text{NH}_2\text{-NHC}_6\text{H}_5$ ) и *семикарбазид* ( $\text{NH}_2\text{-NHC(O)NH}_2$ ). Продукты их конденсации с карбонильными соединениями называются соответственно *оксимами*, *гидразонами*, *фенилгидразонами* и *семикарбазонами*:

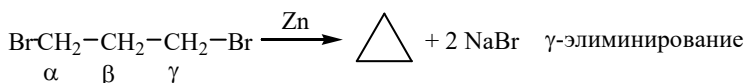
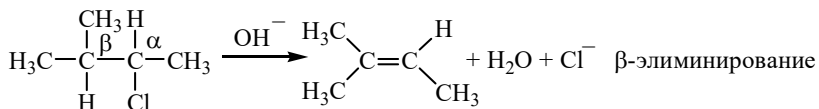
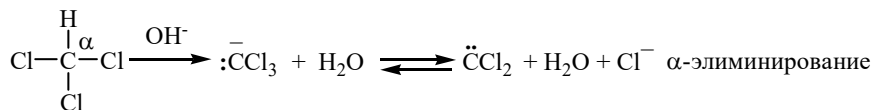


Конденсацию карбонильных соединений с этими реагентами часто проводят в присутствии электрофильного катализатора, чаще всего – протонных кислот. Реакции с сильными нуклеофилами протекают без катализатора, слабые нуклеофилы реагируют только в присутствии катализатора.

Соединения, образующиеся в результате взаимодействия карбонильных соединений с гидроксиламином, гидразином, фенилгидразином, 4-нитрофенилгидразином, 2,4-динитрофенилгидразином, семикарбазидом и тиосемикарбазидом рассматривают как производные иминов. Большинство из них представляют собой кристаллические вещества, обладающие четкой температурой плавления. Эти производные используются для идентификации альдегидов и кетонов и находят широкое применение в органическом синтезе.

## 6. РЕАКЦИИ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ

Элиминирование (отщепление) может классифицироваться как  $\alpha$ -,  $\beta$ - или  $\gamma$ -элиминирование.



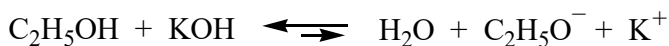
Наиболее распространенным типом реакций отщепления является  $\beta$ -элиминирование.

Если в исходном субстрате имеется альтернативная возможность отщепления протонов от  $\beta$ - и  $\beta'$ -атомов углерода, то может образоваться смесь алкенов. Для предсказания преобладающего продукта реакции дегидрогалогенирования используют **правило Зайцева**:

- В реакциях дегидрогалогенирования атом водорода отщепляется преимущественно от соседнего наименее гидрогенизированного атома углерода.

В результате образуются наиболее замещенные (термодинамически более стабильные) алкены. Это правило соблюдается независимо от механизма реакции.

Для проведения реакции элиминирования используют сильные основания, например этоксид-ионы  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ , которые образуются в спиртовом растворе щелочи:

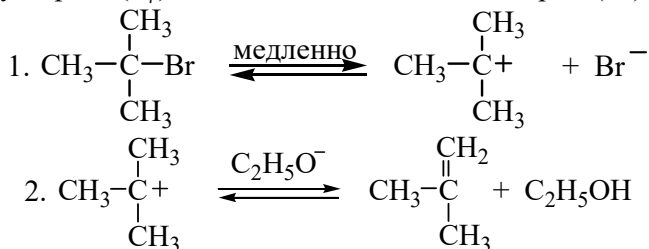


При использовании водного раствора KOH, содержащего ионы  $\text{OH}^-$  (более слабое основание), преимущественно идет реакция замещения, а не отщепления.

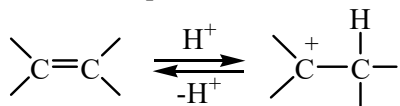
$\beta$ -Элиминирование может протекать по моно- или бимолекулярному механизму (E1 или E2).

**Мономолекулярное элиминирование (E1)** реализуется для третичных и вторичных галогеналканов с объемными заместителями у реакционного центра, часто конкурирует с  $S_N1$ -реакциями и подчиняется тем же закономерностям.

Механизм элиминирования E1 включает две стадии: отщепление уходящей группы с образованием карбокатиона и отщепление протона от атома углерода ( $C_\beta$ ), соседнего с катионным центром ( $C_\alpha$ ):

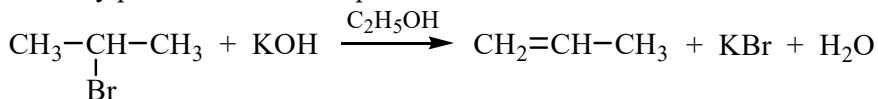


E1-реакция обратима. Образующийся на второй стадии алкен способен снова превращаться в карбокатион:

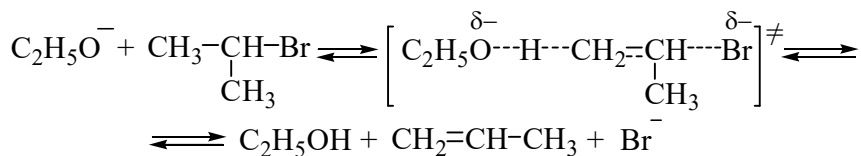


По этой причине в реакционной смеси накапливается более устойчивый и потому медленнее протонирующийся алкен с наибольшим числом алкильных групп при двойной связи, то есть соблюдается правило Зайцева.

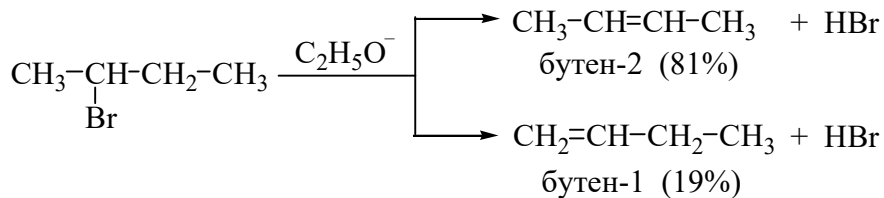
**Бимолекулярное элиминирование (E2)** характерно для первичных и вторичных галогеналканов с небольшими по объему заместителями у реакционного центра.



Реакция E2 часто конкурирует с  $S_N2$  и представляет собой одностадийный согласованный процесс  $\beta$ -элиминирования, протекающий через переходное состояние, в котором разрыв связей  $C_\alpha$ -X и  $C_\beta$ -H и образование  $\pi$ -связи происходят одновременно.



Реакция E2 подчиняется правилу Зайцева: протон отщепляется преимущественно от наименее гидрогенизированного C<sub>β</sub>-атома:



Это объясняется тем, что E2-реакция – эндотермический процесс, и переходное состояние по энергии, и, следовательно, по структуре близко к продукту реакции (постулат Хэммонда), причем к такому, который обладает наименьшей внутренней энергией, то есть к наиболее замещенному алкену.

## ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 1. ОПТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Дайте определение понятия оптической активности вещества. Что является мерой оптической активности? Как она определяется экспериментально?

2. Является ли наличие асимметрического атома углерода достаточным условием оптической изомерии? Дайте определение понятиям: хиральная молекула, хиральный центр, асимметрический атом углерода, энантиомеры, рацемические модификации.

3. Каковы необходимые и достаточные условия для существования энантиомеров и проявления веществами оптической активности?

4. Какие физические свойства являются одинаковыми, а какие различными у энантиомеров:

- |                           |  |
|---------------------------|--|
| а) температура кипения;   | д) знак удельного вращения;                |
| б) температура плавления; | е) абсолютная величина удельного вращения. |
| в) удельный вес;          |  |
| г) растворимость;         |  |

Отличается ли рацемическая модификация от отдельных энантиомеров по физическим свойствам? По химическим свойствам?

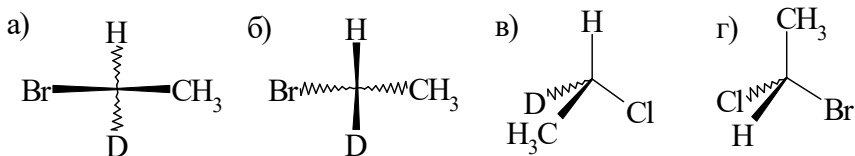
5. Дайте определение понятиям: структурные изомеры, стереоизомеры, конформационные (поворотные) изомеры, геометрические изомеры, оптические изомеры. Сравните физические и химические свойства изомеров:

- |   |  |
|---|--|
| а) бутан и изобутан;                      | г) право- и левовращающий                          |
| б) бутadiен-1,3 и бутин-2;                | 2-бромбутаны;                                      |
| в) <i>цис</i> - и <i>транс</i> -бутены-2; | д) <i>s-цис</i> - и <i>s-транс</i> -бутадиены-1,3. |

6. На примере 1-бром-1-фторэтана проиллюстрируйте понятия конформации и конфигурации.

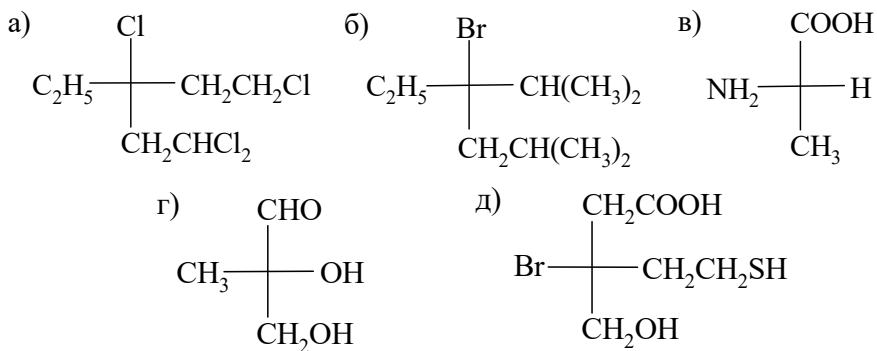
7. Сформулируйте правила составления проекционных формул Фишера и правила обращения с ними на бумаге.

8. Нарисуйте фишеровские проекции следующих соединений:

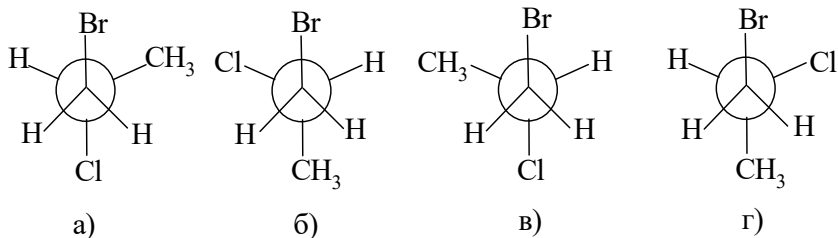


9. Раскройте понятия: относительная конфигурация и абсолютная конфигурация. Назовите левовращающий и правовращающий глицериновый альдегиды по *R,S*-номенклатуре.

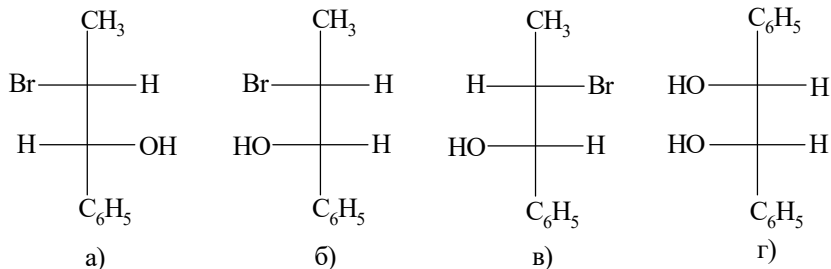
10. Определите абсолютные конфигурации следующих соединений:



11. С помощью проекций Ньюмена показано несколько конформаций 1-бром-2-хлорпропанов. Определите, одинаковы ли они по конфигурации асимметрического атома углерода:

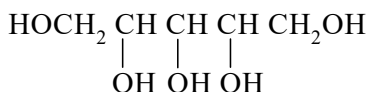


12. Среди приведенных ниже соединений найдите энантимеры, диастереомеры и *мезо*-форму:



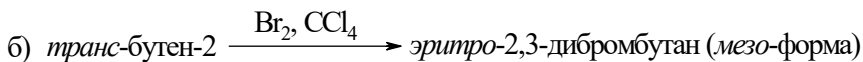
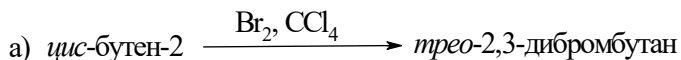
Определите абсолютную конфигурацию (*R*- или *S*-) каждого асимметрического атома. Отнесите стереоизомеры к *эритро*- или *трео*-формам.

13. Сколько оптических активных изомеров, рацематов или *мезо*-форм имеет соединение:

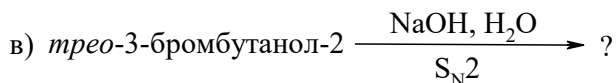
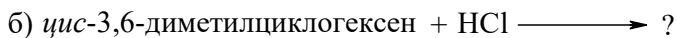
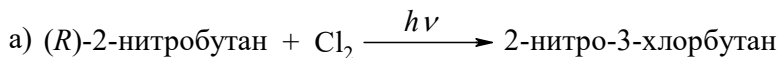


14. Какими методами можно разделить рацемическую модификацию на энантимеры? Изложите сущность химического метода. Поясните его на примере расщепления рацемической молочной кислоты  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ .

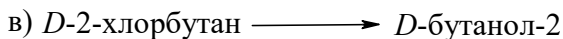
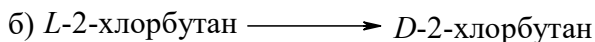
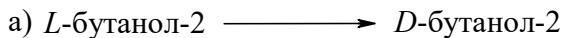
15. Опираясь на механизм реакции электрофильного присоединения, объясните следующие результаты:



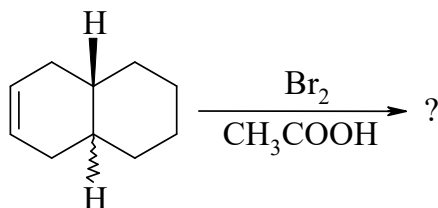
16. Каков стереохимический результат реакции:



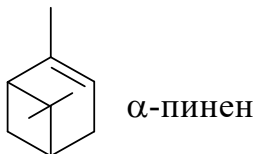
17. Осуществите следующие превращения:



18. Укажите структуру и конфигурацию продукта реакции:



19. Известно, что для соединений, молекулы которых содержат  $n$  хиральных центров, число оптических изомеров ( $N$ ) определяется как  $N = 2^n$ . Тем не менее для  $\alpha$ -пинена известны лишь два оптических изомера. По какой причине для  $\alpha$ -пинена общее правило не выполняется?



Для каких других типов структур известно (или можно ожидать) меньшее число стереоизомеров?

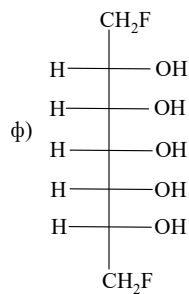
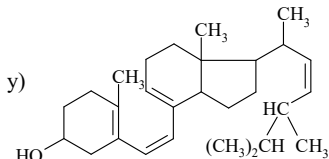
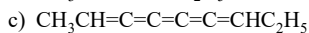
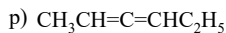
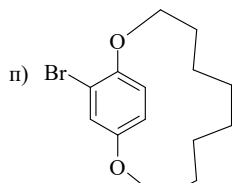
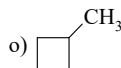
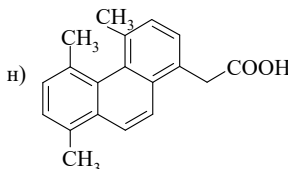
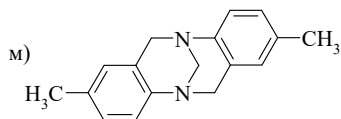
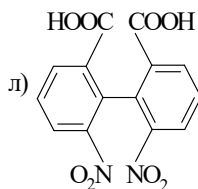
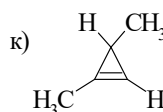
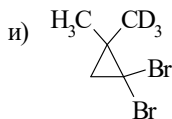
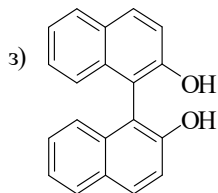
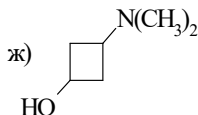
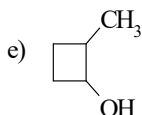
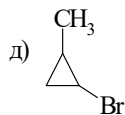
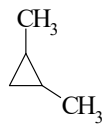
20. Антибиотик микомицин проявляет высокую оптическую активность:  $[\alpha]_D = -130^\circ$ . Какие особенности строения этого вещества определяют его оптическую активность?





21. Сколько стереоизомеров могут иметь перечисленные ниже соединения? Какие типы изомерии встречаются здесь? Назовите все соединения.

- а)  $\text{CH}_3\text{CDCHBr}$  б)  $\text{CH}_3\text{CH(D)Cl}$  в)  $\text{CH}_3\text{CH(D)CH}_2\text{NO}_2$  г)



22. Какие соединения могут существовать в оптически активной форме:

- а) 2,2-дифторпропан; б) 1-дейтеропропанол-1;  
 в) 1,2-дихлорпропан; г) 3,3-диметил-4-этилгептан;  
 д) изопропилциклопентан; е) 2,5-диметилгептан.

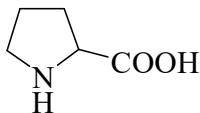
23. Из ацетилен и других необходимых реагентов получите *цис*- и *транс*-гексены-3. Какой стереохимический результат взаимодействия этих соединений:

а) с водным раствором  $\text{KMnO}_4$  при комнатной температуре;

б) с 50%-ным водным раствором пероксида водорода в муравьиной кислоте?

24. Можно ли только с помощью метода поляриметрии идентифицировать изомеры в следующих парах: (*R*)- и (*S*)-глицериновые альдегиды; (*R*)- и (*S*)-молочные кислоты; (*S*)-аланин и  $\beta$ -аланин; (+)- и (-)-валины; (*R*)- и (*S*)-бутанолы-2?

25. Приведите стереохимическую формулу (*S*)-пролина:



26. Определите, в виде каких оптически активных изомеров существует моносахарид 2,3,4-тригидроксибутаналь, и назовите его *эритро*-изомеры по *R,S*-системе.

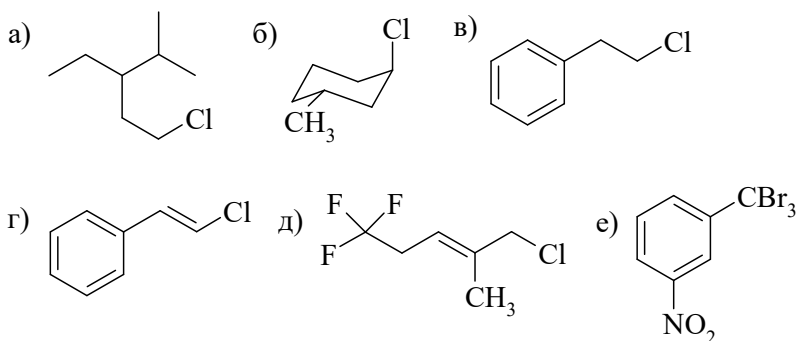
27. Предскажите основной продукт, образующийся при бромировании 4-*трет*-бутилциклогексена-1.

## 2. ГОМОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

### 2.1. Галогеноуглеводороды

1. Приведите структурные формулы всех изомерных соединений состава  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$ . Назовите их по международной номенклатуре. Отметьте первичные, вторичные и третичные хлоралканы. В каких изомерах имеется хиральный центр? Нарисуйте для этих соединений формулы энантимеров, обозначьте их конфигурацию по *R,S*-системе.

2. Назовите следующие соединения:



3. Представьте проекциями Ньюмена 1,2-дибромэтан в *анти*- и *скошенных* конформациях.

4. Укажите, какое соединение – *м*- или *п*-хлорнитробензол имеет больший дипольный момент.

5. Расположите в порядке возрастания дипольного момента следующие соединения: хлористый этил, бромистый этил, иодистый этил. Ответ обоснуйте.

6. Какое соединение и почему имеет более высокую температуру кипения: 1-бромбутен-1 или 1-бромбутен-2?

7. Объясните, почему алкилхлориды и алкилбромиды обладают более высоким дипольным моментом (2,02-2,15 D), чем арилхлориды и арилбромиды ( $\approx 1,7$  D).

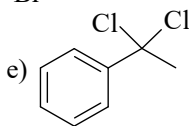
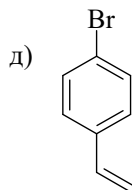
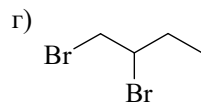
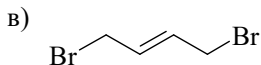
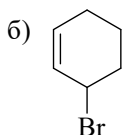
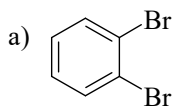
8. Объясните, почему при взаимодействии этилового спирта с концентрированной соляной кислотой получается хлористый этил, а при взаимодействии с иодистым водородом – этан. Воспользуйтесь значениями энергий диссоциации связей:

Связь	Энергия, кДж/моль
H-I	297
H-Cl	427
I-I	151
Cl-Cl	243
C-I	213
C-H	415
C-Cl	326

9. Получите бромистый изопропил из следующих соединений:

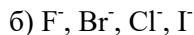
- а) пропилена;
- б) пропана;
- в) метилацетилена;
- г) пропилового спирта;
- д) изопропилового спирта.

10. Используя в качестве одного из исходных веществ ацетилен, получите:

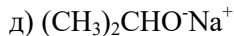
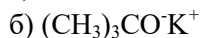


11. Охарактеризуйте полярность и поляризуемость связи С-Н, С-Сl, С-Br, С-І. Почему R-І обладают наибольшей реакционной способностью в реакциях нуклеофильного замещения?

12. Дайте определения понятиям основности и нуклеофильности. Расположите следующие анионы в каждом ряду по возрастанию их нуклеофильности (по отношению к бромистому метилу в воде):



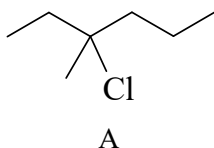
13. Расположите следующие соединения в порядке возрастания их активности в качестве дегидрогалогенирующих агентов:



Дайте объяснения.

14. На примере щелочного гидролиза бромистого метила изложите сущность  $S_N2$ -механизма. Какова геометрия переходного состояния? Приведите энергетическую диаграмму реакции. Укажите условия, способствующие  $S_N2$ -реакциям.

15. На примере гидролиза оптически активного галогенпроизводного А разберите  $S_N1$ -механизм и стереохимию реакции. Объясните термины «обращение конфигурации», «сохранение конфигурации», «рацемизация». Перечислите факторы, способствующие  $S_N1$ -реакциям.



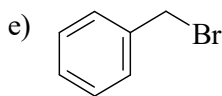
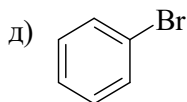
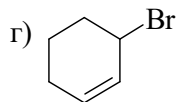
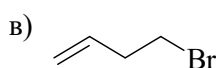
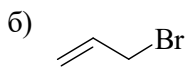
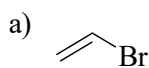
16. Объясните, почему:

а) в условиях, благоприятствующих протеканию реакции по  $S_N2$ -механизму, неопентилхлорид устойчив к действию нуклеофильных агентов;

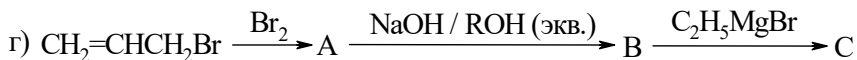
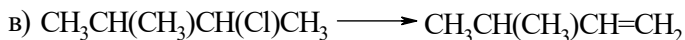
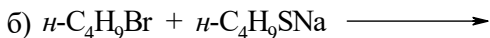
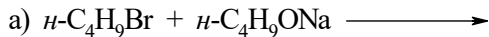
б) 1-хлорбутен-2 даёт смесь изомерных нитрилов при реакции со спиртовым раствором цианида калия;

в) алкилгалогениды легче подвергаются элиминированию под действием этилата натрия, чем этилмеркаптида натрия, в то время как реакция замещения галогена легче осуществляется при действии последнего.

17. Укажите, какие из следующих соединений обладают пониженной, а какие повышенной склонностью к  $S_N$ -реакциям, почему:



18. Осуществите превращения:



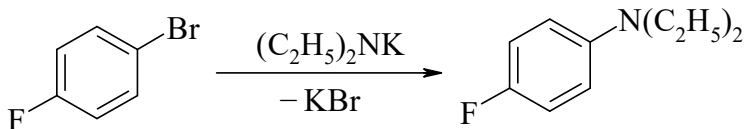
Объясните, почему скорости реакций а) и б) (в этиловом спирте при 25 °С) относятся как 1:1800 соответственно.

19. Предложите наиболее целесообразный путь синтеза 3-бром-2-хлорпропена из пропилена.

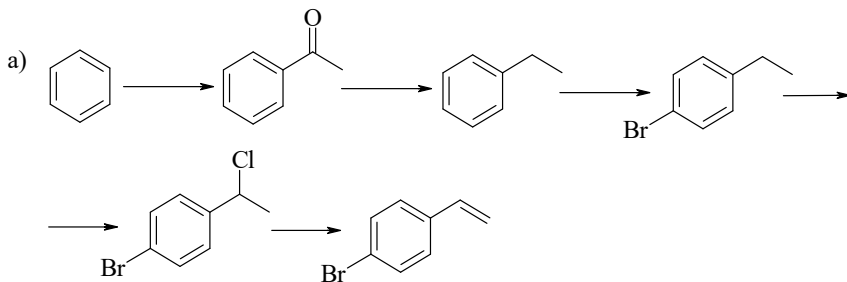
20. Объясните, почему соединения  $\text{CH}_3\text{CHF}_2$  и  $\text{CH}_3\text{CF}_3$  инертны к нуклеофильным агентам.

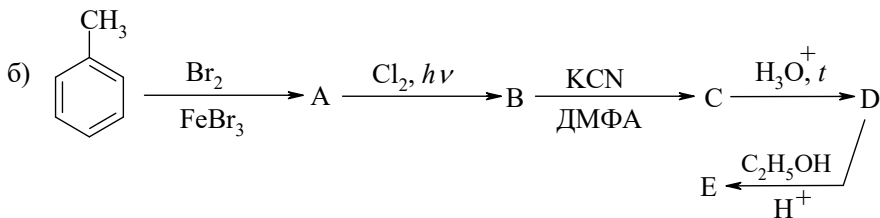
21. Бромистый бензил реагирует с водой и муравьиной кислотой с образованием бензилового спирта. Скорость этой реакции не зависит от концентрации воды. В тех же условиях *n*-метилбензилбромид реагирует в 58 раз быстрее. Объясните эти факты.

22. Объясните результат следующей реакции:

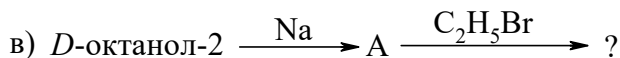


23. Осуществите превращения:





24. Предскажите стереохимический результат реакций:



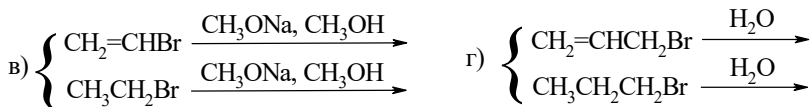
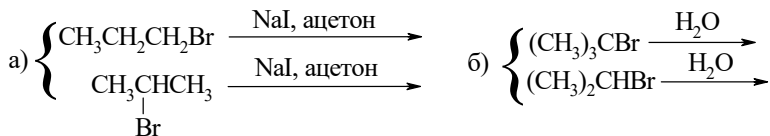
25. На примере реакции *n*-нитробромбензола с метилатом натрия раскройте сущность механизма  $\text{S}_\text{N}$  у активированных арилгалогенидов. Приведите энергетическую диаграмму процесса. Рассмотрите строение промежуточного продукта и объясните активирующее действие нитрогруппы.

26. Расположите в ряд по убыванию реакционной способности в  $\text{S}_\text{N}$ -реакциях следующие соединения:

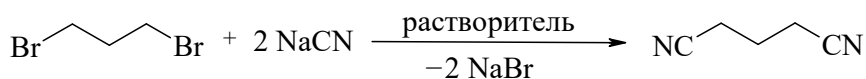
- o*-бромтолуол;
- бромбензол;
- n*-бромнитробензол;
- 2,4-динитробромбензол.

27. При нитровании *n*-бромхлорбензола было выделено соединение состава  $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrClNO}_2$ , которое при кипячении с концентрированным раствором щелочи превращается в соединение  $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_3$ . Какое строение имеет продукт нитрования и продукт его щелочного гидролиза?

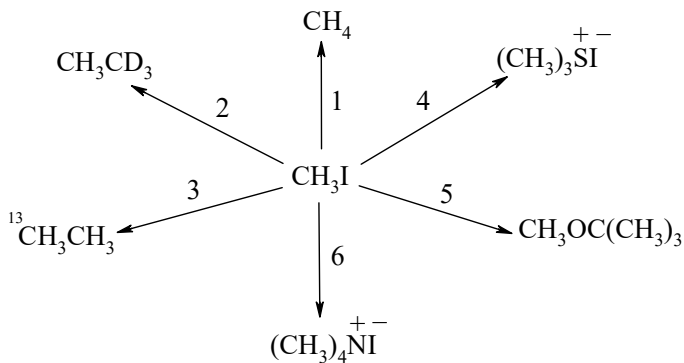
28. Для каждой пары соединений укажите реакцию, которая протекает быстрее. Почему?



29. Объясните, почему при замене воды на диметилформамид в качестве растворителя скорость следующей реакции увеличивается в 1000 раз?



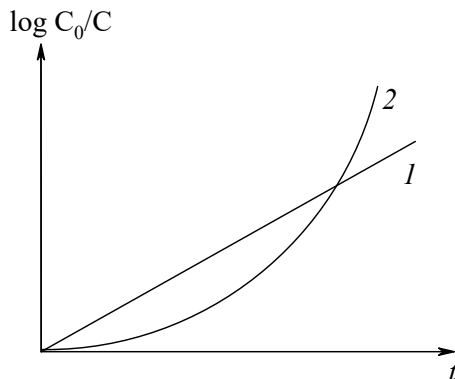
30. Предложите реагенты и укажите условия, необходимые для осуществления следующих одностадийных превращений:



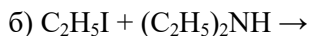
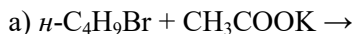
31. При кипячении циклопентилхлорида (**1**) и тиоцианата натрия в метанольном растворе в качестве главного продукта образуется циклопентилтиоцианат. В тех же условиях 1-метил-1-хлорциклопентан (**2**) образует в основном 1-метил-1-метоксициклопентан. Объясните различное поведение соединений **1** и **2**.



32. Сольволиз *n*-пентилхлорида в водном этаноле происходит по линейной кинетической зависимости (1), а *n*-пентилфторида – по экспоненциальной (2). Объясните различие в поведении указанных галогенидов (с учётом электрофильного катализа).  $C_0$  – начальная концентрация алкилгалогенида,  $C$  – концентрация в момент времени  $t$ .



33. В каком растворителе (бензоле, водном спирте, диметилсульфоксиде, эфире) целесообразно провести следующие взаимодействия:

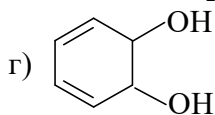
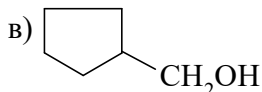


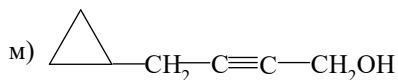
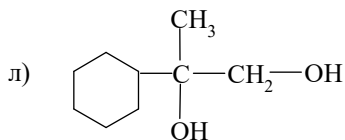
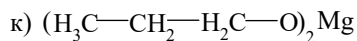
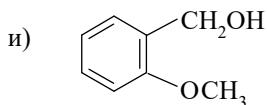
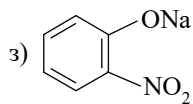
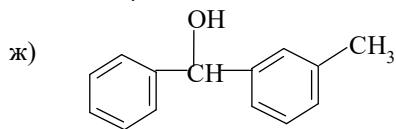
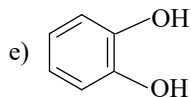
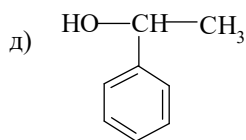
## 2.2. Спирты и фенолы

1. Назовите перечисленные ниже соединения по международной номенклатуре:

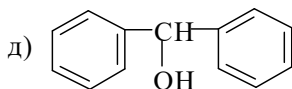
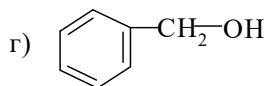
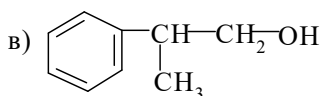
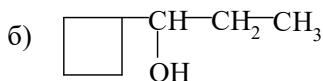
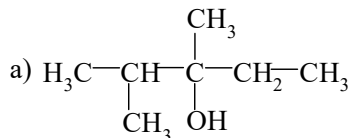
а) пропил-*трет*-бутилкарбинол

б) метил-*втор*-бутилкарбинол

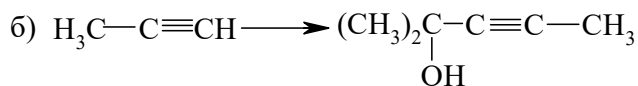
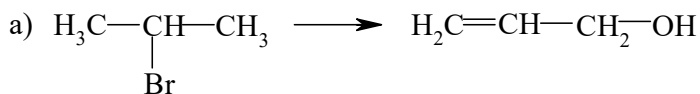


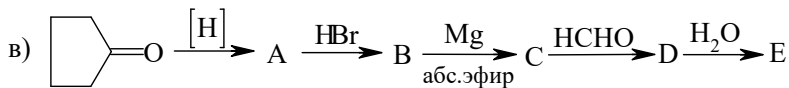


2. Получите реакцией Гриньяра следующие спирты:

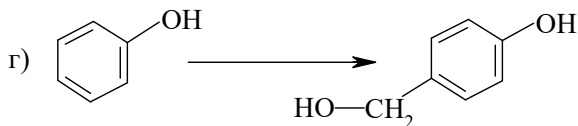


3. Осуществите превращения:





(Укажите преимущественное направление реакции)



4. Объясните, почему спирты являются более слабыми основаниями, чем аммиак. Расположите в порядке возрастания основности следующие соединения:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ . Ответ аргументируйте.

5. Расположите соединения в порядке увеличения их кислотности:

а)  $\text{O}_2\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ;

б) фенол, *n*-нитрофенол, *m*-нитрофенол, 3,4-динитрофенол.

Дайте объяснения.

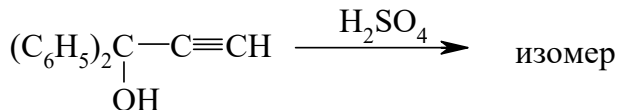
6. Как соотносится кислотность *o*-, *m*-, *p*-оксиацетофенонов по сравнению с кислотностью фенола?

7. Объясните, почему реакционная способность спиртов с галогеноводородами падает в ряду:

- аллиловый > *трет*-бутиловый > изопропиловый;
- пропиловый < метиловый.

Почему первичные спирты реагируют с  $\text{HCl}$  только в присутствии  $\text{ZnCl}_2$ ?

8. Приведите структуру продукта реакции:



9. Сравните химические свойства фенола и бензилового спирта. Как относятся эти соединения к действию реагентов:

а)  $\text{Na}$ ; б)  $\text{NaOH}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ); в)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); г)  $\text{PCl}_5$ ; д)  $\text{CH}_3\text{COCl}$ ?

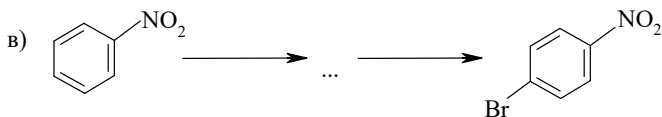
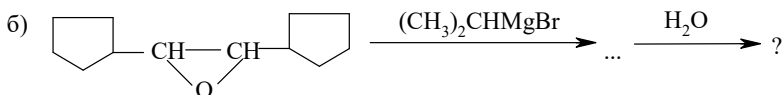
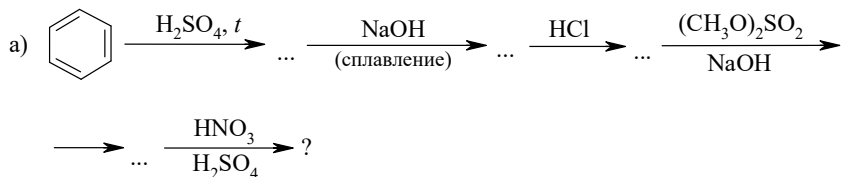
Приведите схемы протекающих реакций.

10. Объясните, почему третичные спирты устойчивы к окислителям в нейтральной и щелочной средах, но легко реагирует с ними в кислой среде. Напишите реакцию 3-метилпентанола-3 с  $\text{KMnO}_4$  в воде в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

11. Сравните основные и нуклеофильные свойства фенола и фенолята натрия. Какое из этих соединений алкилируется: а) иодистым этилом; б) диметилсульфатом; в) метил-*n*-толуолсульфонатом? Напишите реакции, приведите механизм реакции (а). Что получится, если в качестве алкилирующего агента взять *трет*-бутилбромид?

12. Из этанола и неорганических реагентов получите бутандиол-1,3. Как отличается он по химическим свойствам от изомерного ему бутандиола-2,3?

13. Осуществите превращения:



14. Соединение  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$  с  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  выделяет 2 моля  $\text{CH}_4$ . При гидрировании превращается в 2-метилбутанол-2. Каково строение исходного соединения?

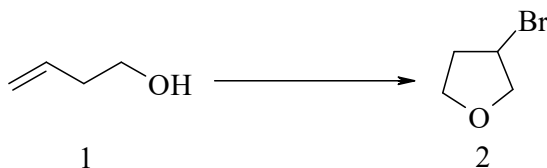
15. Установите строение соединения  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ , которое обладает следующими свойствами: а) образует соли со щелочами; б) при нагревании с уксусным ангидридом превращается в вещество  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$ ; в) реагирует при нагревании с концентрированной бромистоводородной кислотой с образованием  $\text{C}_7\text{H}_7\text{BrO}$ . Исследуемое соединение можно получить из салицилового альдегида.

16. Синтезируйте из параформа, ацетилена, толуола и необходимых неорганических реагентов 4-бензилоксибутин-2-ол-1.

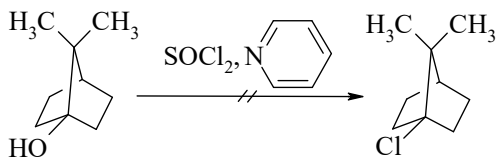
17. Спирт  $C_8H_{18}O$  при дегидратации образует алкен, который при озоноллизе даёт только метилэтилкетон. Определите строение исходного спирта и образующегося алкена, если известно, что при гидроксировании алкена по Прилежаеву образуется *мезо*-гликоль.

18. Напишите структуру соединения, получающегося как дистиллят при медленном нагревании смеси этиленгликоля с разбавленной серной кислотой с одновременной отгонкой продукта реакции. Приведите последовательность реакций, которые описывают образование отгоняемого при дегидратации вещества.

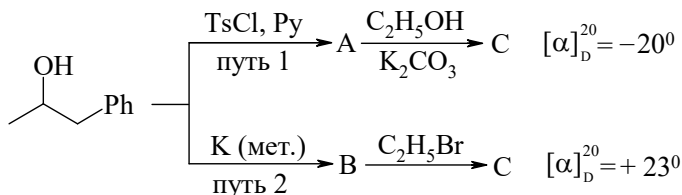
19. Бромирование непредельного спирта **1** с помощью раствора брома в апротонном неполярном растворителе привело к монобromиду **2**, а не к ожидаемому дибромалкилкарбинолу. Предложите объяснение такого необычного течения реакции:



20. Объясните причину, по которой эта реакция невозможна:

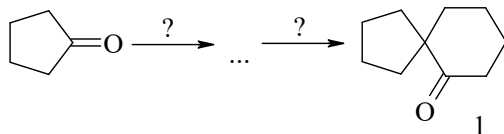


21. Исходя из оптически активного 1-фенилпропанола-2 был получен простой эфир **C** двумя путями:

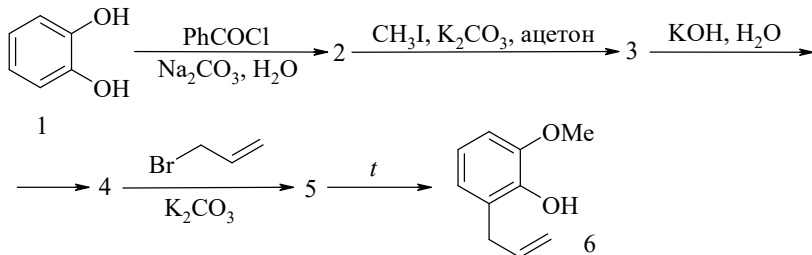


Объясните различие как в величине, так и в знаке угла вращения образцов простого эфира **C**, полученных этими двумя путями.

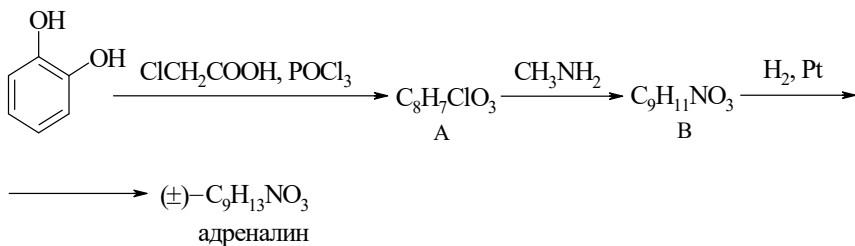
22. Осуществите в несколько стадий превращение циклопентано-на в спирокетон **1**.



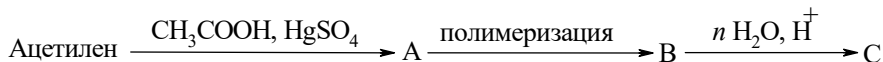
23. *орто*-Эвгенол (2-аллил-6-метоксифенол, **6**) получают главным образом из природного сырья, например из гвоздичного масла. Он может быть также синтезирован из пирокатехина (**1**) в соответствии с приведённой схемой. Приведите структуры и названия промежуточных соединений **2-5**.



24. Расшифруйте схему синтеза ( $\pm$ )-адреналина:

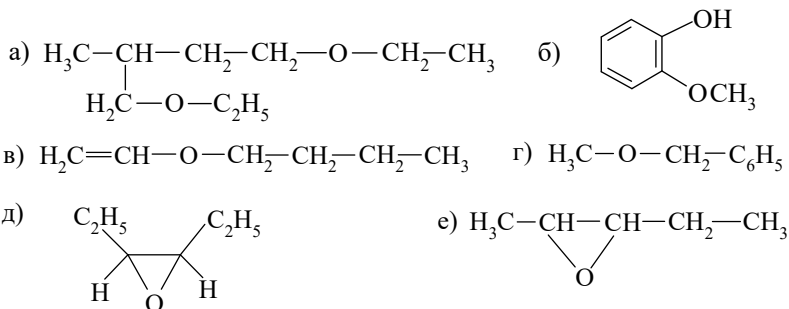


25. Поливиниловый спирт не может быть получен непосредственно полимеризацией мономера ввиду его неустойчивости. Заполните схему последовательных реакций, используемую для получения поливинилового спирта в промышленности:



### 2.3. Простые эфиры. Эпоксиды

1. Назовите следующие соединения. Где возможно дайте названия эфирам по радикалам:



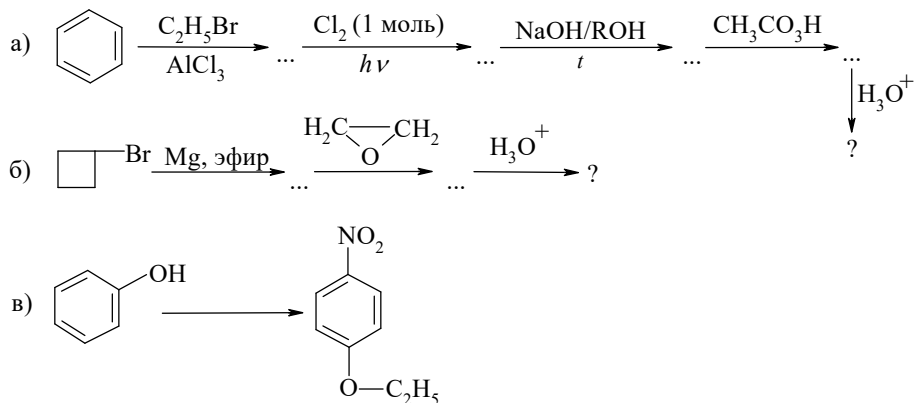
2. Исходя из пропилена получите изопропиловый эфир.

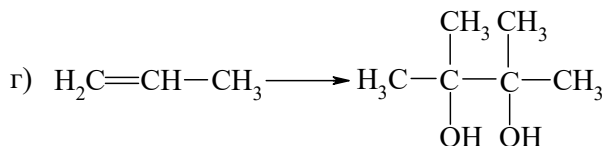
3. Ответьте, почему *трет*-бутилизопропиловый эфир: а) нельзя получить реакцией Вильямсона; б) практически не образуется дегидратацией соответствующих спиртов в присутствии серной кислоты; в) можно получить реакцией между изобутиленом и изопропиловым спиртом в присутствии кислоты?

4. Какова конфигурация 1-метокси-2-метилбутана, полученного реакцией Вильямсона из (*S*)-2-метилбутанола-1 и иодметана?

5. С помощью реакции Фриделя-Крафтса получите *n*-метоксидифенилметан.

6. Осуществите превращения:



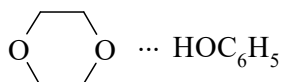


7. Напишите реакции, отличающие простые эфиры от  $\alpha$ -окисей.

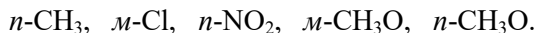
8. В каком растворителе – диэтиловом эфире или *n*-гексане – реакция присоединения  $\text{HBr}$  к олефину будет идти быстрее? Почему?

9. Напишите реакции, с помощью которых можно отделить диэтиловый эфир от бромистого этила.

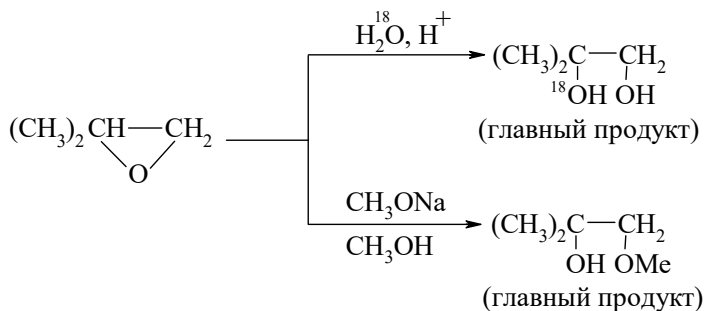
10. Фенол с диоксаном образует водородную связь:



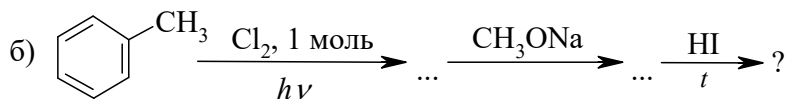
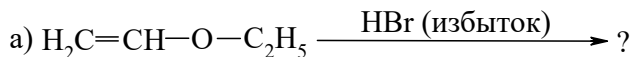
Предскажите, как изменится прочность такой водородной связи при введении в молекулу фенола следующих заместителей:



11. Предложите механизмы, объясняющие различное направление раскрытия эпоксидного кольца у окиси изобутилена в указанных реакциях:



12. Осуществите превращения:





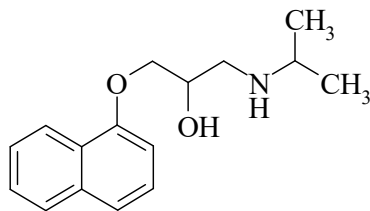
13. При взаимодействии этилена с хлористым водородом в этаноле преимущественно образуется диэтиловый эфир, однако реакция в тех же условиях с иодистым водородом приводит преимущественно к иодэтану. Объясните причину различия этих реакций.

14. Определите строение соединения  $C_5H_{12}O$ , при нагревании которого с избытком концентрированной бромистоводородной кислоты образуется смесь двух соединений  $CH_3Br$  и  $C_4H_9Br$ . Последнее при нагревании со спиртовым раствором щёлочи даёт бутен-2.

15. Объясните, почему синтез Вильямсона не может быть использован для получения дифенилового эфира. Как получают этот эфир?

16. Определите строение вещества  $C_4H_8O$ , которое не обесцвечивает бромную воду, не реагирует с натрием, а с избытком концентрированной HI при нагревании даёт соединение  $C_4H_8I_2$ . Предложите метод синтеза исходного соединения исходя из ацетилен и любых других доступных реагентов.

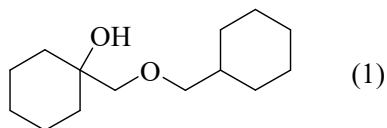
17. Препарат анаприлин (А) применяют при лечении ишемической болезни сердца. Получите анаприлин исходя из нафталина, аллилового спирта, изопропиламина и неорганических реагентов:



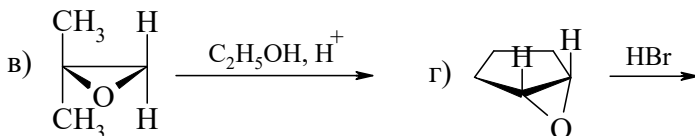
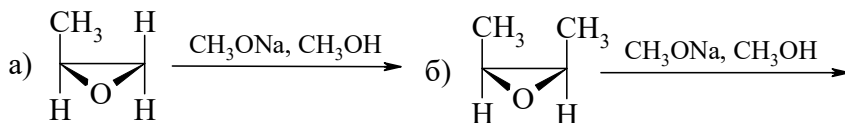
А

18. Метил-*трет*-бутиловый эфир, содержащий изотопную метку  $^{18}O$ , легко расщепляется на *трет*-бутиловый спирт и метиловый спирт при смешивании с большим избытком 10%-ной серной кислоты в воде. Напишите механизм реакции. Укажите положение изотопной метки в продуктах реакции.

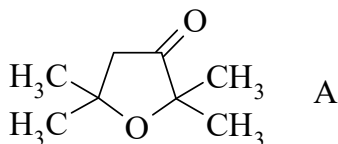
19. Исходя из метилениклогексана и необходимых неорганических реагентов получите соединение **1**:



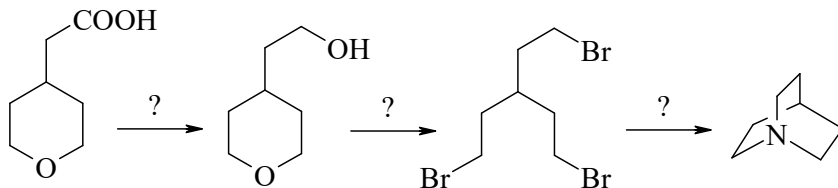
20. Приведите структуры продуктов реакций (там, где это необходимо, укажите стереохимию). Представьте схемы механизмов реакций:



21. Исходя из ацетилена, ацетона и неорганических реагентов получите 3-оксо-2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран (А):



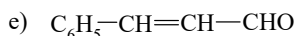
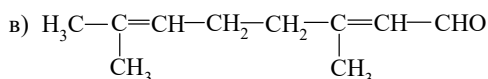
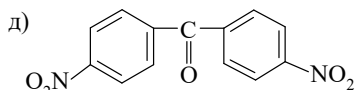
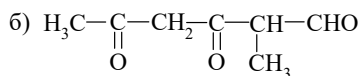
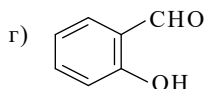
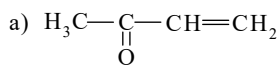
22. Хинуклидин можно получить по схеме:



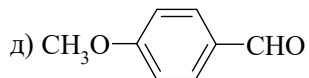
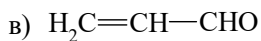
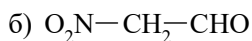
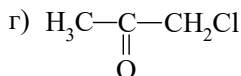
Укажите условия проведения каждой стадии.

## 2.4. Альдегиды и кетоны

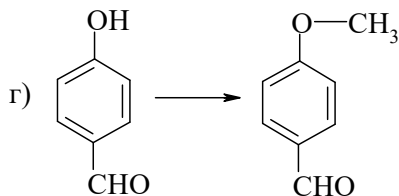
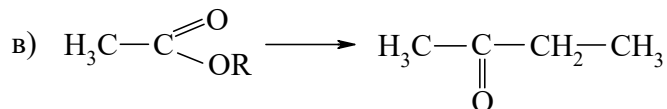
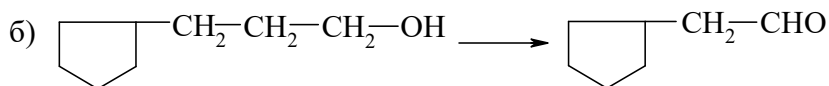
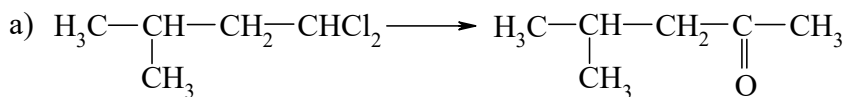
1. Назовите следующие соединения:

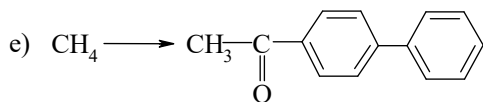
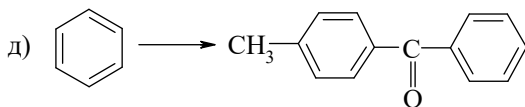


2. Какие электронные эффекты будут проявляться в следующих молекулах:

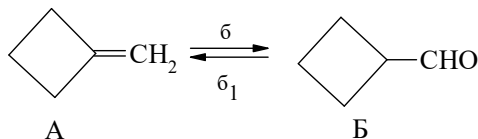
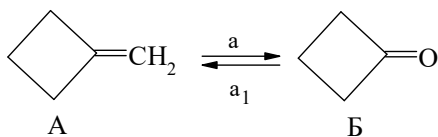


3. Осуществите превращения:



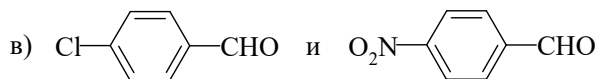
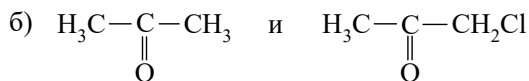


4. Предложите методы синтеза, позволяющие перейти от соединений **А** к соединениям **Б**, а также превратить **Б** в **А**:

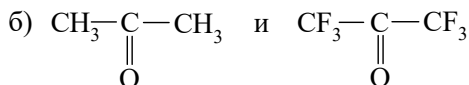
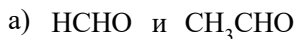


5. В каких реакциях проявляется химическое сходство между группами  $>C=O$ ,  $>C=S$ ,  $>C=NR$  и  $-C \equiv N$ ? В чем причина этого сходства?

6. Объясните, какое из соединений каждой пары будет проявлять большую активность в реакциях нуклеофильного присоединения:



7. Сравните и объясните различную устойчивость гидратных форм следующих пар соединений:



8. Поясните, каким образом протонные кислоты и кислоты Льюиса содействуют атаке нуклеофильных агентов по карбонильной группе.

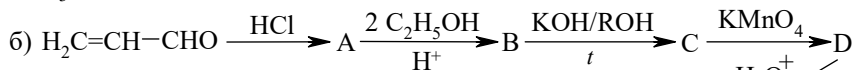
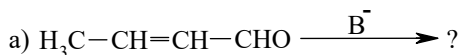
9. Почему абсолютно чистая синильная кислота не реагирует с альдегидами?

10. Укажите наиболее активные атомы водорода в молекулах фенилацетальдегида и ацетофенона. Опишите методом резонанса строение карбанионов, образующихся из этих молекул при отщеплении протона. Образование какого карбаниона должно протекать легче? Почему?

11. Какие соединения образуются, если метилэтилкетон подвергнуть конденсации типа альдольной?

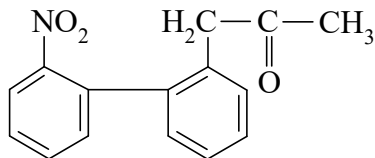
12. Как можно превратить  $C_6H_5-CH=CH-CHO$  в: а)  $C_6H_5-CH=CH-CH_2OH$ ; б)  $C_6H_5-CH=CH-COOH$ ?

13. Осуществите превращения:



14. Какой продукт образуется в качестве основного при смешанной альдольной конденсации циклопентанкарбальдегида с нитрометаном в щелочной среде?

15. Образование какого нейтрального промежуточного продукта можно ожидать при действии оснований на следующее соединение:



16. Определите строение вещества состава  $C_5H_{10}O$ , которое реагирует с гидросиламином, бисульфитом натрия, не даёт реакции серебряного зеркала, а главными продуктами его окисления являются уксусная кислота и ацетон.

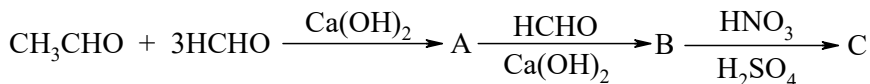
17. Вещество состава  $C_{14}H_{10}O_2$  с избытком гидросиламина даёт диоксим, а при окислении в качестве единственного продукта образуется бензойная кислота. Установите строение этого вещества.

18. В результате бекмановской перегруппировки оксима ароматического кетона был получен N-фениламид *n*-метокси-бензойной кислоты. Какое строение имеет оксим? Какова его конфигурация? Напишите структурную формулу кетона, из которого он был получен.

19. Отличите друг от друга соединения в следующих парах:

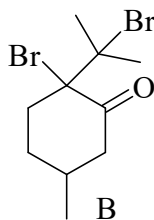
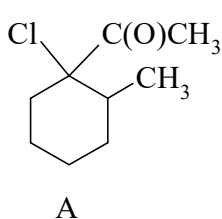
- а) пентаналь и пентанон-2;
- б) пентанон-2 и пентанон-3;
- в) пентанон-3 и пентанол-2.

20. Заполните схему получения кардиологического препарата «Эринит». Назовите все соединения по номенклатуре IUPAC.



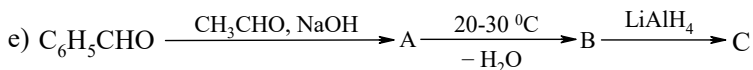
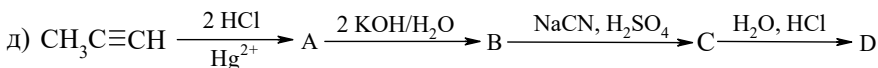
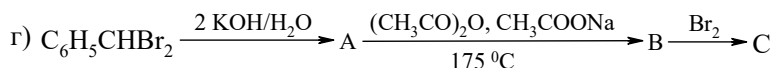
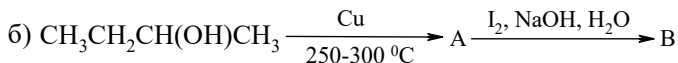
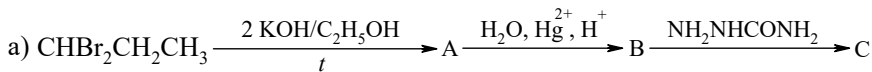
21. Какое соединение образуется в результате внутримолекулярной кротоновой конденсации гександиаль? Напишите схему и механизм реакции.

22. Предскажите структуры продуктов реакции Фаворского для нижеприведённых  $\alpha$ -галогенкетонов:



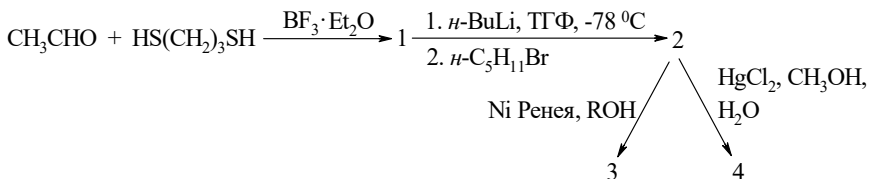
23. Гексен-2-аль, называемый «альдегидом листьев», содержится во всех зелёных листьях, из которых его выделяют путём перегонки с водяным паром. Из каких исходных карбонильных соединений и в каких условиях можно получить этот альдегид? Напишите схему последовательно протекающих реакций.

24. Приведите строение и названия промежуточных и конечных продуктов в схемах следующих превращений:

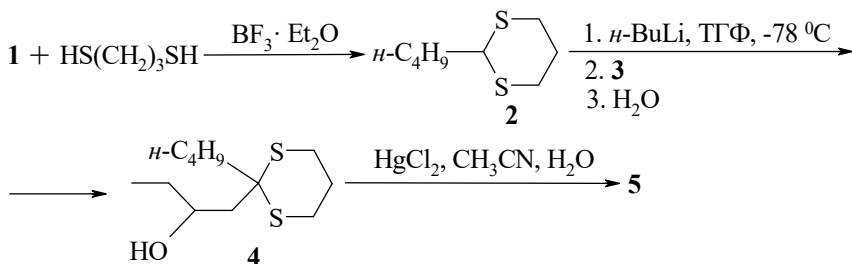


25. Покажите, что реакция пропаналя с 1 моль метанола, содержащего 2% сухого хлороводорода, и с насыщенным раствором гидросульфита натрия протекают по одинаковому механизму. Объясните, почему продукт присоединения метанола гидролизуется только в кислой, а гидросульфита натрия – как в кислой, так и в щелочной средах.

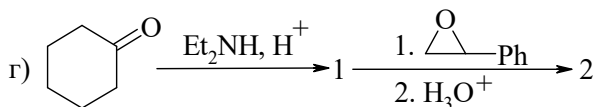
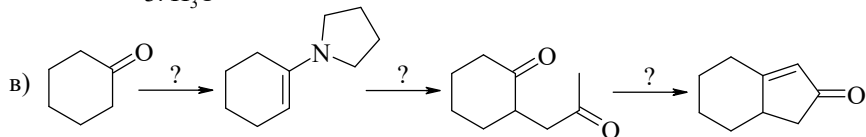
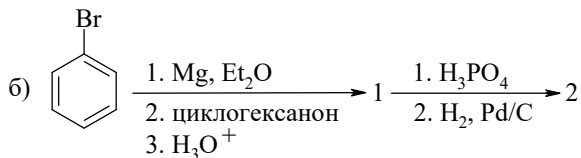
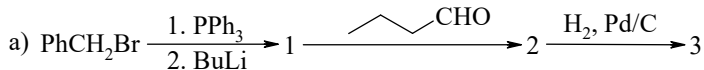
26. Напишите структуры промежуточных и конечных продуктов:



27. В приведенной ниже схеме укажите строение соединений **1**, **3** и **5**:



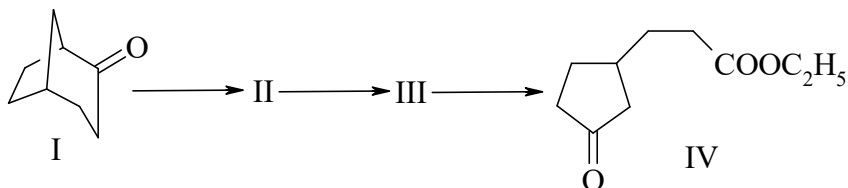
28. Дополните приведённые ниже схемы:



29. Приведите строение продуктов взаимодействия:

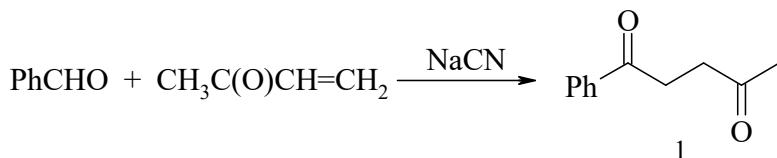
- метилвинилкетона с диметиламином;
- метилизобутилкетона с этиламином;
- метилвинилкетона с пиперидином;
- акролеина с метантиолом;
- циклогексанона с акрилонитрилом.

30. Приведите реагенты, с помощью которых можно осуществить трёхстадийный синтез соединения **IV**. Укажите структуры промежуточных продуктов **II** и **III**.

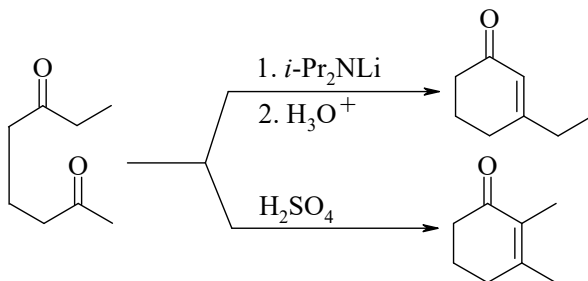


31. Взаимодействие бензальдегида с метилвинилкетонам в присутствии цианида натрия приводит к 1-фенилпентандиону-1,4 (1). Приведите механизм.

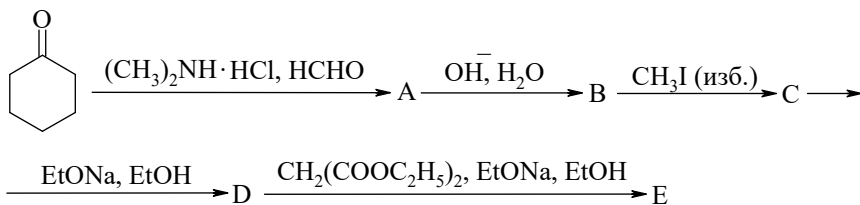




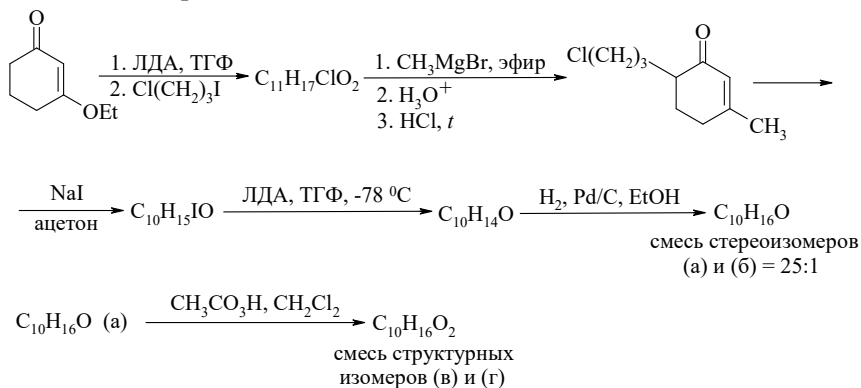
32. Объясните различное поведение октандиона-2,6. Напишите схемы механизмов.



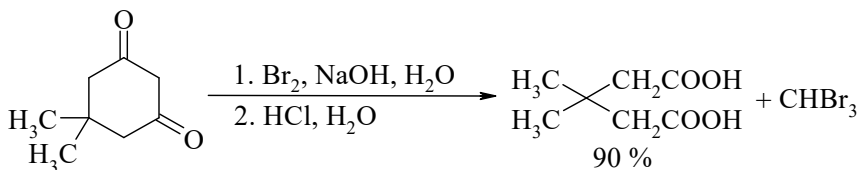
33. Осуществите схему превращений:



34. Расшифруйте схему синтеза предшественников одного из ювенильных гормонов:

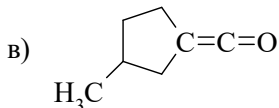
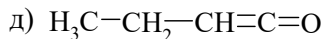
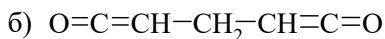
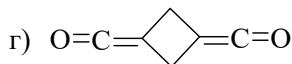
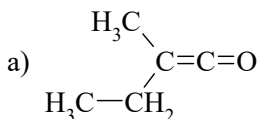


35. Напишите механизм следующей реакции:



## 2.5. Кетены

1. Назовите следующие соединения:



2. Нарисуйте атомно-орбитальную модель кетена. Какие электронные эффекты проявляет атом кислорода? Какой из двух атомов углерода является электрофилом?

3. Напишите реакции диметилкетена с:

а) водой;

г) метиламином;

б) 1-пропанолом;

д) анилином;

в) фенолом;

е) уксусной кислотой.

4. Напишите реакцию образования дикетена, а затем его взаимодействие с:

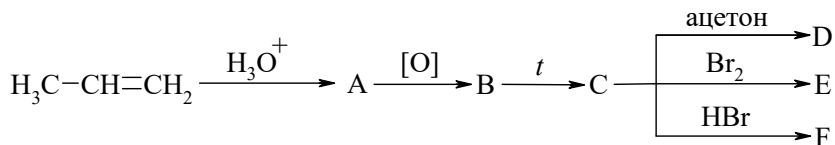
а) водой;

б) метанолом;

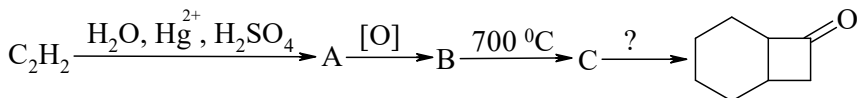
в) аммиаком;

г) анилином.

5. Осуществите превращения:



6. Осуществите превращения:

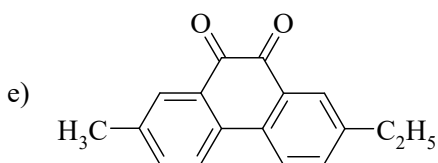
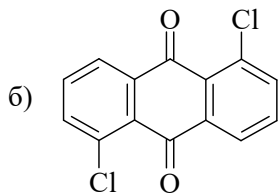
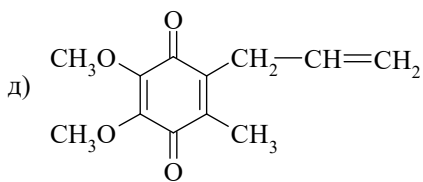
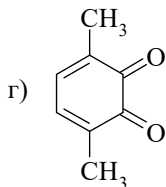
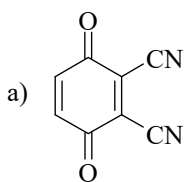


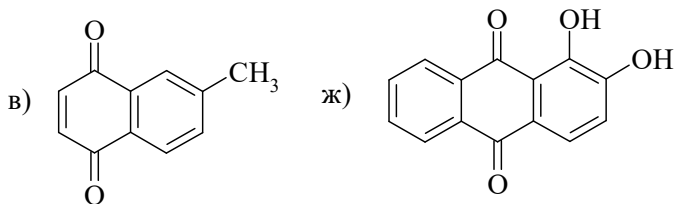
7. Уксусный ангидрид при высокой температуре распадается на кетен и уксусную кислоту. Напишите реакцию и предложите механизм данного распада.

8. Вещество К является летучей жидкостью с плотностью по водороду 42. При обработке К разбавленным раствором NaOH с последующим подкислением, образуется кислота П, которая далее декарбоксилируется, давая ацетон. Определите структуру К и П.

## 2.6. Хиноны

1. Назовите следующие соединения:





2. Напишите структурные формулы следующих соединений:

а) хлоранил (тетрахлор-1,4-бензохинон) – хороший дегидрирующий агент, обладает фунгицидным действием;

б) лаусон (2-гидрокси-1,4-нафтохинон) – желтый краситель из хинного кустарника (хенна, хна);

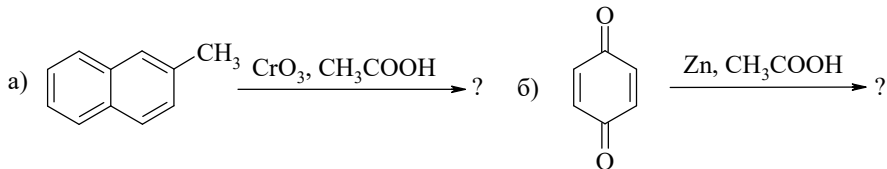
в) юглон (5-гидрокси-1,4-нафтохинон) – содержится в оболочке грецких орехов и окрашивает кожу в коричневый цвет;

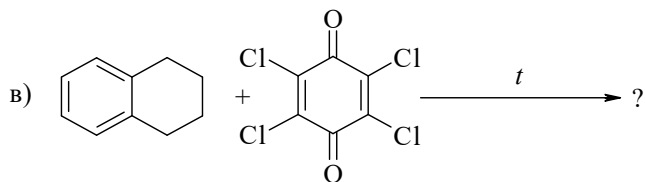
г) фтиокол (2-гидрокси-3-метил-1,4-нафтохинон) – выделен из туберкулезных бактерий *Mycobacterium tuberculosis*.

3. При смешивании эквимольных количеств 2-циано-1,4-бензохинона (А) и гидрохинона (Б) образуется равновесная смесь, содержащая эти два соединения, а также 1,4-бензохинон (В) и 2-циано-1,4-дигидроксибензол (Г). Содержание В и Г в равновесной смеси одинаково и превышает количества А и Б, которые также равны между собой. Почему?

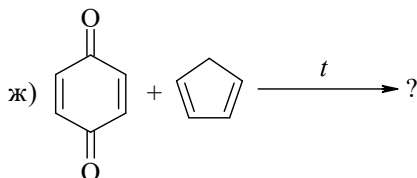
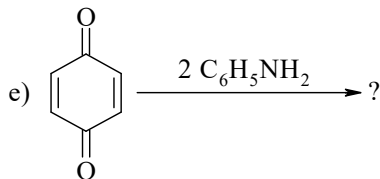
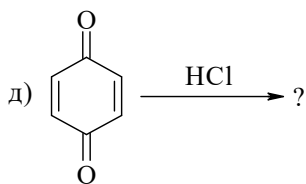
4. В определенных условиях нитрозирование фенола дает то же соединение, которое образуется при реакции *n*-бензохинона с 1 молем гидроксиламина. Почему?

5. Дополните реакции:

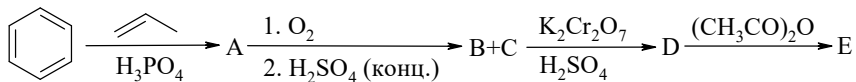




г) 1,4-бензохинон + гидроксилламин (2 моль)  $\longrightarrow$  ?



6. Осуществите превращения:



7. Какова структура хингидрона? Почему он интенсивно окрашен?

8. Почему при взаимодействии 1,4-бензохинона с хлористым водородом образуется производное гидрохинона, а при взаимодействии с метанолом – производное хинона?

## 2.7. Дикарбонильные соединения

1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- |                          |                         |
|--------------------------|-------------------------|
| а) глиоксаль;            | е) формилацетон;        |
| б) метилглиоксаль;       | ж) ацетилацетон;        |
| в) диацетил;             | з) янтарный диальдегид; |
| г) бензил;               | и) ацетонилацетон;      |
| д) малоновый диальдегид; | к) диметилглиоксим.     |

Назовите эти соединения по номенклатуре IUPAC.

2. Сравните СН-кислотность 2,3-пентандиона, 2,4-пентандиона и диэтилкетона. Объясните.

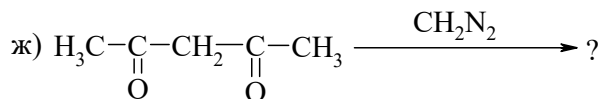
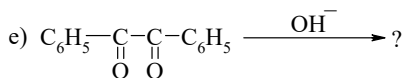
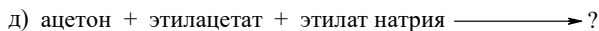
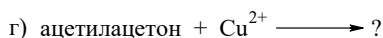
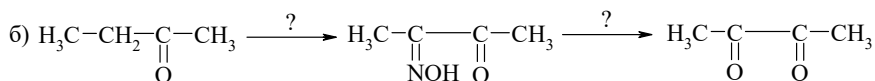
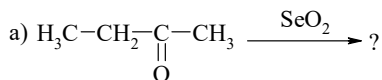
3. Известно, что 1,2-дикарбонильные соединения енолизуются в незначительной степени, вместе с тем циклогександион-1,2 на 99% находится в енольной форме. Дайте этому объяснение.

4. Рассмотрите кето-енольную таутомерию 1,3-дикарбонильных соединений. Объясните склонность к образованию енольной формы. В сторону преимущественного образования какого из таутомеров сдвигается положение кето-енольного равновесия ацетилацетона при повышении температуры?

5. Какое соединение образуется при конденсации по Кляйзену ацетофенона и этилового эфира бензойной кислоты?

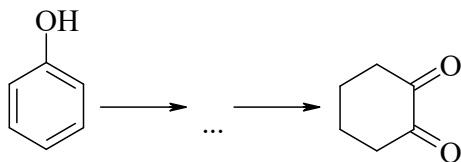
6. При нагревании с сильными щелочами 1,3-дикарбонильные соединения подвергаются кислотному расщеплению, при этом из 1,3-дикетона образуются кетон и кислота. Предложите механизм этой реакции.

7. Дополните реакции:



8. Из ацетиленов получите 3-этилпентандион-2,4.

9. Предложите рациональный путь синтеза:



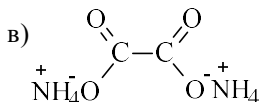
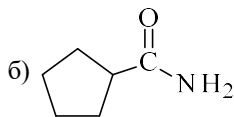
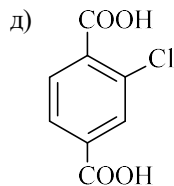
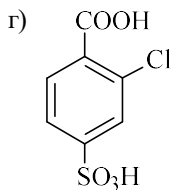
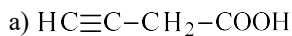
Назовите полученное соединение. Напишите для него бензильную перегруппировку.

## 2.8. Карбоновые кислоты и их функциональные производные

1. Напишите структурные формулы соединений:

а) *m*-толуиловой кислоты; б) бромангида  $\alpha$ -бромпропионовой кислоты; в) нитрила  $\beta$ -хлормасляной кислоты; г) фенилуксусной кислоты. Назовите их по номенклатуре IUPAC.

2. Назовите следующие соединения:



3. Получите соединения:

а) пропионовую кислоту из этилена; б) масляную кислоту из пропилового спирта; в) 2-метилбутановую кислоту с помощью реактива Гриньяра; г) бензойную кислоту из толуола, не прибегая к реакции окисления.

4. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно следующие соединения превратить в бензойную кислоту: толуол, бромбензол, бензонитрил, бензиловый спирт, бензотрихлорид, ацетофенон.

5. Получите 3-фенилпропановую кислоту, используя метод Гриньяра, нитрильный метод, малоновый синтез и окисление соответствующего альдегида.

6. Получите метиловый эфир циануксусной кислоты из метилового спирта, не прибегая к помощи других органических реагентов.

7. Укажите, с какими из перечисленных ниже веществами будет реагировать бензойная кислота, напишите уравнения реакций:

- |   |   |
|---|---|
| а) $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;               | з) $\text{PCl}_3$ ;                       |
| б) $\text{NH}_3$ (aq.);                     | и) $\text{SOCl}_2$ ;                      |
| в) продукт (д) + нагрев;                    | к) $\text{Br}_2/\text{Fe}$ ;              |
| г) $\text{H}_2/\text{Ni}$ , 20 °С, 1 атм.;  | л) $\text{Br}_2 + \text{P}$ ;             |
| д) $\text{LiAlH}_4$ ;                       | м) $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ; |
| е) горячий водный раствор $\text{KMnO}_4$ ; | н) дымящая $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;      |
| ж) $\text{PCl}_5$ ;                         | о) $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ ; |
|   | п) <i>n</i> -пропанол, $\text{H}^+$ .     |

8. Напишите полные уравнения реакций (если они происходят) и назовите все органические продукты, образующиеся при взаимодействии бутирилхлорида со следующими реагентами:

- |                                      |  |
|--------------------------------------|--|
| а) $\text{H}_2\text{O}$ ;            | з) спирт. раствор $\text{gNO}_3$ ;     |
| б) изопропиловый спирт;              | и) $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ;          |
| в) <i>n</i> -нитрофенол;             | к) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ;        |
| г) аммиак;                           | л) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ;         |
| д) толуол, $\text{AlCl}_3$ ;         | м) продукт (к) + $\text{LiAlH}_4$ ;    |
| е) нитробензол, $\text{AlCl}_3$ ;    | н) $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ ; |
| ж) водный раствор $\text{NaHCO}_3$ ; |  |

9. Напишите полные уравнения реакций метилбутирата (если они происходят) с указанными ниже реагентами и назовите все образующиеся органические продукты:

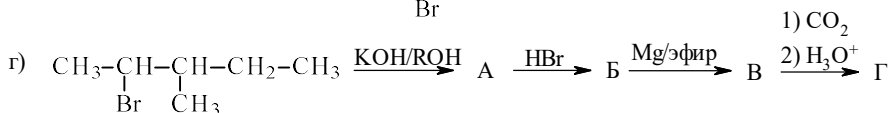
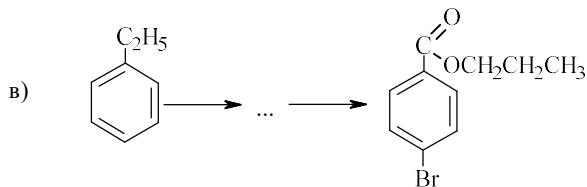
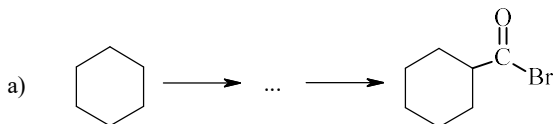
- горячий водный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- горячий водный раствор  $\text{KOH}$ ;
- изопропиловый спирт +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- бензиловый спирт +  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{ONa}$ ;
- $\text{LiAlH}_4$ , затем кислота;
- фенилмагнийбромид;



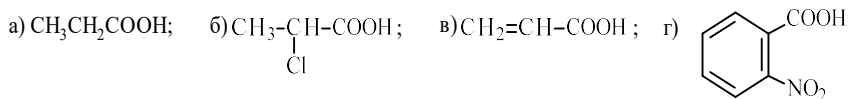
- ж) изобутилмагнийбромид;  
 з) аммиак;  
 и)  $\text{H}_2$ ,  $\text{CuO} \cdot \text{CuCr}_2\text{O}_4$ , нагревание, давление;  
 к)  $\text{Na}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

10. С какими из следующих реагентов может взаимодействовать бензамид: а) метанол в кислой среде; б) алюмогидрид лития; в) бром в щелочной среде; г) триэтиламин; д) хлористый тионил; е) метилмагнийиодид (1 М)? Напишите уравнения реакций.

11. Осуществите следующие превращения:



12. Какие электронные эффекты проявляются в следующих соединениях:



13. Объясните:

- а) кислотные свойства карбоновых кислот;  
 б) пониженную склонность  $>\text{C}=\text{O}$  – группы в кислотах к реакциям нуклеофильного присоединения.

14. Расположите в ряд по убыванию кислотных свойств следующие кислоты: бензойную, *n*-толуиловую, *m*-нитробензойную, *n*-хлорбензойную, *o*-нитробензойную, *n*-аминобензойную, *n*-гидроксibenзойную.

15. Сравните механизм нуклеофильного замещения на примере гидролиза хлористого бутила и хлористого бутирила, отметьте общее в этих механизмах.

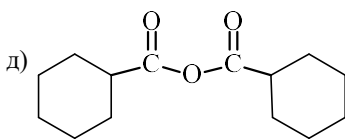
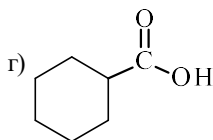
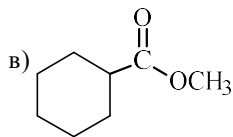
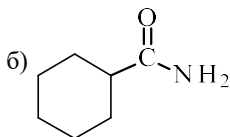
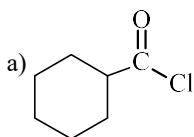
16. Объясните следующие факты:

1) этерификация большинства карбоновых кислот практически не идет без добавления сильной минеральной кислоты.

2) высокая концентрация минеральной кислоты производит «антикаталитический эффект» – скорость этерификации резко снижается.

17. Напишите реакцию получения этилового эфира пропановой кислоты, используя в качестве исходного соединения: 1) пропионовую кислоту, 2) ее хлорангидрид, 3) ее натриевую или серебряную соль. Напишите механизм взаимодействия кислоты со спиртом.

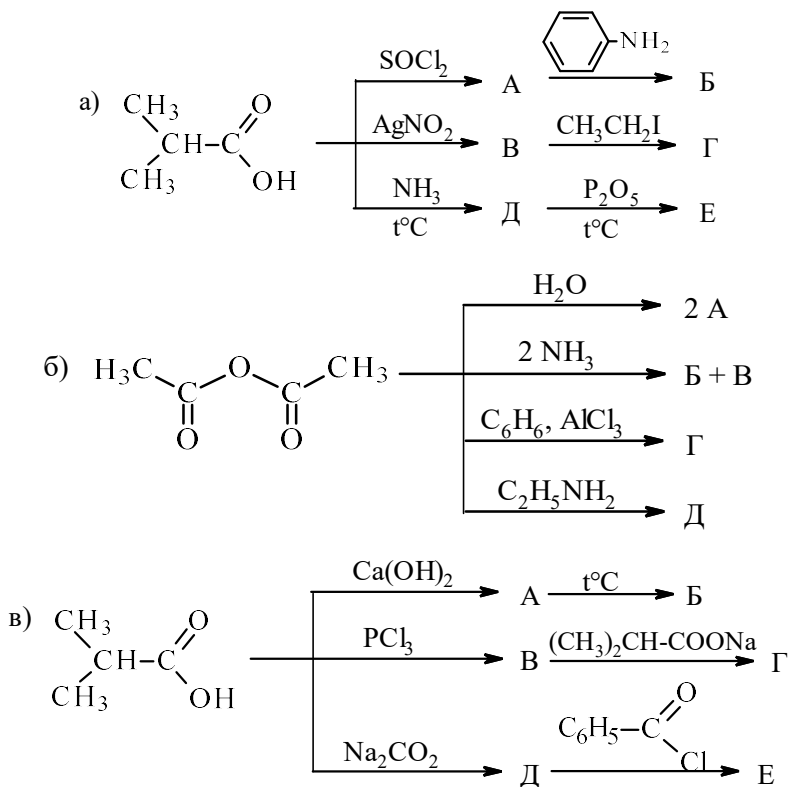
18. Расположите следующие соединения в ряд по увеличению реакционной способности в  $S_N$  – реакциях:



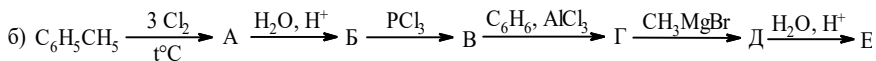
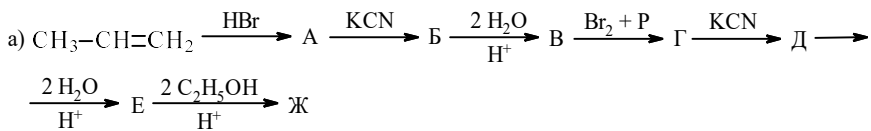
Объясните различия, наблюдаемые в реакционной способности этих соединений.

19. Объясните, почему низшие дикарбоновые кислоты являются более сильными кислотами, чем монокарбоновые.

20. Заполните следующие схемы реакций. Назовите типы химических превращений и продукты реакций.

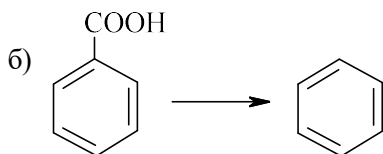


21. Осуществите превращения:



22. С какими из следующих реагентов может взаимодействовать хлорангидрид масляной кислоты: этанол; толуол и  $\text{AlCl}_3$ ; глицин; *para*-нитрофенол; нитробензол и  $\text{AlCl}_3$ ; фенилмагнибромид? Напишите уравнения реакций.

23. Осуществите превращения:



24. Изобразите строение всех возможных продуктов, образующихся при взаимодействии этилацетата с этилизобутиратом в присутствии этилата натрия. Укажите, какой (какие) из них является основным и почему.

25. Определите строение вещества  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ , если оно реагирует со щелочью, а при озоноллизе образует муравьиный альдегид и пировиноградную кислоту  $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{COOH}$ .

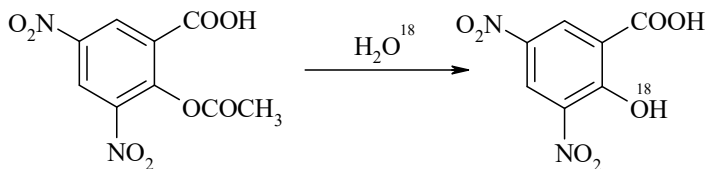
26. Установите структурную формулу и конфигурацию циклического соединения состава  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$ , которое с гидрокарбонатом натрия образует соль  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{Na}_2$ . Исходное соединение не образует ангидрид; оптически неактивно, но может быть разделено на энантиомеры.

27. Определите строение вещества состава  $\text{C}_7\text{H}_6\text{OCl}$ , легко гидролизующегося водой до  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}$ , при взаимодействии с аммиаком образующего вещество  $\text{C}_7\text{H}_6\text{NOCl}$ , при гидролизе которого получается *n*-хлорбензойная кислота.

28. Установите строение соединения состава  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ , которое при кипячении с водным раствором щелочи превращается в два вещества:  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{K}$  и  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ . Из  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{K}$  электролизом получен гексан, а из  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  под действием серной кислоты – изобутилен. Все реакции напишите.

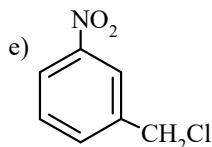
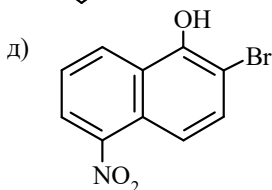
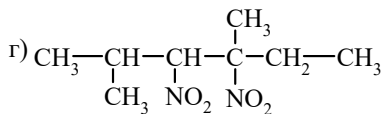
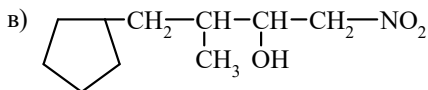
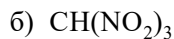
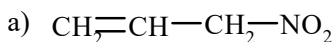
29. Установите строение соединения  $\text{C}_4\text{H}_7\text{ClO}$ , которое при щелочном гидролизе дает соль  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Na}$ , а при действии этиламина образует вещество  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}$ . Последнее при восстановлении  $\text{LiAlH}_4$  превращается в этил-*n*-бутиламин. Все реакции напишите, определите класс участвующих в них веществ, дайте им названия по номенклатуре ИЮПАК.

30. Предложите механизм гидролиза 3,5-динитроаспирина:



## 2.9. Нитросоединения

1. Назовите приведенные ниже соединения:



2. Напишите структурные формулы следующих соединений:

а) 2-нитробутан;

в) 4,4-диметил-2-нитропентан;

б) 3,5-диметил-2-нитрогексан; г) 4-нитро-2-пентен.

3. Изобразите строение электронной оболочки атома азота. Объясните способность азота образовывать соединения с 3 и с 4 ковалентными связями. Приведите примеры.

4. Нарисуйте атомно орбитальную модель молекулы нитрометана. Опишите строение нитрогруппы методом резонанса и методом мезомерии. Охарактеризуйте имеющиеся химические связи: N-O, C-N, N-H.

5. Какое соединение обладает большей кислотностью: а) фенол или *p*-нитрофенол; б) *p*-нитрофенол или *m*-нитрофенол? Ответ обоснуйте.

6. Напишите схемы нитрования пропилбензола: а) разбавленным раствором азотной кислоты при нагреве (по Коновалову); б) нитрующей смесью.

7. Расположите перечисленные ниже соединения в порядке увеличения скорости их нитрования: *N,N*-диметиланилин; *o*-нитроэтилбензол; *n*-метилбензойная кислота. Напишите соответствующие реакции.

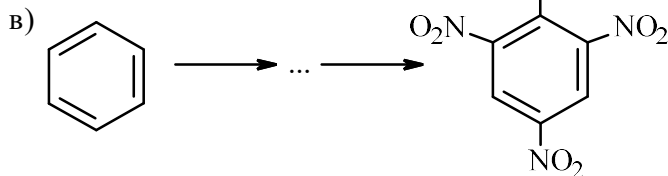
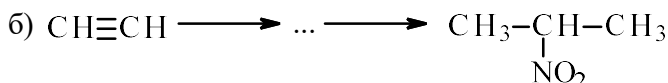
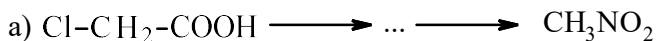
8. Напишите реакции нитрования этилбензола в ядро и боковую цепь с отражением механизмов процессов. Приведите реакции взаимодействия полученных продуктов с азотистой кислотой.

9. Какие вещества образуются при мононитровании следующих соединений:

а) ацетанилида; б) анилина; в) фенола; г) нитробензола?

Напишите уравнения реакций, укажите условия, назовите полученные соединения.

10. Осуществите превращения:



11. Предложите оптимальные условия для превращения бромистого изопропила: а) в 2-нитропропан б) в изопропилнитрит.

12. Для 2-нитробутана напишите реакции со следующими веществами:

а) масляным альдегидом;

в) водородом;

б) азотистой кислотой;

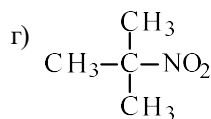
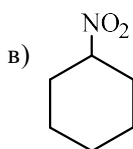
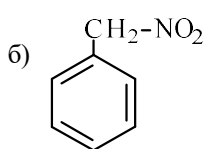
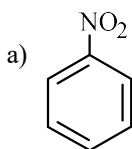
г) едким натром.

13. Из ацетилена получите 2-нитропропан. Напишите для последнего схему реакции конденсации с масляным альдегидом и реакцию взаимодействия с NaOH. С помощью какой реакции можно отличить 2-нитробутан от 2-метил-2-нитропропана?

14. Смесь 2-нитропропана и формальдегида обработана сильным основанием. Каким будет состав реакционной смеси? Какое строение будет иметь главный продукт реакции?

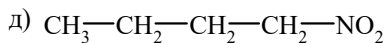
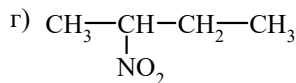
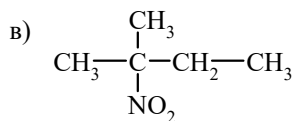
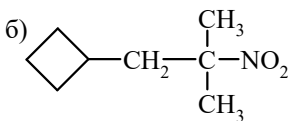
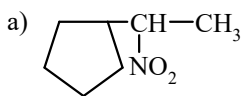
15. 1-Нитропропан реагирует в сильнощелочной среде с 2-нитробутеном-1 с образованием 3,5-динитрогептана. Объясните путь его образования.

16. Какие из приведенных соединений будут вступать в реакцию с пропаналем:

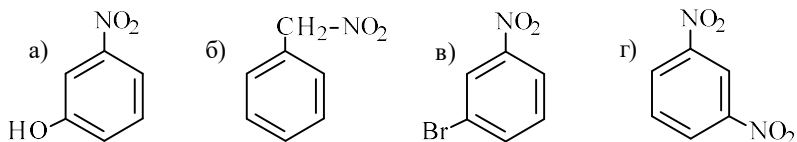


Напишите уравнения реакций, укажите условия, назовите полученные соединения.

17. Какие нитросоединения способны к таутомерным превращениям:



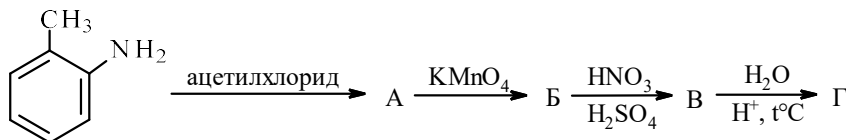
18. Какие из приведенных соединений будут вступать в реакцию взаимодействия с водным раствором щелочи (без нагрева и катализатора)?



Напишите уравнения реакций, укажите условия, назовите полученные соединения.

19. С помощью каких реакций можно различить фенилнитрометан и *n*-нитротолуол?

20. Расширьте следующую схему превращения:



21. Опираясь на механизм  $S_N2Ar$ , объясните, почему при нагревании с водным раствором аммиака а) *n*-нитрохлорбензол превращается в *n*-нитроанилин; б) *m*-нитрохлорбензол в реакцию не вступает; в) у 1-нитро-3,4-хлорбензола избирательно замещается аминогруппой только один атом хлора (какой?)

22. Напишите строение соединения состава  $C_4H_9O_2N$ , которое не взаимодействует с азотистой кислотой, не растворяется в щелочи, а при восстановлении образует вещество состава  $C_4H_{11}N$ .

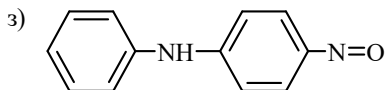
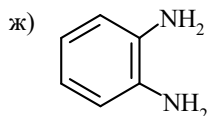
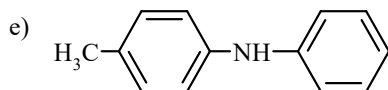
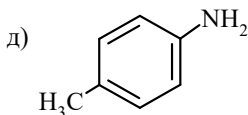
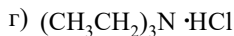
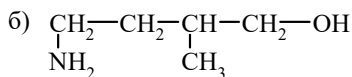
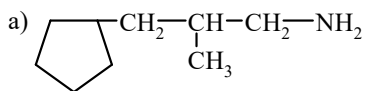
23. Определите строение соединения, которое при добавлении азотистокислого серебра и последующем восстановлении приводит к образованию этиламина. Напишите схему указанных превращений.

24. Какова структура соединения состава  $C_8H_9NO_2$ , которое получено из ароматического углеводорода в условиях нитрования по Коновалову и отвечает следующим свойствам: 1) обладает оптической активностью; 2) при взаимодействии с азотистой кислотой дает раствор сине-зеленого цвета; 3) растворяется в щелочах.



## 2.10. Амины

1. Назовите следующие соединения:



2. Напишите структурные формулы следующих соединений:

а) 4-метиланилин, б) этиламмоний гидросульфат, в) диметилфениламин; г) 3-циклогексилбутан-1-амин; д) 2-пентанамин; е) анилиний формиат.

3. Исходя из перечисленных ниже органических соединений, синтезируйте первичные амины: а) с тем же числом атомов углерода в молекуле; б) с уменьшенным на один числом атомов углерода в молекуле; в) с увеличенным на один числом атомов углерода в молекуле:

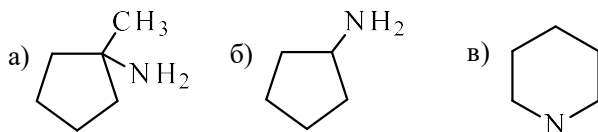
- а) аллилбромид;
- б) бутиловый спирт;
- в) винилбензол;
- г) толуол.

4. Одним из классических синтезов в препаративной органической химии является получение чистых первичных аминов из фталимида (*синтез Габриэля, 1887 г.*). Какие особенности электронного строения фталимида обеспечивают возможность осуществления этого синтеза? Синтезируйте по Габриэлю следующие амины:

- а) циклогексиламин;
- б) изопропиламин;
- в) *n*-пентиламин;
- г) бензиламин.

5. Одним из наиболее технологичных способов получения *N,N*-диметиланилина является реакция анилина с метанолом в присутствии серной кислоты. Укажите: а) механизм этой реакции, б) строение всех азотсодержащих соединений, способных образоваться в этой реакции. Предложите химический метод выделения целевого соединения без примесей побочных продуктов.

6. Из циклопентанона получите указанные амины в наименьшее число стадий.



7. Как действуют на бутиламин следующие реагенты (укажите условия и назовите продукты реакции, если реакция не происходит, отметьте это):

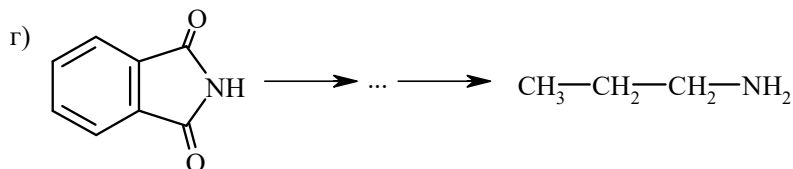
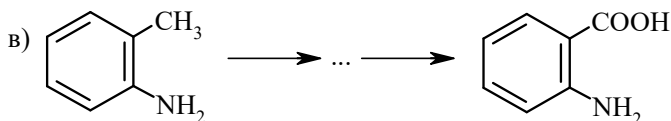
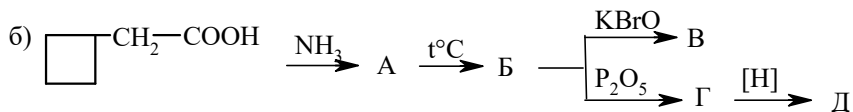
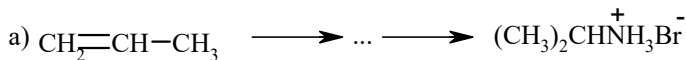
- |                     |                               |
|---------------------|-------------------------------|
| а) 1-бромпентан;    | д) ангидрид янтарной кислоты; |
| б) пропионилхлорид; | е) окись пропилена;           |
| в) диэтиловый эфир; | ж) метилвинилкетон.           |
| г) хлороформ;       | з) бензальдегид;              |

8. Укажите строение продуктов реакции анилина с указанными ниже реагентами. Если реакция не происходит, укажите это.

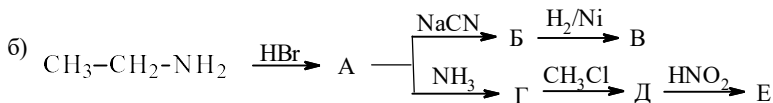
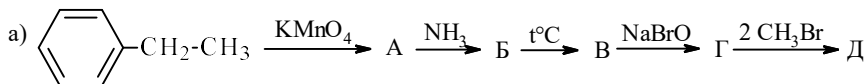
- |  |  |
|--|--|
| а) HCl разб.;                                    | ж) HNO <sub>3</sub> конц.;                                   |
| б) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> конц., 20 °С;  | з) продукт (е) + HNO <sub>3</sub> конц.;                     |
| в) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> конц., 250 °С; | и) NaNO <sub>2</sub> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> , 0 °С; |
| г) PhBr, 30 °С;                                  | к) Br <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O;                        |
| д) CH <sub>3</sub> I, 30 °С;                     | л) NaOH, 50 °С;  |
| е) CH <sub>3</sub> COCl;                         | м) H <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .           |

9. Укажите строение продуктов, которые могут образоваться при взаимодействии следующих соединений с водным раствором азотистой кислоты: а) бутиламин; б) диэтиламин; в) триэтиламин; г) анилин; д) *N,N*-диметиланилин; е) *N*-метиланилин.

10. Осуществите превращения:



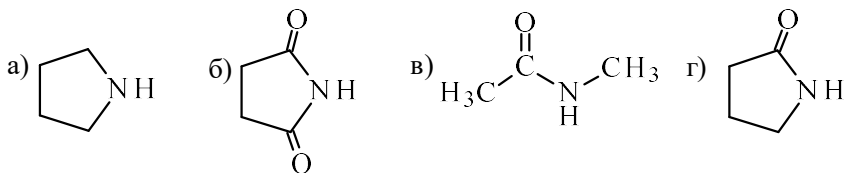
11. Осуществите превращения:



12. Используя толуол в качестве основного исходного продукта, получите следующие соединения: а) анилин; б) 4-амино-2-нитробензойную кислоту.

13. Объясните следующие факты: а) 1-аминопентан кипит при более высокой температуре ( $130^\circ\text{C}$ ), чем *n*-пентан ( $36^\circ\text{C}$ ), но при более низкой, чем пентанол-1 ( $138^\circ\text{C}$ ); б) триэтиламин имеет температуру кипения, близкую к температуре кипения триэтилметана (соответственно  $89.5^\circ\text{C}$  и  $93.3^\circ\text{C}$ ); в) этиламин и диэтиламин хорошо растворяются в воде, а триэтиламин плохо.

14. Сравните кислотные и основные свойства иминных группировок в следующих соединениях:



15. *n*-Аминобензойная кислота не является биполярным ионом, в то время как глицин (аминоуксусная кислота) существует в виде биполярного иона. Как можно это объяснить?

16. Напишите структурные формулы следующих соединений и сравните их по основности:

- а) этаноламин, этиламин, диэтиламин;
- б) амид уксусной кислоты, изопропиламин, метилпропиламин.

Расположите соединения в порядке увеличения основных свойств и объясните ваш выбор. Для самого сильного основания приведите реакцию с серной или соляной кислотой, назовите продукты реакции.

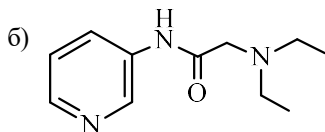
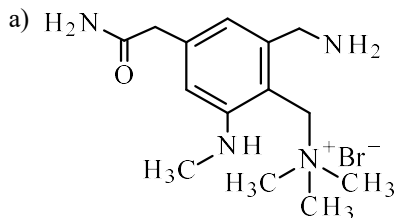
17. Расположите соединения в порядке возрастания основности:

- а) анилин;
- б) *n*-хлоранилин
- в) *n*-толуидин;
- г) *n*-нитроанилин.

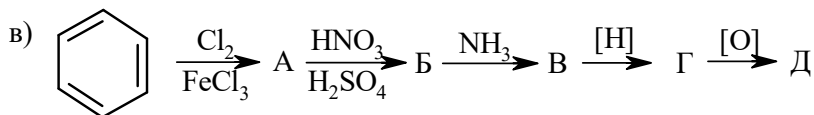
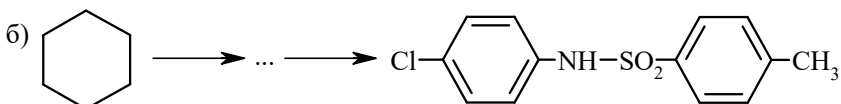
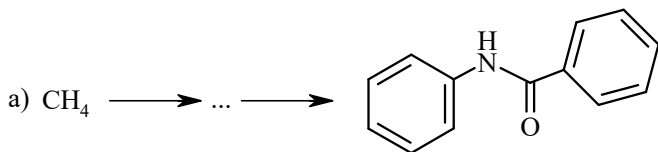
Дайте объяснения.

18. В указанных соединениях отметьте цифрами атомы азота в порядке увеличения их основности.

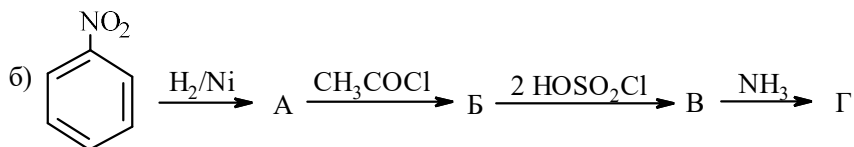
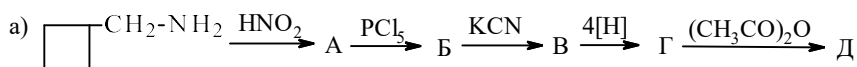
Дайте краткие пояснения.



19. Осуществите превращения, называя конечные продукты:

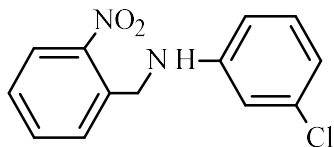


20. Напишите формулы строения промежуточных и конечных продуктов следующих соединений:

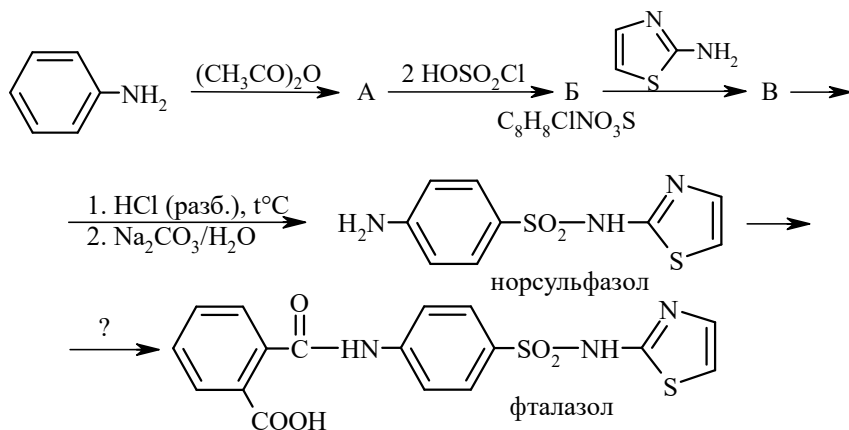


21. Как и с помощью каких реагентов можно отличить следующие соединения: а) анилин, *N*-метиланилин и *N,N*-диметиланилин; б) 1-гексиламин, дипропиламин и триэтиламин. Приведите уравнения необходимых реакций и укажите, что при этом будет наблюдаться.

22. Приведите схему синтеза указанного ниже соединения исходя из неорганических реагентов (с указанием условий всех реакций).



23. Сульфамидные препараты норсульфазол (эффективен при лечении пневмонии) и фталазол (эффективен как антибактериальный препарат) получают по следующей схеме:



Расшифруйте приведенную схему.

24. При действии азотистой кислоты на амин состава  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$  выделяется азот и образуется спирт состава  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$  и алкен состава  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ . Озонолизом последнего получают ацетальдегид и метилэтилкетон. Установите строение амина.

25. Соединение молекулярной формулы  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ , взаимодействуя с азотистой кислотой, образует спирт состава  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ , который при окислении превращается во фталевую кислоту. Напишите формулу строения соединения  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ .

26. Вещество состава  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$  взаимодействует с серной кислотой с образованием двух разных солей. При обработке  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$  азотистой кислотой оно превращается в соединение  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ , а в результате окисления дает терефталевую (*n*-бензолдикарбоновую) кислоту. Назовите исходное вещество и приведите уравнения всех реакций.

27. Три изомерных амина (А, Б и В) имеют состав  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ . А и Б с азотистой кислотой образуют изомерные соединения Г и Д состава  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ . Г – окисляется до изомасляной кислоты; Д – до кетона. В – с  $\text{HNO}_2$  не реагирует. Напишите схемы превращений и назовите амины А, Б и В.

## 2.11. Диазо- и азосоединения. Азокрасители

1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

а) тетрафторбората *o*-нитрофенилдиазония; б) *p*-толилдиазонийхлорида; в) *m*-метоксифенилдиазониййодида; г) *n*-этоксифенил-*син*-диазотата калия; д) *n*-фторфенил-*анти*-диазогидроксида.

2. Чем различаются по строению диазо- и азосоединения? К какому из этих классов относятся соединения, приведенные в первом задании? Объясните следующие понятия: азогруппа, диазониевая группа, диазогруппа.

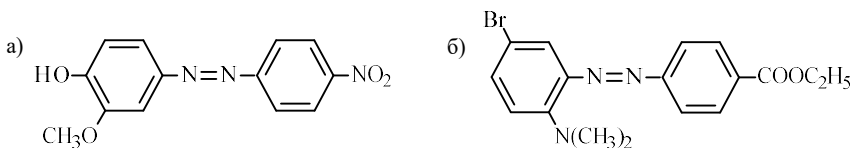
3. Приведите структурные формулы соединений:

а) 4-нитро-4'-диметиламиноазобензола; б) 3-карбокси-4-гидроксиазобензола; в) 5-(*n*-нитрофенилазо)-2-диметиламинобензолсульфокислоты.

4. Какую реакцию называют диазотированием? В каких условиях она проводится? Напишите структурные формулы диазотирующих агентов, образующихся при взаимодействии азотистой кислоты со следующими кислотами: а) соляной; б) бромистоводородной; в) серной.

Напишите реакцию диазотирования *n*-толуидина нитритом натрия в соляной кислотой среде. Рассмотрите механизм.

5. Какую реакцию называют азосочетанием? Какие диазо- и азосоставляющие нужно использовать для получения следующих азокрасителей:



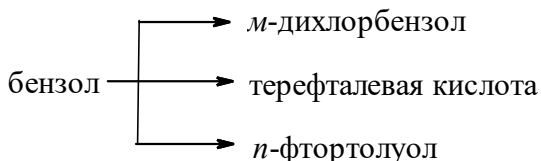
Укажите оптимальные условия реакции азосочетания и объясните, почему происходит изменение окраски при подкислении растворов указанных соединений?

6. Охарактеризуйте влияние заместителей в бензольном кольце диазосоединения на скорость азосочетания. Расположите приведенные ниже катионы в порядке возрастания их реакционной способно-

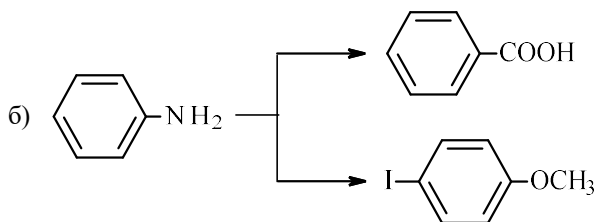
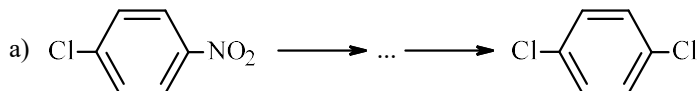
сти при взаимодействии с фенолом: а) *o*-бромфенилдиазония; б) *n*-сульфофенилдиазония; в) *o*-нитрофенилдиазония; г) *n*-толилдиазония; д) *n*-метоксифенилдиазония.

7. С хлоридом фенилдиазония в обычных условиях нафтол-2 реагирует по положению 1, 2-метилнафтол-1– по положению 4, а 1-метилнафтол-2 в реакцию не вступает. Объясните причины этого явления.

8. Осуществите синтезы следующих соединений с использованием солей диазония и их химических превращений:

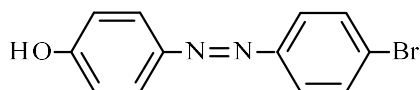


9. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения:



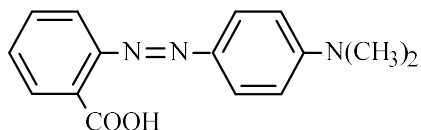
10. Какие соединения получаются при азосочетании хлорида фенилдиазония с  $\beta$ -нафтолом и последующим восстановлением продукта реакции гидросульфитом натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )?

11. Исходя из бензола, синтезируйте азокраситель следующего строения:



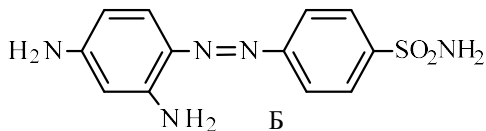
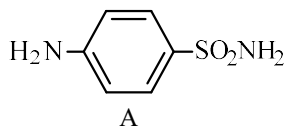


12. Напишите схему получения азокрасителя метилового красного, имеющего следующее строение:



Выберите (и обоснуйте выбор) исходные вещества. Какова структура красителя в кислой и щелочной среде?

13. Получите сульфамидные препараты: белый стрептоцид (А) и красный стрептоцид (Б) исходя из нитробензола.

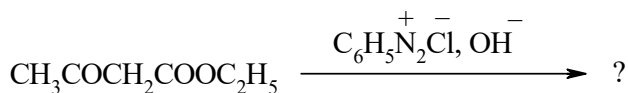


14. Установите строение соединения  $C_7H_{10}N_2$ , которое при действии азотистой кислоты и последующем нагревании с  $CuBr$  дает *n*-бромбензиловый спирт. Напишите все реакции.

15. Вещество состава  $C_{12}H_9BrN_2O$  обладает ярко-желтым цветом, растворяется в щелочах, а при восстановлении ( $Sn + HCl$ ) превращается в *n*-броманилин и *n*-аминофенол. Какое строение имеет исходное соединение? Приведите схему его синтеза из бензола.

16. Вещество состава  $C_7H_7Br$  подвергли окислению, затем нитрованию, далее – восстановлению и диазотированию. После обработки полученной соли диазония бромистым калием в присутствии  $CuBr$  была получена 3,4-дибромбензойная кислота в качестве единственного продукта реакции. Определите строение исходного вещества и напишите все реакции.

17. Завершите реакцию. Поясните строение продукта написанием его резонансных структур.



18. Из уксусной кислоты  $^{14}\text{CH}_3\text{COOH}$  получите  $^{14}\text{C}$ -дiazометан. Затем, используя его и доступные реагенты, синтезируйте  $\beta,\beta$ -диметилмасляную кислоту, содержащую метку  $\alpha$ - $^{14}\text{C}$ .

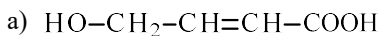
19. Из уксусной кислоты  $^{14}\text{CH}_3\text{COOH}$  получите diaзоуксусный эфир, содержащий метку в метиновой группе.

20. Кротоновая кислота введена в реакцию с diaзоуксусным эфиром, взятым в двойном избытке. Полученное соединение подвергают сначала термолузу, а затем – кислотному гидролизу. Каково будет строение полученного при этом соединения?

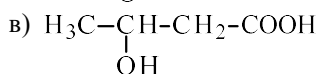
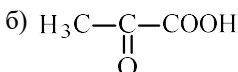
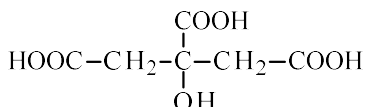
### 3. ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

#### 3.1. Гидрокси- и оксокислоты

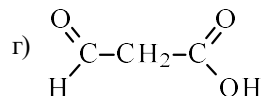
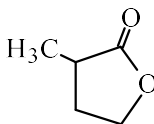
1. Назовите следующие соединения:



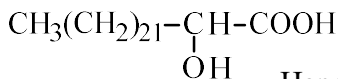
д)



е)



2. Назовите по систематической номенклатуре:



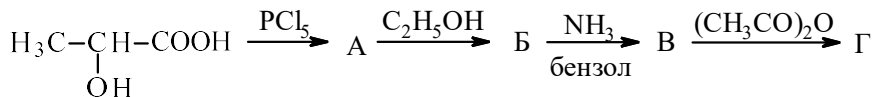
Цереброновая кислота

Возможна ли для нее стереоизомерия?

Напишите для этой кислоты реакции со следующими реагентами:

а)  $\text{HCl}$ ; б)  $\text{NaOH}$ ; в)  $\text{SOCl}_2$ ; г)  $\text{Na}$  металлический; д)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ( $\text{H}^+$ ). Что образуется при нагревании цереброновой кислоты?

3. Осуществите превращения:



4. Из ацетилен и неорганических реагентов получите молочную кислоту ( $\alpha$ -оксипропионовую). Приведите примеры селективных реакций по каждой из функциональных групп.

5. Предложите схему синтеза лимонной кислоты из 1,3-дихлорацетона.

6. Из этилацетата и неорганических реагентов получите ацетонил-ацетон.



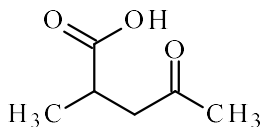
13. Натрий-ацетоуксусный эфир последовательно обработали бромистым этилом, металлическим натрием, хлористым аллилом, а затем провели кислотное расщепление (укажите условия). Напишите уравнения реакций и назовите образующиеся соединения.

14. Получите, исходя из этилацетата, соединение состава  $C_6H_{10}O$ , образующее оксим при действии гидроксилamina, дающее положительную иодоформную реакцию, обесцвечивающее щелочной раствор перманганата калия; при исчерпывающем восстановлении образующее *n*-гексан; одним из продуктов озонлиза этого вещества является формальдегид.

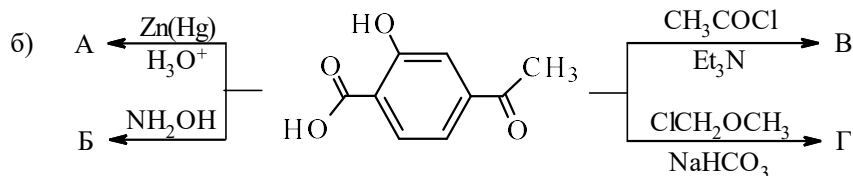
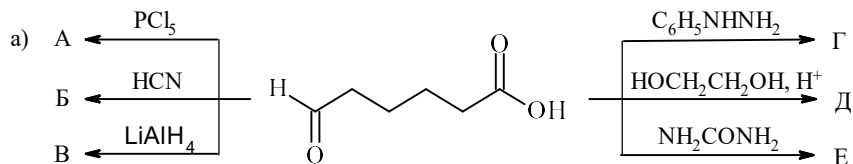
15. Из бензальдегида получите  $\alpha$ -гидрокси- $\alpha$ -фенилуксусную кислоту. Отличаются ли по химическим свойствам спиртовая группа OH и OH группа карбоксила? С помощью каких реакций в этом можно убедиться?

16. Предложите механизм внутримолекулярной этерификации  $\gamma$ -оксикарбоновой кислоты до  $\gamma$ -лактона.

17. Предложите метод синтеза соединения, структура которого приведена ниже, из неорганических реагентов:



18. Приведите уравнения реакций в том случае, когда они происходят, отметьте случаи, когда превращения не происходят.



19. В результате окисления кетокислоты А состава  $C_5H_8O_3$   $KMnO_4$  в кислой среде при нагревании была получена смесь уксусной, янтарной и малоновой кислот. При восстановлении кетокислоты А  $NaBH_4$  получено соединение, которое при нагревании ( $160^\circ C$ ) образует циклический продукт. Напишите упомянутые в задаче вещества и реакции.

20. Предложите метод синтеза этилового эфира 2-бензил-3-оксо-2-фенилбутановой кислоты из простых органических соединений (бензол,  $C_2$ ).

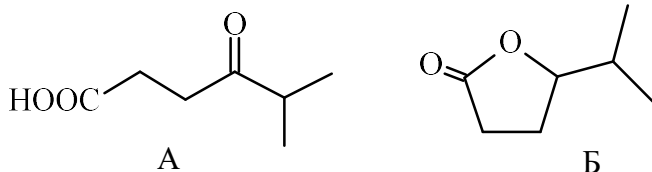
21. Из метилвинилкетона, этиленгликоля и других необходимых реагентов получите левулиновую (4-оксопентановую) кислоту.

22. Из пропаргилового спирта, малонового эфира и других необходимых реагентов получите левулиновую (4-оксопентановую) кислоту.

23. Напишите уравнения реакций левулиновой кислоты со следующими веществами (укажите условия):

- |                       |                      |
|-----------------------|----------------------|
| а) водород;           | г) пропиловый спирт; |
| б) синильная кислота; | д) гидразин;         |
| в) бисульфит натрия;  | е) фенилгидразин.    |

24. Из ацетоуксусного и малонового эфиров, метилиодида и других необходимых реагентов получите кетокислоту А и превратите ее в лактон Б.



25. Предложите метод, при помощи которого можно защитить от окисления альдегидную группу в соединении  $CH_3COCH_2CH_2CHO$  и превратить это вещество в альдегидокислоту  $HOOCCH_2CH_2CHO$ .

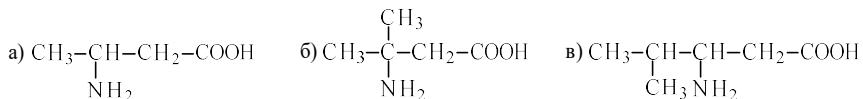


6. Какие аминонитрилы получаются при действии смеси цианистого калия и хлористого аммония (метод Н.Д. Зелинского) на следующие соединения:

- а) ацетон; г) изомаляновый альдегид;  
 б) пропионовый альдегид; д) 2-метилбутаналь?  
 в) метилэтилкетон;

Отметьте асимметрический атом углерода у исходных и конечных веществ. Как полученные соединения превратить в аминокислоты?

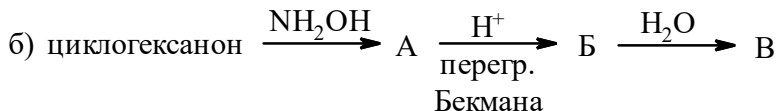
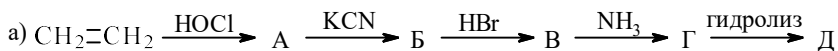
7. При получении β-аминокислот из альдегидов с малоновой кислотой в присутствии аммиака (метод В.М. Родионова) в качестве побочного продукта образуется ненасыщенная кислота этиленового ряда. Напишите уравнения основной и побочной реакции масляного альдегида с малоновой кислотой в присутствии аммиака. Предложите способ разделения полученных соединений. Из каких оксосоединений, используя метод Родионова, можно получить следующие аминокислоты:



8. Какие соединения образуются при взаимодействии следующих веществ:

- а) акриловая кислота и аммиак;  
 б) кротоновая кислота и диэтиламин;  
 в) диметилфумарат и аммиак;  
 г) акрилонитрил и диметиламин;  
 д) ацетоуксусный эфир и диметиламин;  
 е) молочная кислота и метиламин;  
 ж) масляная кислота и этиламин?

9. Напишите формулы веществ в следующих схемах:





10. Предложите схемы следующих синтезов:

- а) глицина из уксусной кислоты;
- б) аланина из этилена;
- в)  $\gamma$ -аминомасляной кислоты из ацетиленов;
- г) аланина из пировиноградной кислоты;
- д) 2-амино-2-метилбутановой кислоты из бутанола-2.

11. Исходя из этиленгликоля и других доступных реагентов получите серин –  $\alpha$ -амино- $\beta$ -гидроксипропионовую кислоту. Приведите проекционные формулы ее изомеров *D*- и *L*-ряда.

12. Предложите схему синтеза валина ( $\alpha$ -аминопропионовая кислота) из этанола и неорганических реагентов.

13. Напишите уравнения реакций  $\alpha$ -аминопропионовой кислоты со следующими веществами:

- а) водный раствор KOH;
- б) соляная кислота;
- в) бензоилхлорид + NaOH водн.;
- г) иодистый метил;
- д) уксусный ангидрид;
- е) этанол (в присутствии  $H_2SO_4$ );
- ж) азотистая кислота;
- з) бензилхлоркарбонат.

14. Напишите уравнения реакций между следующими веществами:

- а)  $\beta$ -аминопропионовая кислота и пропиловый спирт (укажите условия);
- б)  $\alpha$ -аминомасляная кислота и хлористый ацетил;
- в) натриевая соль глицина и пропаноилхлорид;
- г) метиловый эфир глицина и аммиак.

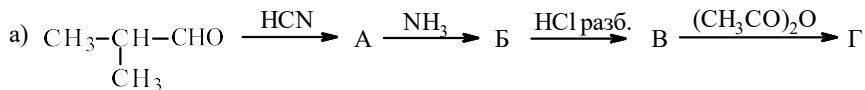
15. Какие соединения образуются при нагревании каждой из следующих аминокислот:

- а)  $\beta$ -аминопропионовой;
- б)  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -аминомасляной
- в)  $\alpha$ - и  $\beta$ -аминоизомасляной.

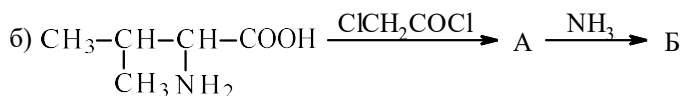
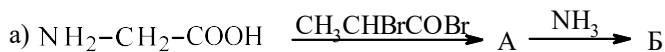
16. Какие соединения образуются при взаимодействии азотистой кислоты со следующими аминокислотами:

- а) аланином;
- б)  $\beta$ -аминомасляной кислотой;
- в) валином;
- г) лейцином;
- д) изолейцином

17. Напишите структурные формулы промежуточных и конечных продуктов в следующих схемах:



18. Напишите структурные формулы промежуточных и конечных продуктов в следующих схемах:



19. Напишите схему биуретовой реакции. Дают ли положительную реакцию  $\alpha$ -аминокислоты?

20. Какие аминокислоты обнаруживаются при помощи ксантопротеиновой реакции? Чем обусловлено появление желтых пятен на коже при попадании на нее концентрированной азотной кислоты? Напишите схемы ксантопротеиновой реакции для фенилаланина и тирозина.

21. Установите строение вещества  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ , которое обладает амфотерными свойствами, при реакции с азотистой кислотой выделяет азот, с этиловым спиртом образует соединение  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ , а при нагревании переходит в вещество состава  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ .

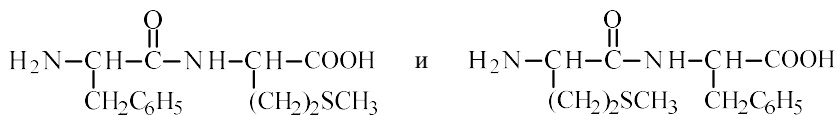
22. Определите строение вещества с брутто-формулой  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ , если известно, что оно растворяется в кислотах и щелочах, с этиловым спиртом образует соединение состава  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ , а при нагревании выделяет аммиак и переходит в соединение, при окислении которого образуется ацетон и щавелевая кислота.

23. Определите структуру тетрапептида, если в продуктах его неполного гидролиза идентифицированы аланин, изолейцин, метионин, тирозин и дипептиды Ala – Tyr, Met – Ala и Tyr – Pe.

24. В результате кислотного гидролиза неизвестного трипептида образуются две аминокислоты – глицин и лейцин. Предложите возможные

структуры исследуемого трипептида. Пригоден ли метод полного гидролиза для определения аминокислотной последовательности белков?

25. Предложите пути синтеза двух изомерных дипептидов:



### 3.3. Моно- и полисахариды

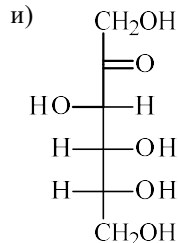
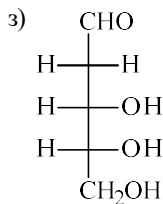
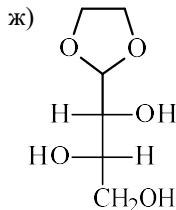
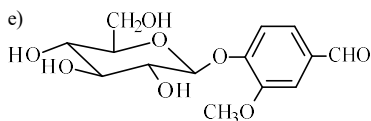
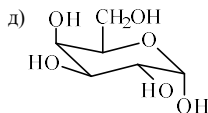
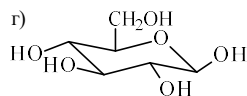
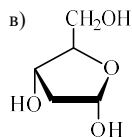
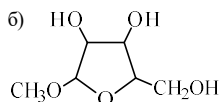
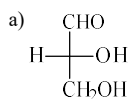
1. Объясните, можно ли считать формальдегид простейшим углеводом?

2. Какие из перечисленных ниже сахаров относятся к альдозам или кетозам, какие из них являются триозами, тетрозами и т.д.:

а) идоза; б) глюкоза; в) рибоза; г) фруктоза; д) треоза; е) эритролуза.

3. Среди приведенных соединений укажите:

а) восстанавливающие и невосстанавливающие моносахариды и их производные; б) соединения *D*- или *L*-ряда; в) пиранозные и фуранозные формы; г)  $\alpha$ - и  $\beta$ -формы:



4. Дайте определение понятиям: энантиомеры, диастереомеры, эпимеры, аномеры.

5. Изобразите формулы Хеуорса для следующих соединений:

а)  $\alpha$ -*L*-глюкопираноза;

б) метил- $\alpha$ -*D*-глюкопиранозид;

в) этил- $\beta$ -*D*-фруктофуранозид;

г) метил-2,3,4,6-тетра-*o*-метил- $\beta$ -*D*-глюкопиранозид;

д) этил- $\alpha$ -*D*-2-дезоксирибофуранозид-3,5-дифосфат;

е)  $\alpha$ -*D*-глюкопиранозидо- $\beta$ -*D*-фруктофуранозид.

6. Обозначьте абсолютную конфигурацию асимметрических атомов углерода в  $\alpha$ -*D*-рибозе по RS-системе Кана, Ингольда и Прелога.

7. Напишите схемы таутомерных превращений для следующих моносахаридов: а) *D*-глюкоза; б) *D*-фруктоза; в) *D*-рибоза.

8. Изобразите наиболее устойчивую конформацию а)  $\alpha$ -*D*-глюкопиранозы; б)  $\beta$ -*D*-глюкопиранозы. Укажите конформационное положение гидроксильных групп в пиранозном цикле для обоих аномеров. Какая из устойчивых конформаций (а или б) будет обладать меньшей энергией?

9. В водном растворе фруктозы при 20°C в равновесии с  $\beta$ -*D*-фруктопиранозой находится 23,6 % фруктофураноз, но совсем нет ни кето-формы, ни  $\alpha$ -*D*-фруктопиранозы. Изобразите эти данные в виде уравнения реакции. Почему, по вашему мнению, может отсутствовать последний изомер? Что произойдет если: а) фруктозу растворить в щелочи? б) водный раствор фруктозы обработать избытком фенилгидразина?

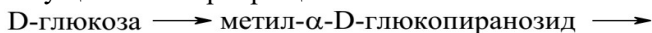
10. При осторожном окислении *L*-глюкозы (бромной водой или разбавленной азотной кислотой) образуется кислота. Напишите структурную формулу этой кислоты и ее  $\gamma$ - и  $\delta$ -лактонов.

11. Две оптически активные *D*-альдогексозы реагируют с горячей азотной кислотой, давая оптически неактивные гликаровые (сахарные кислоты). Напишите структуры этих моносахаридов.

12. Для *L*-глицеринового альдегида осуществите синтез Килиани–Фишера, а затем проведите окисление азотной кислотой полученных тетроз. Изобразите в виде проекции Фишера и назо-

вите дикарбоновые (сахарные) кислоты, которые при этом образуются. Какая из них будет оптически активной, а какая – нет, почему?

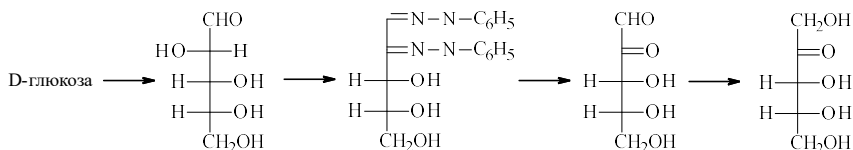
13. Осуществите превращения:



14. Напишите уравнение реакции образования серебряного зеркала для альдогексозы. Почему пищевой сахар не дает этой реакции, а инвертированный – дает?

15. *D*-фруктоза дает положительную реакцию с реактивом Толленса, хотя в ней отсутствует альдегидная группа. Объясните это явление.

16. Осуществите превращения:



17. Назовите два моносахарида, которые дают тот же озон, что и *L*-манноза.

18. Обладают ли оптической активностью продукты: а) восстановления *D*-рибозы  $\text{NaBH}_4$ ; б) окисления *D*-гулозы бромной водой?

19. Чем можно объяснить, что из всего многообразия моносахаридов в природных полисахаридах в качестве мономерных звеньев содержится почти исключительно *D*-глюкоза?

20. Какие эфиры клетчатки находят техническое применение? Назовите их и напишите формулы.

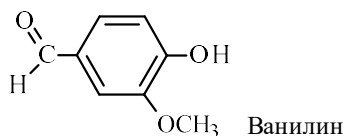
21. Объясните различия в строении целлюлозы, крахмала и гликогена.

22. Восстанавливающий, проявляющий мутаротацию, дисахарид лактоза (молочный сахар) гидролизуеться при действии разбавленных кислот с образованием *D*-глюкозы и *D*-галактозы. Исчерпывающее метилирование лактозы с помощью диметилсульфата или иодистого метила в щелочной среде приводит к октаметиллактозе, распадаю-

шейся в присутствии водных кислот на 2,3,4,6-тетраметилгалактозу и 2,3,6-триметилглюкозу. Напишите схемы указанных превращений.

23. Арбутин – (4-гидроксибензил-β-D-глюкопиранозид) содержится в листьях груши, которые осенью становятся черными из-за протекания процесса ферментативного расщепления (гидролиза). Напишите формулу арбутина и реакцию его гидролиза.

24. При ферментативном гидролизе ванильного сахара (природного гликозида стручков ванили) был выделен ванилин и глюкоза. Для исходного гликозида: а) напишите структурную формулу, если известно, что фермент селективно расщепляет только β-гликозидные связи; б) укажите аномерный атом углерода, гликозидную связь, агликонную часть. Является ли гликозид восстанавливающим сахаром или нет?



25. Стахиоза содержится в корнях некоторых видов растений. Установите структурную формулу стахиозы, исходя из приведенных данных. Напишите уравнения реакций.

1) кислотный гидролиз 1 моль стахиозы даёт 2 моль *D*-галактозы, 1 моль *D*-глюкозы и 1 моль *D*-фруктозы;

2) стахиоза – невосстанавливающий сахар;

3) при обработке стахиозы α-галактозидазой (ферментом, расщепляющим гликозидную связь, образованную галактозой) образуется смесь, содержащая *D*-галактозу, сахарозу и невосстанавливающий сахар – раффинозу;

4) кислотный гидролиз раффинозы даёт *D*-глюкозу, *D*-фруктозу и *D*-галактозу. Обработка раффинозы α-галактозидазой приводит к образованию *D*-галактозы и сахарозы. При обработке ее инвертазой (энзимом, расщепляющим сахарозу) образуется фруктоза и мелибиоза;

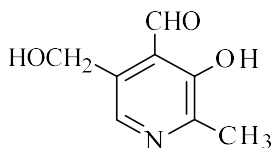
5) Метилирование стахиозы с последующим гидролизом даёт 2,3,4,6-тетра-*O*-метил-*D*-галактозу, 2,3,4-три-*O*-метил-*D*-галактозу, 2,3,4-три-*O*-метил-*D*-глюкозу и 1,3,4,6-тетра-*O*-метил-*D*-фруктозу.

## 4. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

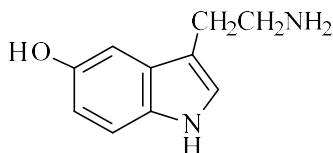
1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) фурфурол;
- б) пирозлиевая кислота;
- в) тетрагидрофуран;
- г) 4-метилтиофен -2-сульфокислота;
- д) пиррол-2-карбоновая кислота;
- е) индол-3-карбальдегид;
- ж) 2-амино-3-(индолил-3)пропановая кислота;
- з) 3-пиридинкарбоновая кислота;
- и) пиридон-2;
- к) 8-гидроксихинолин.

2. Назовите по систематической номенклатуре:



Пиридоксаль



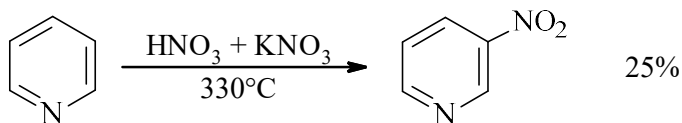
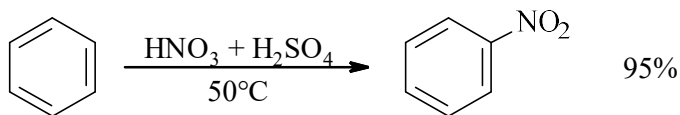
Серотонин

3. Постройте атомно-орбитальные модели молекул фурана и пиридина.

4. Какие из перечисленных ниже соединений обладают ароматическими свойствами: а) фурфурол; б) изохинолин; в) пиперидин; г) никотиновая кислота; д) пиримидин; е) пиррол.

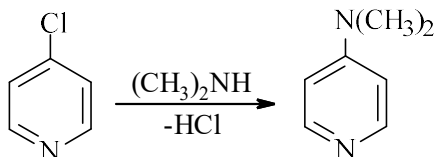
5. Дайте объяснение тому, что стабилизация вследствие циклического сопряжения падает в ряду: тиофен > пиррол > фуран.

6. Из приведенных ниже условий нитрования бензола и пиридина очевидно, что пиридин значительно менее активен в этом превращении, чем бензол. В чем, по Вашему мнению, причина такого поведения пиридина в реакции нитрования?



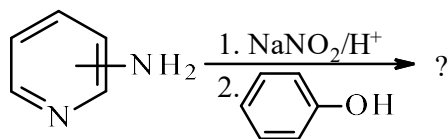
7. Изомерные хлорпиридины заметно различаются по способности обменивать хлор на нуклеофильные группы. Например, 2- и 4-хлорпиридины легко реагируют даже с водой, образуя соответствующие гидроксипиридины. В то же время 3-хлорпиридин стабилен не только в сходных, но и в более жестких условиях. В чем причины такого различного поведения хлорпиридинов?

8. 4-Хлорпиридин, в отличие от хлорбензола, легко превращается в 4-диметиламинопиридин при смешении с диметиламином. Каким, по Вашему мнению, может быть механизм такого обмена?



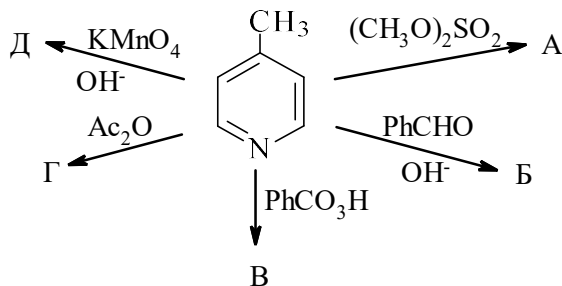
9. Сравните пиридин и пиперидин по их основности, отношению к уксусному ангидриду, иодистому метилу, азотистой кислоте. Напишите уравнения реакций.

10. Предложите методы синтеза  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ -аминопиридинов исходя из пиридина. Укажите строение продуктов указанного превращения для каждого из аминопиридинов:

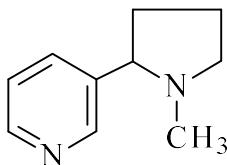




11. Укажите строение продуктов превращений в том случае, когда они происходят.



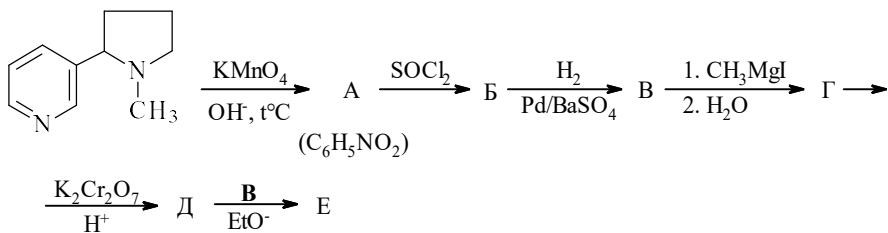
12. Никотин – алкалоид, содержится в листьях табачных растений (*Nicotiana tabacum*).



Укажите типы гетероциклов в этом соединении. Рассмотрите электронные эффекты обоих атомов азота, сравните их основность. Напишите реакции никотина с:

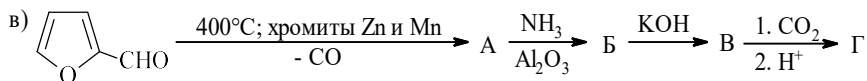
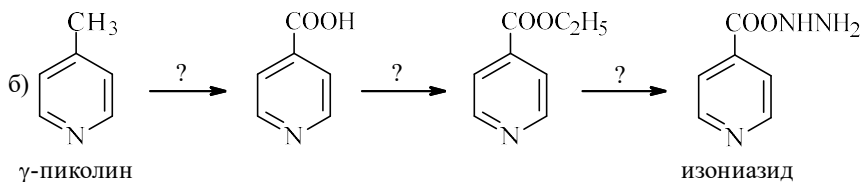
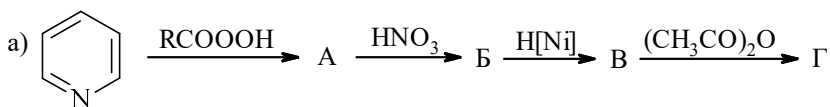
а)  $\text{HCl}$ ; б)  $\text{Cl}_2$  при УФ-облучении; в)  $\text{Cl}_2 / \text{FeCl}_3$ ; г)  $\text{KMnO}_4$ .

13. Укажите строение всех продуктов в цепочке превращений:



14. Объясните, почему в реакциях электрофильного замещения в пирроле замещение протекает по положению 2, а в индоле по положению 3.

15. Осуществите превращения:



Назовите все соединения по систематической номенклатуре.

16. Предложите схему синтеза 3-хлорпиридина из пиридин-3-сульфокислоты.

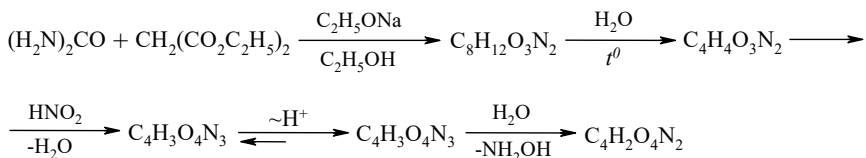
17. Получите скатол (3-метилиндол) с помощью синтеза Фишера. Из какого карбонильного соединения следует при этом исходить?

18. Для пиррола напишите реакции нитрования, сульфирования, азосочетания с продуктом диазотирования *N,N*-диметил-*n*-фенилендиамин (укажите реагенты, продукты, условия реакции). Укажите, как можно превратить пиррол в тиофен и осуществить его формилирование с последующим взаимодействием полученного продукта со щелочью; ртутирование и взаимодействие продукта реакции с иодом.

19. Укажите, как можно осуществить следующие превращения фурана (приведите реагент, продукт и охарактеризуйте условия реакции): нитрование, азосочетание с продуктом диазотирования *n*-хлоранилина. Как осуществить превращение фурана в тиофен?

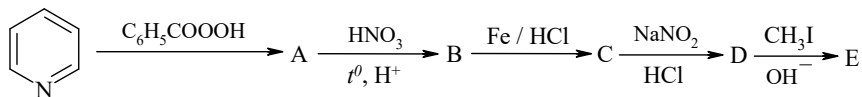
20. Установите строение соединения формулы  $C_9H_7N$ , если в результате его озонлиза получены глиоксаль и 2,3-диацетилпиридин.

21\*. Один из красителей пиридинового ряда получают путём следующих превращений:



Конечный продукт образует бесцветный гидрат под действием воды. Представьте его структуру.

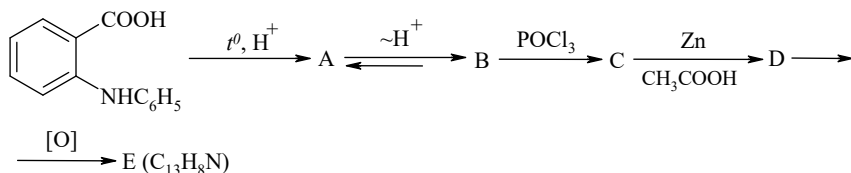
22. Выполните схему превращений, назовите полученные соединения:



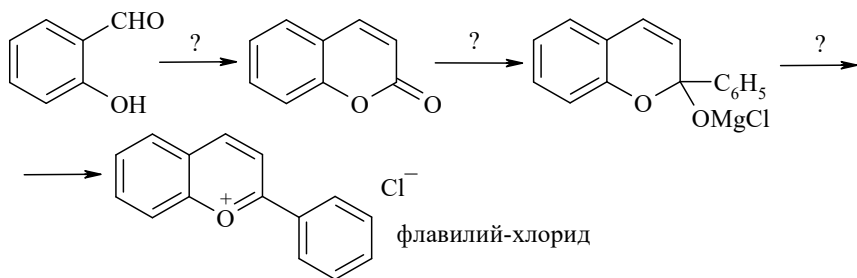
23. Проставьте недостающие реагенты в условиях реакций в схеме синтеза алкалоида пиридинового ряда – кониина:

Ацетилен (2 моль)  $\rightarrow$  пиридин  $\rightarrow$   $\alpha$ -пиколин  $\rightarrow$  1-( $\alpha$ -пиридил)пропен  $\rightarrow$   
 $\rightarrow$  кониин (2-пропилпиперидин).

24. Выполните схему превращений, назовите полученные соединения:



25. Красная и синяя окраска многих цветов и фруктов обусловлена наличием в них антоцианинов, гликозидов пирилевых солей. Начальным членом ряда этих солей является хлорид флавилия, который можно синтезировать по схеме, приведённой ниже:



Проставьте недостающие реагенты в схеме превращений, ведущей к образованию соли флавилия. Обладает ли конечный продукт ароматичностью?

## ЛИТЕРАТУРА

1. Реутов, О.А. Органическая химия / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. Т. 1-4. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012.
2. Шабаров, Ю.С. Органическая химия / Шабаров Ю.С. – М.: Лань, 2011.
3. Органическая химия / Под ред. Н.А. Тюкавкиной. Кн.1 – М.: Дрофа, 2003.
4. Органическая химия / Под ред. Н.А. Тюкавкиной. Кн.2 – М.: Дрофа, 2008.
5. Дерябина, Г.И. Введение в органическую химию. Часть I. Химическая связь и взаимное влияние атомов в органических соединениях: метод. указания / Г.И. Дерябина, Г.Ф. Названова, А.В. Соловов. – Самара: Изд-во «Самарский университет», 1997.
6. Терней, А. Современная органическая химия / А. Терней; под ред. Н.Н. Суворова; пер. с англ. – Т. 1,2. – М.: Мир, 1981.
7. Гауптман, З. Органическая химия / З. Гауптман, Ю. Грефе, Х. Ремане. – М.: Химия, 1979.
8. Ливанцов, М.В. Органическая химия. Задачи по общему курсу с решениями / М.В. Ливанцов, Г.С. Зайцева, Л.И. Ливанцова [и др.]. – Ч. 1,2. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015.
9. Резников, В.А. Сборник задач и упражнений по органической химии/ В.А. Резников. – СПб.: Лань, 2014.
10. Сарычева, Т.А. Сборник задач по органической химии с решениями / Т.А. Сарычева, Л.В. Тимощенко, В.Д. Филимонов [и др.]. – Ч. 1-3. – Томск, 2016.
11. Курц, А.Л. Задачи по органической химии с решениями / А.Л. Курц, М.В. Ливанцов, А.В. Чепраков [и др.]. 4-е изд. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014.
12. Денисов, В.Я. Сборник задач по органической химии / В.Я. Денисов, Д.Л. Мурышкин, Т.Б. Ткаченко [и др.]. – СПб.: Лань, 2014.
13. Задачи и упражнения по органической химии. – СПб.: Химиздат, 2009.

14. Сборник задач по органической химии / Под ред. А.Е. Агронома-ва. – М.: Изд-во МГУ, 2000.
15. Руководство к лабораторным занятиям по органической химии / Под ред. Н.А. Тюкавкиной. – М.: Дрофа, 2003.
16. Названова, Г.Ф. Вопросы и задачи по органической химии для студентов-химиков / Г.Ф. Названова. – Ч. 1,2. – Самара: Изд-во «Самарский университет», 1997-1998.
17. Веселовская, Т.К. Вопросы и задачи по органической химии / Т.К. Веселовская, И.В. Мачинская, Н.М. Пржиялговская. – М.: Высшая школа, 1988.
18. Вопросы и задачи по органической химии / Под ред. Н.Н. Суво-рова. – М.: Высшая школа, 1988.
19. Альбицкая, В.М. Задачи и упражнения по органической химии / В.М. Альбицкая, В.И. Серкова – М.: Высшая школа, 1983.
20. Кост, А.Н. Упражнения и задачи по органической химии / А.Н. Кост, Р.С. Сагитуллин, А.П. Терентьев – М.: Высшая школа, 1974.
21. Гото Т., Хирата И., Стоут Г. Современная органическая химия в вопросах и ответах / Пер. с англ. Н. С. Зефиоров. – М.: Мир, 1971.
22. Задачи и упражнения по органической химии. – М.: Изд-во МГУ, 1971.
23. Барле, Р. Пособие для изучающих органическую химию / Р. Бар-ле, Ж.-Л. Пьер; пер. с фр. Н.Д. Антонова, Ю.А. Устынюк. – М.: Мир, 1971.

Учебное издание

*Данилин Андрей Александрович,  
Нечаева Ольга Николаевна*

**ГОМО- И ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ  
ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.  
ОТ ТЕОРИИ К ПРАКТИКЕ**

*Учебное пособие*

Редактор И.И. Спиридонова  
Компьютерная верстка И.И. Спиридоновой

Подписано в печать 13.06.2019. Формат 60 × 84 1/16.

Бумага офсетная. Печ. л. 7,5.

Тираж 25 экз. Заказ . Арт. – 17(Р1У)/2019.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»  
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)  
443086, САМАРА, МОСКОВСКОЕ ШОССЕ, 34.

---

Изд-во Самарского университета.  
443086, Самара, Московское шоссе, 34.

