

# **ПИТАННЯ І ЗАВДАННЯ З ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ**

## **НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК**

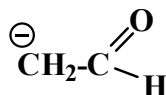
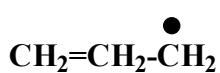
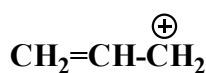
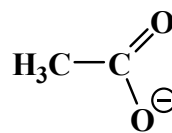
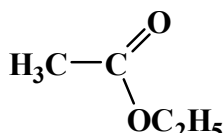
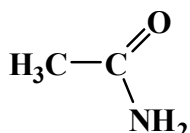
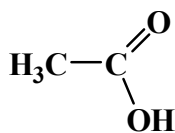
**Навчально-методичний посібник «Питання і завдання з органічної хімії» містить набір завдань і питань для освоєння і закріплення знань, отриманих при прослуховуванні курсу лекцій з органічної хімії студентами медичного факультету спеціальності «фармація». Завдання і питання відображають сучасний рівень у викладанні органічної хімії і містять всі основні розділи, необхідні для розуміння молекулярних основ біохімії та фармацевтичної хімії.**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

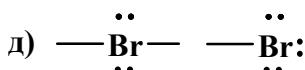
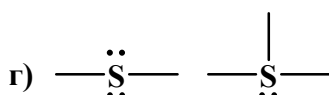
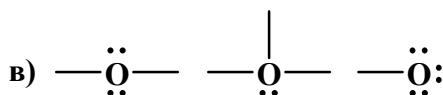
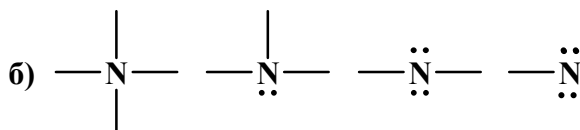
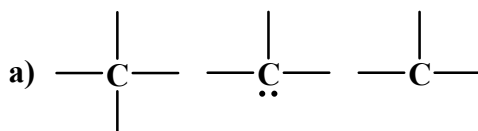
Глава 1.	Основные понятия	3
Глава 2.	Алканы	4
Глава 3.	Алкены	7
Глава 4.	Алкины	12
Глава 5.	Диены	15
Глава 6.	Циклоалканы	17
Глава 7.	Галогенопроизводные	21
Глава 8.	Металлорганические соединения	25
Глава 9.	Спирты. Тиоспирты	26
Глава 10.	Амины	30
Глава 11.	Альдегиды и кетоны	35
Глава 12.	Одноосновные карбоновые кислоты и их функциональные производные.	39
Глава 13.	Двухосновные карбоновые кислоты. Малоновый эфир.	45
Глава 14.	Оксикислоты, аминокислоты, галоидокислоты.	47
Глава 15.	Оксокислоты	50
Глава 16.	Углеводы	53
Глава 17.	Арены	57
Глава 18.	Галогенарены	66
Глава 19.	Аренсульфокислоты и нитроарены	71
Глава 20.	Аминосодержащие арены, аза- и диазапроизводные.	72
Глава 21.	Фенолы, аминоспирты, аминофенолы.	78
Глава 22.	Ароматические альдегиды, кетоны, кислоты.	83
Глава 23.	Гетероциклы.	85
Приложение		91
Литература		96

## ГЛАВА 1 ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

1. Приведите электронные конфигурации элементов первых двух периодов системы Д.И.Менделеева. Для атомов С, N, O приведите распределение валентных электронов в  $sp^3$ ,  $sp^2$  и  $sp$  (кроме O) гибридизации, опишите форму гибридизованных орбиталей и приведите примеры соответствующих молекул. Определите тип гибридизации атомов С, N, O в ниже приведенных соединениях и изобразите их строение с помощью электронных орбиталей:

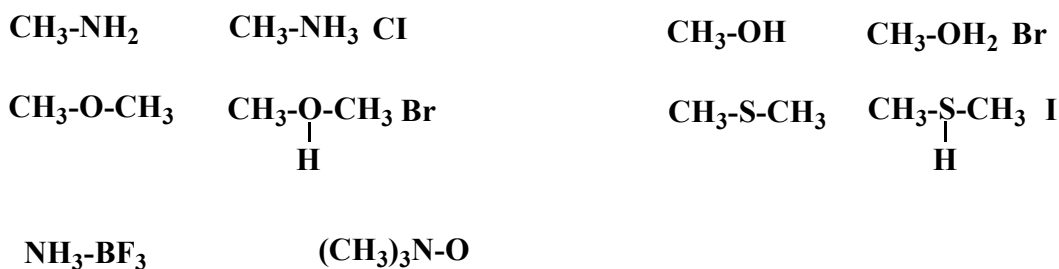


2. Определите формальные заряды фрагментов молекул (черточки обозначают обобществленную пару с каким-либо другим атомом).

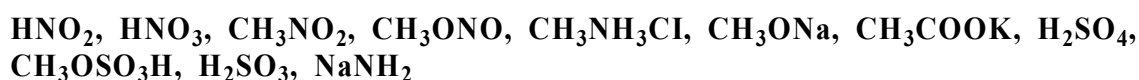


3. Дайте определение понятиям: атом, катион, анион, радикал. Укажите точками все внешние электроны в следующих частицах: а)  $\text{H}$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{H}^+$  б)  $\text{Br}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Br}^+$  в)  $\cdot\text{CH}_3$ ,  $\bar{\text{C}}\text{H}_3$ ,  $^+\text{CH}_3$ , г)  $\text{HO}\cdot$ ,  $\text{HO}^-$ ,  $\text{HO}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Назовите эти частицы.

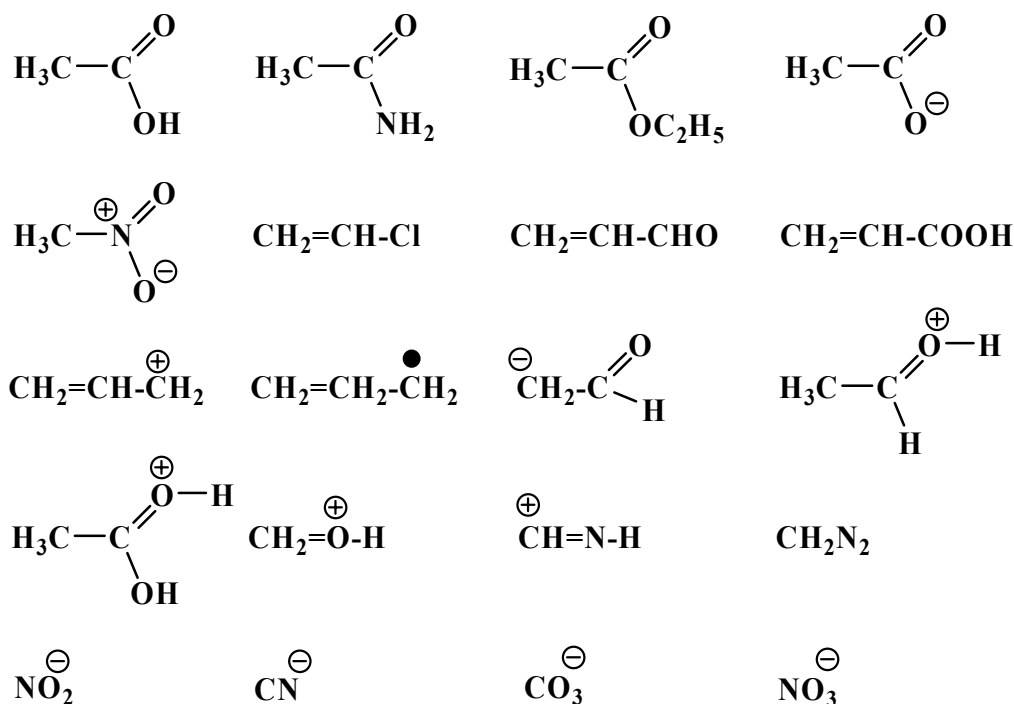
4. Дайте определение основным типам химической связи. Охарактеризуйте химические связи в соединениях, структурные формулы которых приведены ниже. Дополните указанные формулы соединений неподеленными парами электронов у атомов (покажите их точками) и поставьте, где необходимо, заряды:



5. Изобразите формулы приведенных ниже соединений в виде структур Льюиса. Укажите тип гибридизации всех элементов (кроме атома водорода и металлов).



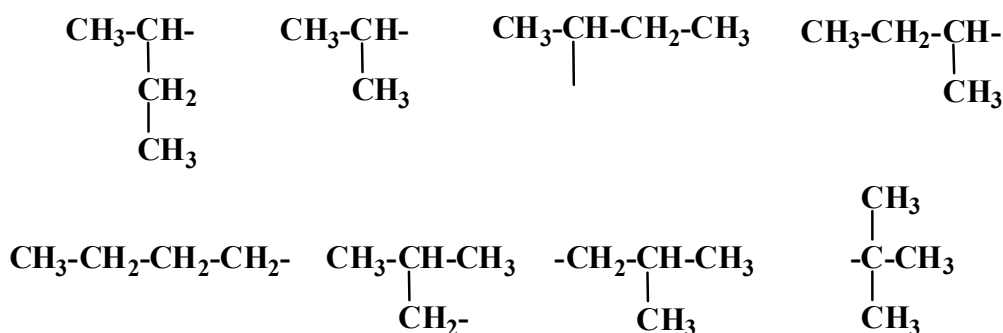
6. Опишите приведенные ниже соединения и частицы методом резонанса (все резонансные структуры должны быть изображены в виде структур Льюиса).



## ГЛАВА 2 АЛКАНЫ

7. Приведите молекулярные и структурные формулы метана, этана, пропана, бутана и изобутана. Отметьте первичные, вторичные и третичные атомы углерода. Образуйте от этих углеводородов все возможные одновалентные радикалы (алкилы). Назовите их.

8. Назовите приведенные алкилы. Отметьте идентичные:

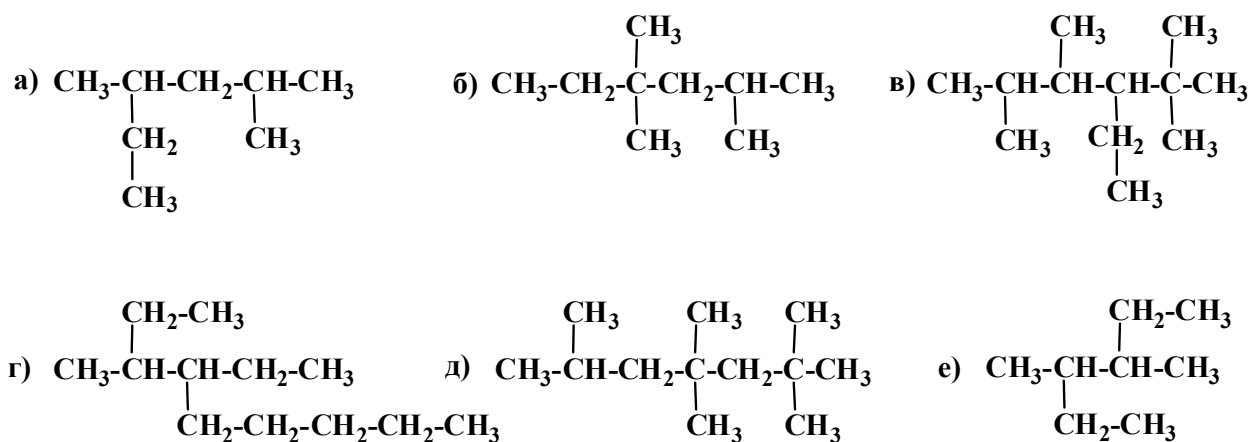


9. Какие соединения называются структурными изомерами? Приведите структурные формулы всех изомерных пентанов и гексанов. Назовите их по рациональной и международной номенклатуре.

10. Напишите структурные формулы соединений и назовите их по международной номенклатуре: а) метилэтилизопропилметан; б) триметилизопропилметан; в) диметил-*n*-бутилметан; г) метилпропил-*трет*-бутилметан; д) диэтилизобутилметан; е) тетраметилметан.

11. Напишите структурные формулы соединений и назовите их по рациональной номенклатуре: а) 2,3,4-триметилпентан; б) 3,3-диметилгексан; в) 2,4-диметил-3-этилпентан; г) 2,2,3,3-тетраметилгексан.

12. Назовите углеводороды по рациональной и международной номенклатурам:



13. Нарисуйте атомно-орбитальные модели молекул метана, этана, бутана. Каково пространственное строение этих молекул?

14. Приведите проекции Ньюмена для предельных конформаций этана. Объясните затруднение свободного вращения метильных групп относительно друг друга. Какова энергия вращательного барьера? Объясните различную стабильность конформаций.

15. Какова реакционная способность алканов? Назовите реакции, в которые они вступают. Дайте определение следующим понятиям: а) гомолитический разрыв связи; б) свободный радикал; в) реакция радикального замещения на примере бромирования и хлорирования пропана. В каком направлении преимущественно протекают реакции радикального замещения в алканах?

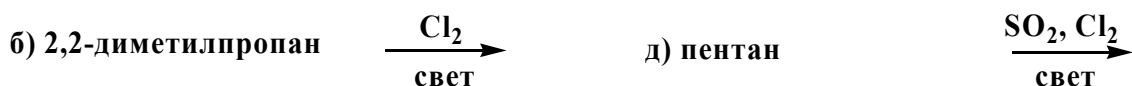
16. С какими из приведенных соединений реагирует *n*-бутан при заданных условиях? Напишите эти реакции. Для реакций, отмеченных звездочками, приведите механизмы: а)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.),  $20^\circ\text{C}$ ; б)  $\text{HNO}_3$  (конц.),  $20^\circ\text{C}$ ; в)  $\text{Na}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ; г)  $\text{Br}_2$ , в темноте,  $20^\circ\text{C}$ ; д\*)  $\text{Br}_2$ , на свету,  $20^\circ\text{C}$ ; е)  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ; ж\*)  $\text{HNO}_3$  (разб.),  $140^\circ\text{C}$ , давление; з)  $\text{O}_2$ , пламя; и)  $\text{HBr}$ ; к)  $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ , освещение,  $20^\circ\text{C}$ ; л)  $\text{I}_2$ , освещение,  $20^\circ\text{C}$ .

17. Изобразите строение метильного, этильного, изопропильного и *трет*-бутильного радикалов с помощью атомно-орбитальных моделей. Охарактеризуйте влияние алкильных групп на относительную устойчивость свободных углеводородных радикалов. Поясните понятие гиперконъюгации. Расположите углеводородные радикалы в порядке возрастания термодинамической устойчивости.

18. Напишите реакцию монохлорирования 2-метилбутана. Опишите отдельные стадии свободнорадикального цепного процесса. Какие углеводородные радикалы образуются в медленной стадии? Сравните их устойчивость. В каком направлении скорость реакции будет наибольшей?

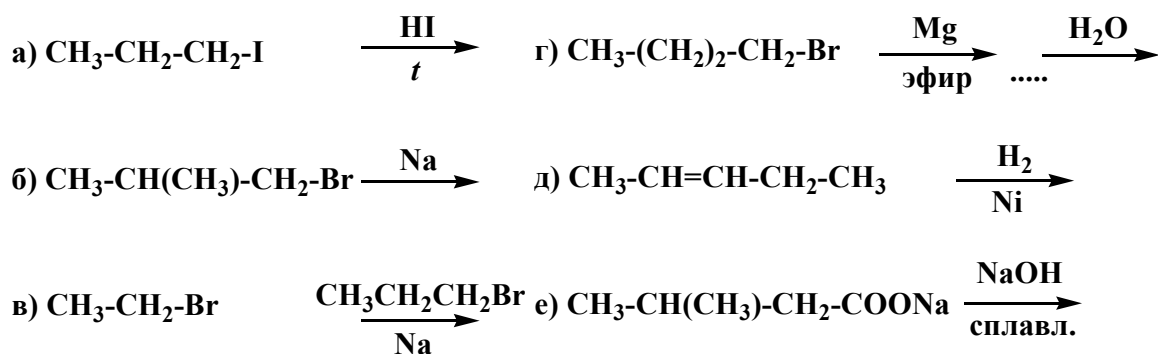
19. Какие соединения образуются из следующих углеводородов при бромировании на свету: а) *n*-бутана; б) 2-метилбутана; в) 2,3-диметилбутана; г) 2,2,3-триметилбутана?

20. Напишите уравнения реакций и назовите образующиеся продукты:



21. Напишите реакцию М.И. Коновалова для следующих углеводородов: а) этана; б) *n*-пентана; в) 2-метилбутана. В каких условиях протекает реакция? Какой углеводород наиболее легко будет подвергаться превращению? Дайте объяснения.

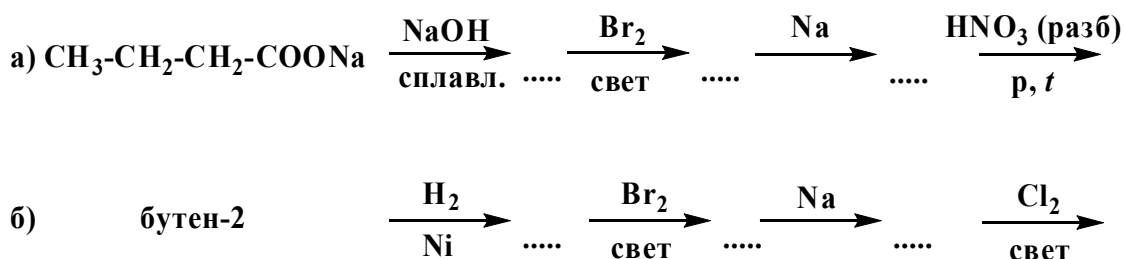
22. Назовите алканы, являющиеся продуктами следующих реакций:



23. Как можно получить *n*-бутан из указанных соединений: а) *n*-бутилиодида; б) *втор*-бутилбромида; в) хлористого этила; г) бутена-2; д) валериановой кислоты; е) пропионовой кислоты. Приведите схемы реакций.

24. Из солей, каких карбоновых кислот можно получить пропан, бутан, изобутан?

25. Назовите соединения, образующиеся в следующих реакциях:



26. Углеводород  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  при хлорировании образует только одно монохлорзамещенное соединение. Какое строение имеет исходный углеводород?

27. Установите строение алкилиодида, который при нагревании с HI дает изобутан, а с Na образует 2,5-диметилгексан. Приведите схемы реакций.

28. Углеводород  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  в условиях реакции Коновалова превращается в третичное нитропроизводное. Какое строение имеет исходное соединение?

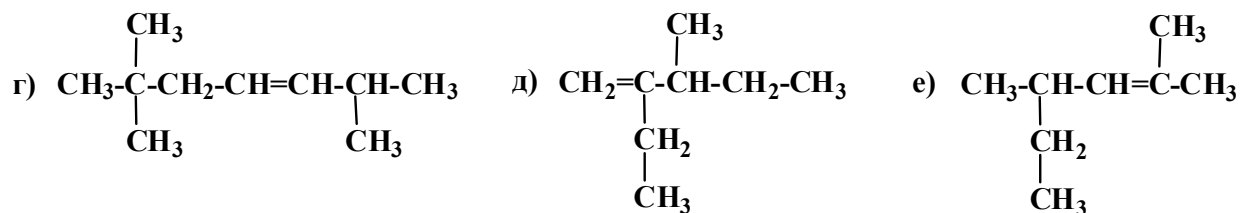
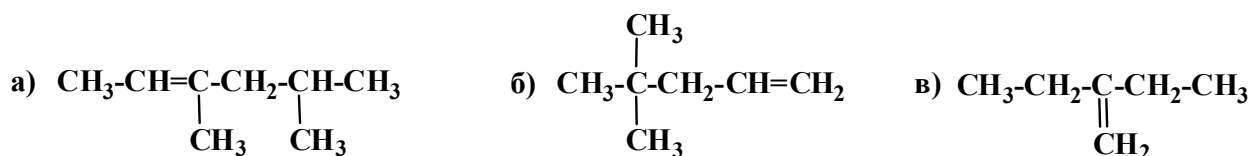
### ГЛАВА 3 АЛКЕНЫ

29. Напишите структурные формулы этена, пропена, двух бутенов и изобутена. Назовите эти соединения по рациональной и международной номенклатуре.

30. Напишите структурные формулы соединений и назовите их по международной номенклатуре: а) *трет*-бутилэтилен; б) тетраэтилэтилен; в) *симм*-диизопропилэтилен; г) *несимм*-пропил-*втор*-бутилэтилен; д) триметилэтилэтилен.

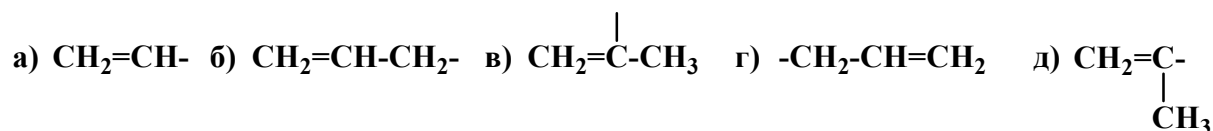
31. Напишите структурные формулы соединений и назовите их по рациональной номенклатуре: а) 3,4-диметил-3-гексен; б) 2,3,5-триметил-2-гексен; в) 2,2,5,5-тетраметил-3-гексен; г) 2-метил-3,4-диэтил-3-гексен.

32. Назовите следующие алкены:



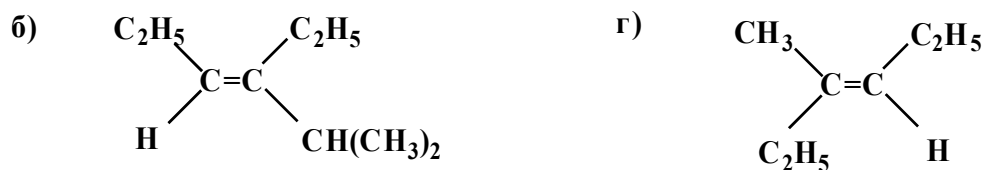
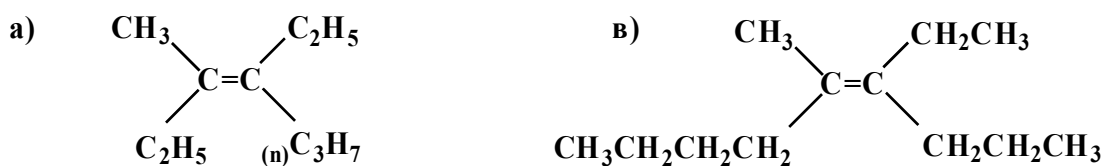
33. Напишите структурные формулы всех изомерных алкенов состава  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ . Назовите их.

34. Назовите углеводородные остатки и отметьте идентичные:



35. Объясните существование двух изомерных бутенов-2. Приведите их проекционные формулы и назовите. Какие соединения называются геометрическими изомерами? В чем отличие понятий “конформация” и “конфигурация”?

36. Назовите алкены с учетом их конфигурации по Z,E-номенклатуре:



37. Напишите формулы следующих соединений: а) (E)-бутена-2; б) (Z)-2-пентена; в) (E)-3-гексена; г) (Z)-3-метилпентена-2.

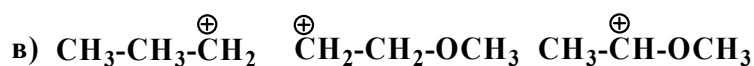
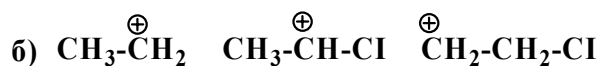
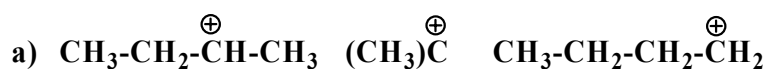


38. Сравните отношение к бромбу изобутана на свету и изобутена в  $\text{CCl}_4$ . В чем причина различного протекания реакций? Приведите их механизмы. Нарисуйте графики изменения потенциальной энергии и укажите, каким структурам отвечают экстремумы кривых.

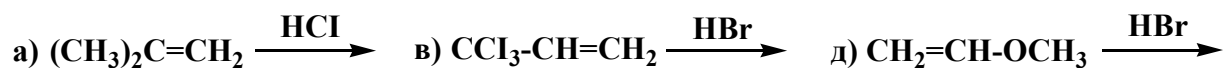
39. Напишите реакции бутена-1 с указанными реагентами. Для случаев, отмеченных звездочками, приведите механизмы: а)  $\text{Br}_2$  ( $\text{CCl}_4$ ); б)  $\text{Cl}_2$  ( $\text{CCl}_4$ ); в)  $\text{Cl}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ; г\*)  $\text{HBr}$ ; д)  $\text{HCl}$ ; е)  $\text{HI}$ ; ж\*)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; з\*)  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}^+$ ); и)  $\text{HBr}$ ,  $\text{ROOR}$ . Охарактеризуйте химические свойства алкенов на примере этих реакций. Дайте определение следующим понятиям: а) гетеролитический разрыв  $\pi$ -связи; б) электрофил; в) карбокатион; г) реакция электрофильного присоединения; д) реакция радикального присоединения.

40. Напишите схемы двух конкурирующих реакций бутена-1 с  $\text{HBr}$  (в темноте при  $20^\circ$ ). Приведите их механизмы и графики изменения потенциальной энергии. По какому пути скорость взаимодействия будет наибольшей и почему? Изложите правило Марковникова в эмпирической форме и в современной трактовке.

41. Какие частицы называются карбокатионами? Изобразите атомно-орбитальную модель метилкатиона. Охарактеризуйте влияния электронодонорных и электроноакцепторных групп на относительную устойчивость карбокатионов. В каждом ряду расположите карбокатионы в порядке возрастания их устойчивости:



42. В каком направлении преимущественно протекают реакции электрофильного присоединения? Предскажите главные продукты реакции:



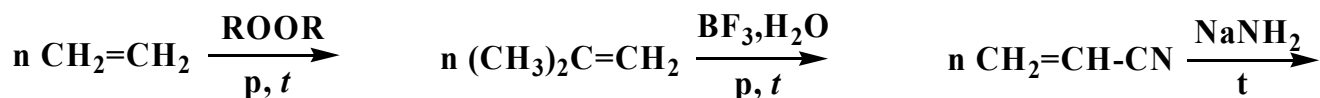
43. Объясните изменение реакционной способности в реакциях электрофильного присоединения в следующих рядах алкенов и реагентов:

а)  $\text{CH}_2=\text{CH}_2 < \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ ; б)  $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ ; в)  $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ .

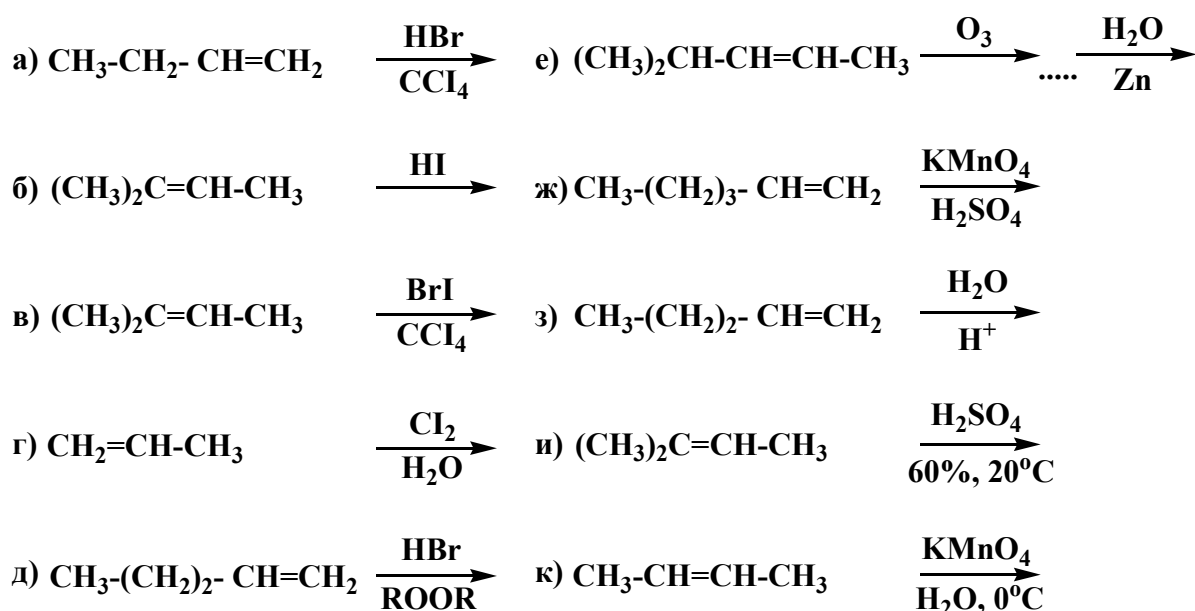
44. Гидратация *трет*-бутилэтилена в присутствии кислоты приводит к спиртам а и б, но не к в. Объясните, почему это происходит:

а)  $(\text{CH}_3)_3\text{C-CH(OH)CH}_3$ ; б)  $(\text{CH}_3)_2\text{C(OH)-CH(CH}_3)_2$ ; в)  $(\text{CH}_3)_3\text{C-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .

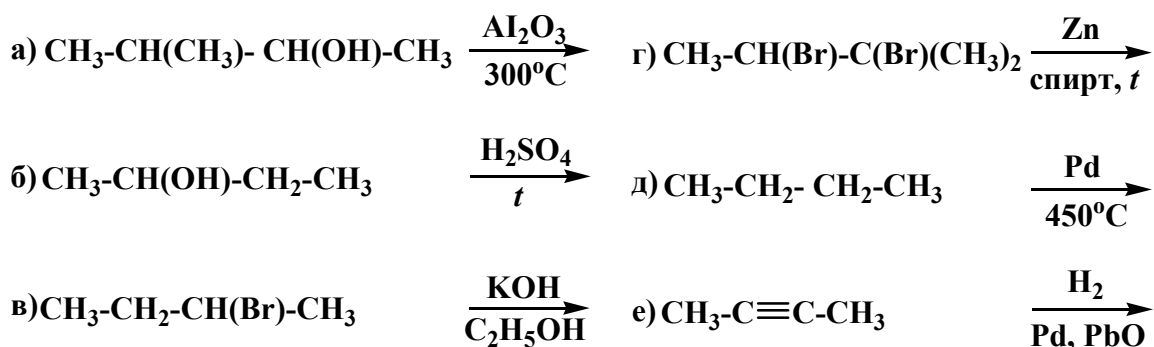
45. Какое соединение образуется при взаимодействии пропена с  $\text{HBr}$  в присутствии пероксидов? Приведите механизм реакции. Способны ли  $\text{HCl}$  и  $\text{HI}$  к такому взаимодействию? Дайте объяснение.
46. Напишите реакции пропена с хлором в следующих условиях: а) в  $\text{CCl}_4$ ,  $20^\circ\text{C}$ ; б) в воде или этаноле,  $20^\circ\text{C}$ ; в) в газовой фазе при температуре  $500^\circ\text{C}$ . Почему пропен в зависимости от условий по-разному реагирует с хлором? Приведите механизмы этих реакций.
47. Напишите продукты реакций окисления пентена-2 в следующих условиях: а)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}$ , б)  $\text{KMnO}_4$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ); в)  $\text{OsO}_4$ , затем  $\text{NaHSO}_3$ ; г)  $\text{O}_3$ , затем  $\text{Zn}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ); д)  $\text{KMnO}_4$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $t$ ); е)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $t$ ).
48. Напишите реакции озонлиза и исчерпывающего окисления для приведенных ниже алкенов. Укажите условия: а)  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$ ; б)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ ; в)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ; г)  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ .
49. Как химическим путем можно отличить пары соединений: а) *n*-гексан и гексен-2; б) гексен-2 и гексен-3; в) 2-метилпентен-2 и 3-метилпентен-2?
50. Напишите схему получения полипропена. Укажите условия. Дайте определение понятиям: полимеризация, мономер, полимер, степень полимеризации.
51. Какие полимеры можно получить в указанных условиях? Приведите механизмы этих реакций:



52. Напишите уравнения реакций. Назовите исходные соединения и тип химического превращения. Для случаев в), г), д), приведите механизм реакций:



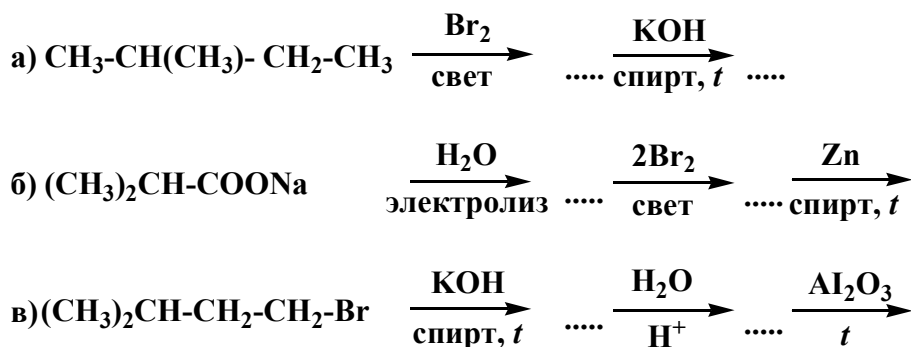
53. Напишите уравнения реакций и назовите образующиеся продукты:



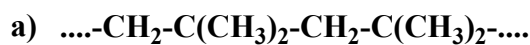
54. Какими реакциями и какие алкены можно получить, исходя из следующих соединений: а)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2\text{CH}_3$ ; б)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ; в)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCl}(\text{CH}_3)_2$ ; г)  $\text{CH}_2\text{Br-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ .

55. Из каких спиртов и алкилгалогенидов можно получить 2-метилгексен-2? Приведите схемы реакций. Сформулируйте правило Зайцева.

56. Напишите уравнение всех последовательных реакций. Назовите все полученные углеводороды:



57. Из каких мономеров и в каких условиях можно получить полимеры указанного строения:



58. Напишите структурную формулу алкена, при озонлизе которого получается смесь ацетона и уксусного альдегида.

59. Соединение  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$  при нагревании со спиртовым раствором щелочи образует вещество, которое в условиях жесткого окисления превращается в ацетон и пропионовую кислоту. Какое строение может иметь исходное бромпроизводное? Каким встречным синтезом можно установить строение исходного соединения?

60. Соединение  $C_5H_{10}$  при каталитическом гидрировании образует 2-метилбутан. Если же на исходное соединение подействовать бромистоводородной кислотой в присутствии перекиси и затем полученный продукт нагреть с металлическим натрием, то образуется 2,7-диметилотан. Укажите строение соединения  $C_5H_{10}$ .

61. Два изомерных соединения состава  $C_8H_{16}$  с бромистоводородной кислотой образуют одно и тоже соединение, которое идентично главному продукту фотохимического бромирования 2,2,4-триметилпентана. Каково строение изомеров  $C_8H_{16}$ ?

62. При электролизе водного раствора соли кислоты  $RCOONa$  было получено соединение  $C_6H_{14}$ , которое образуется также при каталитическом гидрировании 2,3-диметилбутена-2. Установите строение кислоты и напишите схемы реакций.

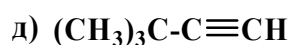
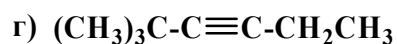
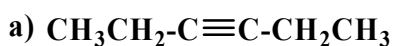
## ГЛАВА 4 АЛКИНЫ

63. Приведите структурные формулы всех изомерных алкинов состава  $C_5H_8$ . Назовите их по рациональной и международной номенклатурам. Отметьте алкины с концевой тройной связью.

64. Напишите структурные формулы ацетиленовых углеводородов и назовите их по международной номенклатуре: а) метилэтилацетилен; б) этилизопропилацетилен; в) *трет*-бутилацетилен; г) *втор*-бутилизобутилацетилен.

65. Напишите структурные формулы алкинов и назовите их по рациональной номенклатуре: а) пентин-1; б) гексин-2; в) 4-метилпентин-2; г) 2,5-диметилгептин-3; д) гексадиен-1,5-ин-3.

66. Назовите соединения по рациональной и международной номенклатурам:



67. Приведите структурные формулы углеводородных остатков: а) этинил; б) винил; в) пропаргил; г) аллил. Напишите структурные формулы винулацетилена, диаллилацетилена, пропаргилацетилена, назовите их по международной номенклатуре.

68. На примере молекулы аллилацетилена охарактеризуйте первое, второе, третье валентное состояние атома углерода.

69. Сравните строение молекул бутена-2 и бутина-2. Как объяснить наличие геометрических изомеров в первом случае и отсутствие таковых во втором?

70. Расположите в порядке уменьшения кислотности указанные ниже соединения: а) метилацетилен; б) серная кислота; в) пропан; г) аммиак; д) вода; е) бутен-1. Дайте объяснение выбранному порядку.

71. Охарактеризуйте химические свойства алкинов. В чем сходство и отличие этого класса соединений от алкенов? Какие соединения называются СН-кислотами?

72. С какими реагентами бутин-1 будет реагировать как кислота: а) NaH; б) KOH; в) KNH<sub>2</sub>; г) CH<sub>3</sub>COONa; д) *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li; е) LiCl. Дайте объяснения. Напишите схемы реакций. Назовите образующиеся соединения.

73. Напишите схемы получения приведенных ниже соединений из соответствующих алкинов:



Как эти соединения относятся к воде? В тех случаях, где есть взаимодействие, напишите схемы реакций.

74. Напишите формулы и название органических соединений, которые получаются при реакции бутин-1 с реагентами: а) H<sub>2</sub> (1 моль), (Pd, PbO); б) H<sub>2</sub> (2 моль), (Ni); в) Br<sub>2</sub> (1 моль); г) Br<sub>2</sub> (2 моль); д) HCl (1 моль); е) HCl (2 моль); ж) H<sub>2</sub>O, (H<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>); з) NaNH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> (ж); и) Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH; к) Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH; л) Na, NH<sub>3</sub> (ж); м) HBr (1 моль), (ROOR); н) O<sub>3</sub>, затем H<sub>2</sub>O. Отметьте реагенты, с которыми не взаимодействует бутен-1.

75. Напишите схему реакции Кучерова для каждого соединения: а) ацетилен; б) метилацетилен; в) диметилацетилен; г) метилэтилацетилен. Отметьте, в каких случаях, при каких условиях по реакции Кучерова образуются: альдегид, кетон, смесь кетонов.

76. Сравните отношение пропена и пропина к следующим реагентам. Там, где есть взаимодействие, напишите схемы реакций. Для случаев, отмеченных звездочкой, приведите механизмы: а\*) Br<sub>2</sub> (CCl<sub>4</sub>); б\*) HBr (CCl<sub>4</sub>); в\*) H<sub>2</sub>O (H<sup>+</sup>); г) H<sub>2</sub>O (H<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>); д) HOCl (H<sup>+</sup>); е\*) Br<sub>2</sub> (ROOR); ж) H<sub>2</sub> (Pt); з) KMnO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; и) NaNH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>.

77. Предложите реакции, с помощью которых можно различить пары соединений: а) пентан и пентин-2; б) пентен-2 и пентин-2; в) пентин-2 и пентин-1; г) 1,3-пентадиен и пентин-2.

78. Напишите схемы реакций указанных углеводородов с HCl (1 моль): а) бутен-1; б) бутин-1; в) 1,3-бутадиен. Приведите механизмы реакций.

79. Опираясь на механизм электрофильного присоединения предскажите главные продукты следующих реакций:

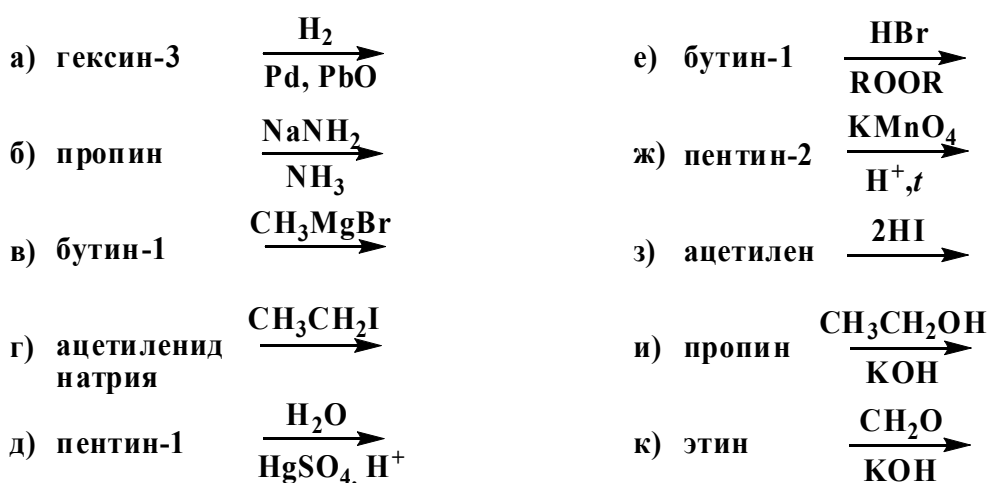


80. Напишите схемы реакций ацетилен с указанными соединениями: а)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  ( $\text{KOH}$ ,  $150^\circ\text{C}$ ); б)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\text{ZnO}$ ,  $200^\circ\text{C}$ ); в)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$  ( $\text{CdO}$ ,  $200^\circ\text{C}$ ); г)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$  ( $\text{KOH}$ ,  $150^\circ\text{C}$ ); д)  $\text{HCN}$ ,  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ . Для случая (а) приведите возможный механизм. Почему эти реакции называют винилированием?

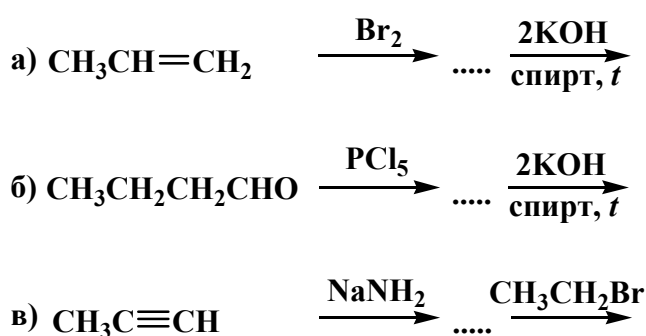
81. А.Е. Фаворским было установлено, что ацетилен в присутствии щелочей реагирует с альдегидами и кетонами, образуя алкинолы и алкиндиолы. Какие соединения можно получить по этой реакции при использовании метанала, этанала и ацетона?

82. Напишите структурные формулы соединений, которые можно получить полимеризацией ацетилен, если степень полимеризации равна 2 и 3. Назовите продукты. Укажите условия.

83. Напишите следующие реакции и для г), е), з), и), к) напишите механизмы.



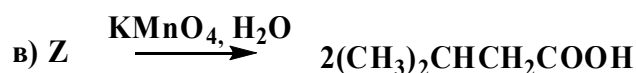
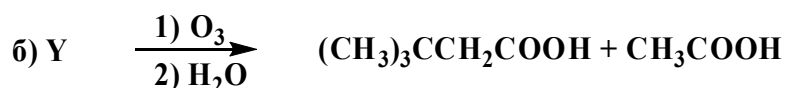
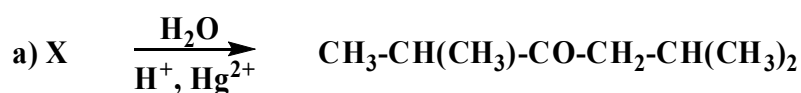
84. Назовите алкины, которые являются конечными продуктами следующих реакций:



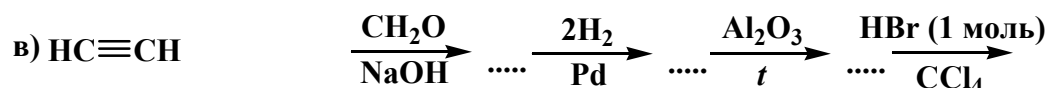
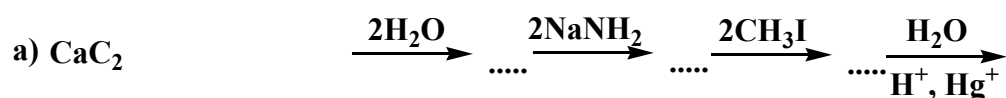
85. Осуществите следующие переходы: а) *n*-бутан в бутин-2; б) бутен-1 в бутин-2; в) 3-метилбутен-1 в 3-метилбутин-1; г) пропен в метилизопропилацетилен; д) бутанол-1 в этилбутилацетилен.

86. Напишите схемы реакций, с помощью которых можно получить из ацетилен: а) ацетальдегид; б) этилвиниловыйэфир в) винулацетат ; г) винулацетилен; д) бутин-2-диол-1,4; е) 1,4-бутандиол; ж) 1,3-бутадиен.

87. Какие алкины (X, Y, Z) следует использовать в указанных реакциях:



88. Напишите полные уравнения всех последовательных реакций. Назовите полученные соединения:



89. Установите строение соединения  $\text{C}_5\text{H}_8$ , которое с аммиачным раствором оксида меди дает осадок красного цвета, а при окислении перманганатом калия в кислой среде превращается в изомасляную кислоту.

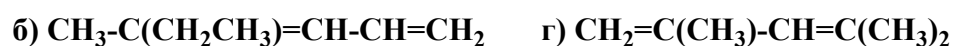
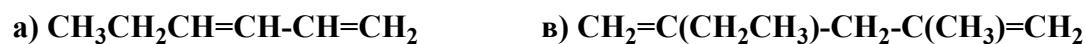
90. Вещество  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра, а при нагревании в воде, содержащей серную кислоту и сульфат ртути, дает смесь двух кетонов: этилизопропилкетона и метилизобутилкетона. Установите строение исходного соединения.

## ГЛАВА 5 ДИЕНЫ

91. Напишите структурные формулы соединений: а) пропадиена; б) 1,2-бутадиена; в) 1,3-бутадиена; г) 2-метил-1,3-бутадиена; д) 2,3-диметил-1,3-бутадиена; е) 1,5-гексадиена.

Каким из этих соединений отвечают тривиальные названия: дивинил, диаллил, аллен, изопрен, метилаллен, метилизопрен? Отметьте диены с кумулированными, изолированными и сопряженными  $\text{C}=\text{C}$  связями.

92. Назовите соединения, в каждом случае укажите тип диена:



93. Изобразите атомно-орбитальные модели молекул: а) 1,2-пентадиена; б) 1,3-пентадиена; в) 1,4-пентадиена. Сравните взаимное расположение  $\pi$ -связей в этих молекулах. В каких случаях происходит взаимодействие  $\pi$ -орбиталей?

94. В молекуле 1,3-бутадиена связь  $C_2-C_3$  имеет меньшую длину, чем аналогичная связь в *n*-бутане (0,154 нм). Как можно объяснить этот факт? Опишите строение 1,3-бутадиена с помощью метода МО.

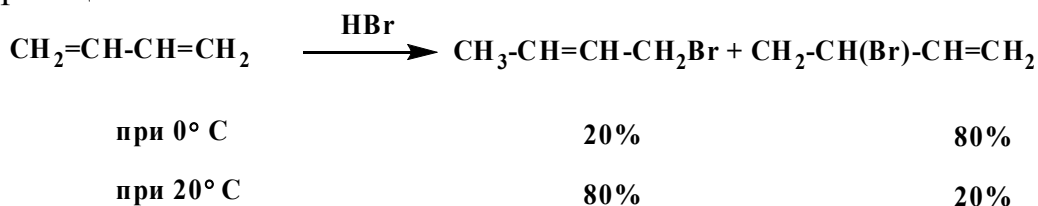
95. Напишите реакции гексадиена-2,4 с указанными реагентами. Для случаев, отмеченных звездочками, приведите механизмы: а\*)  $Br_2$ ,  $CCl_4$ ,  $20^\circ C$ ; б\*)  $HBr$ ,  $20^\circ C$ ; в\*)  $HBr$ ,  $ROOR$ ,  $t$ ; г)  $H_2$  (изб.),  $Pt$ ; д)  $O_3$  (изб.), затем  $Zn$ ,  $H_2O$ ; е)  $KMnO_4$ ,  $H_2O$ ,  $t$ ; ж)  $Na+C_2H_5OH$ .

96. Расположите следующие карбокатионы в порядке возрастания их устойчивости (легкости образования):

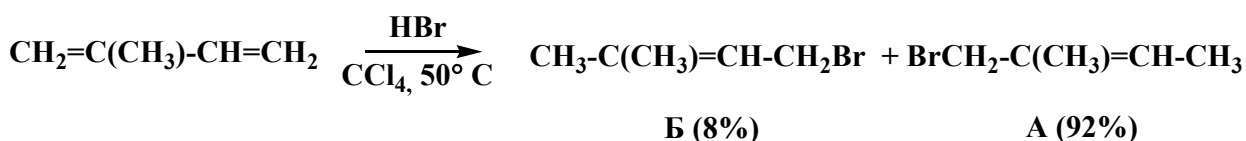


Какие катионы стабилизированы сопряжением? Опишите их строение методом резонанса.

97. Объясните влияние температуры на соотношение изомеров в следующей реакции:

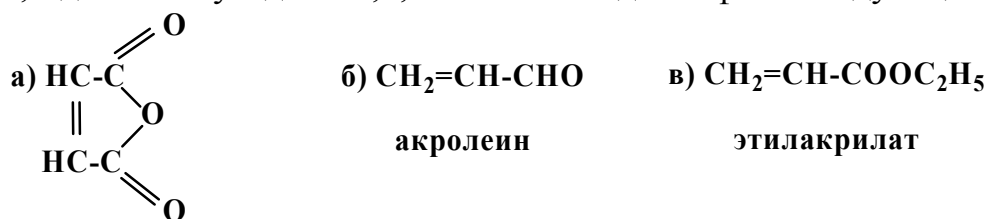


98. Объясните высокий выход продукта (А) в реакции:



99. Изобразите конфигурацию цепей в гуттаперче, если известно, что она является *транс*-полиизопреном-1,4. Чем объясняется различие свойств гуттаперчи и натурального каучука.

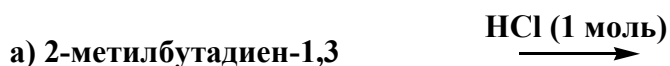
100. Напишите схемы реакций диенового синтеза, применяя в качестве диена 2,3-диметилбутадиен-1,3, а в качестве диенофила следующие соединения:



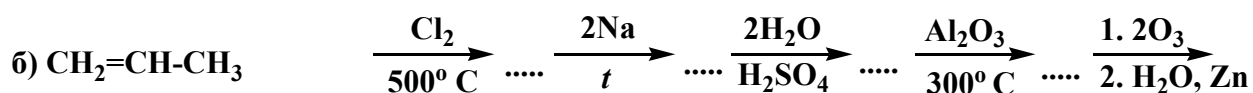
малеиновый ангидрид



101. Напишите уравнения реакций. Назовите тип химического превращения. Для случаев, отмеченных звездочкой, приведите механизмы реакций:



102. Назовите соединения, образующиеся в следующих реакциях:



## ГЛАВА 6 ЦИКЛОАЛКАНЫ

103. Приведите структурные формулы алициклических углеводородов: а) 1,1-диметилциклопропана; б) метилциклобутана; в) циклопентана; г) этилциклопентана; д) метилциклогексана; е) циклооктана; ж) циклогексадекана. Отнесите эти соединения к следующим группам: малые, обычные, средние, большие (макро) циклы. Отметьте структурные изомеры.

104. Сравните стереоизомерию бутена-2 и 1,3-диметилциклобутана. В чем причина появления геометрических изомеров у каждого из этих соединений?

105. Напишите структурные формулы соединений: а) 1,1-диметилциклопропана; б) *цис*-1,2-диметилциклопропана; в) *транс*-1,2-диметилциклопропана; г) метилциклобутана. Отметьте структурные и геометрические изомеры. Какое соединение должно обладать оптической активностью? Приведите для него формулы энантиомеров. Укажите *мезо*-соединение.

106. Изобразите строение циклопропана, циклобутана и циклопентана с плоскими циклами. Укажите величину внутреннего валентного угла атома углерода в каждом цикле и его отклонение от  $109,5^\circ$  (тетраэдрческий атом углерода). Отметьте, в каких конформациях (заслоненных или заторможенных) находятся соседние атомы водорода. В каких случаях должны наблюдаться значительные угловые напряжения, торсионные

напряжения? Какое строение имеют реальные молекулы циклопропана, циклобутана и циклопентана?

107. Приведите квантово-механическую модель молекулы циклопропана. Каков характер углерод-углеродной связи в циклопропане?

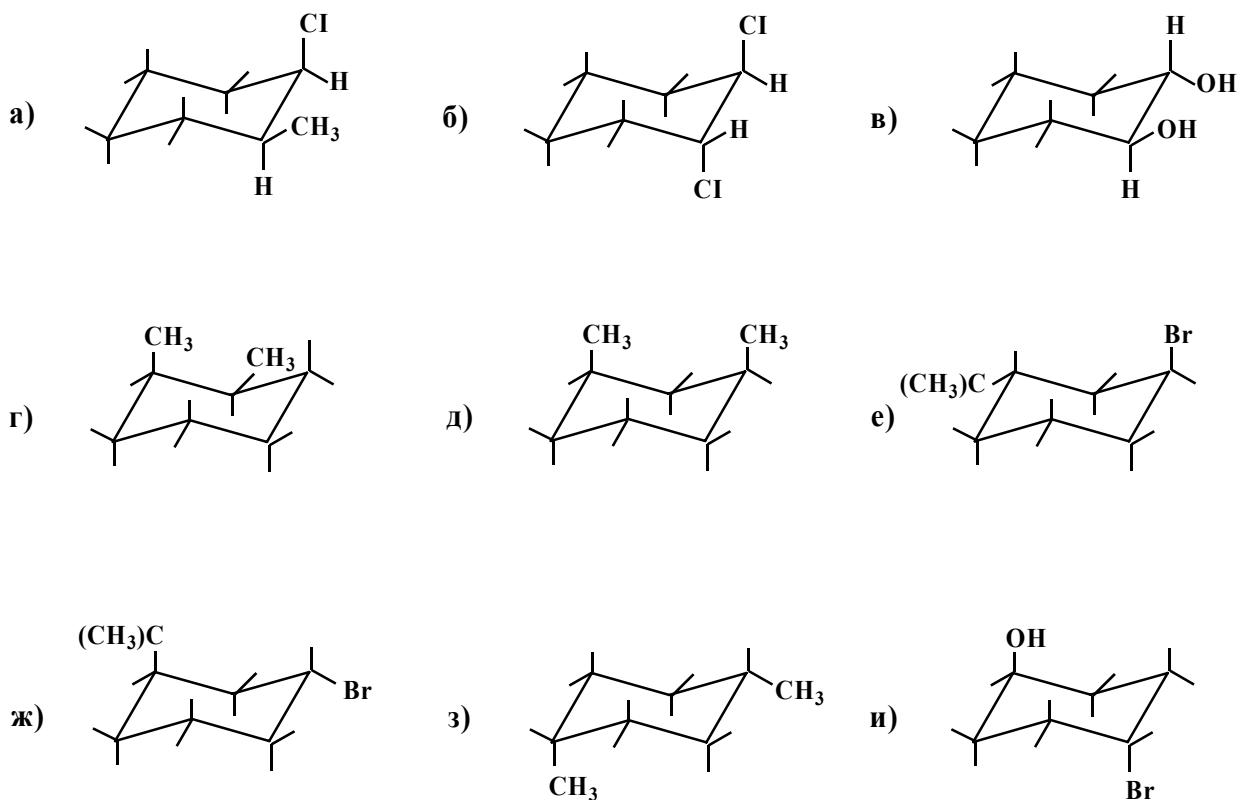
108. Изобразите плоские и изогнутые конформации молекул циклобутана и циклопентана. Объясните, почему переход в изогнутую форму делает молекулу более термодинамически устойчивой. Имеются ли в этих молекулах угловые напряжения? Торсионные напряжения?

109. Изобразите конформации “кресла” и “ванны” молекулы циклогексана. Охарактеризуйте их с точки зрения наличия углового, торсионного и ван-дер-ваальсова (стерического) напряжений. Какая конформация является более выгодной и почему? Какова величина энергетического барьера перехода одной конформации в другую?

110. Охарактеризуйте пространственную направленность связей С—Н в кресловидной конформации циклогексана. С помощью энергетической диаграммы опишите процесс инверсии молекулы циклогексана (переход из одной кресловидной конформации в другую через промежуточные конформации “полукресла” и “твист”). Изобразите предпочтительную конформацию для метилциклогексана.

111. Приведите аксиальную и экваториальную конформации *трет*-бутилциклогексана. Объясните, почему *трет*-бутильная группа всегда занимает экваториальное положение.

112. Определите конфигурации и конформации производных циклогексана. Назовите их.



Являются ли приведенные конформации энергетически наиболее выгодными? Если нет, то приведите более устойчивые конформации.

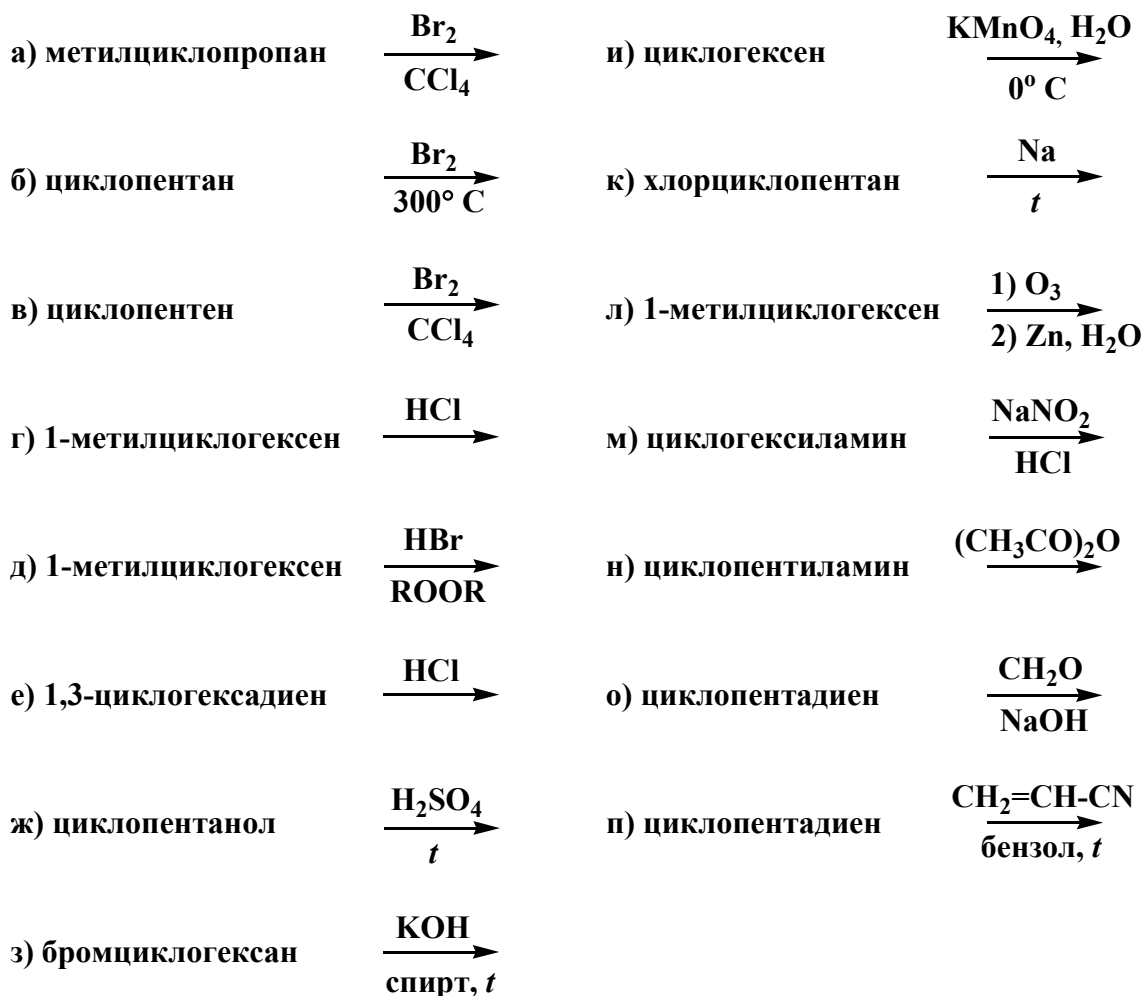
113. В каждой паре приведенных ниже соединений укажите термодинамически наиболее стабильное, дайте объяснения: а) метилциклопропан и циклобутан; б) этилциклобутан и метилциклопентан; в) *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклогексаны; г) *цис*- и *транс*-1,2-дибромциклогексаны; д) *цис*- и *транс*-циклогександиолы-1,4; е) *цис*- и *транс*-4-*трет*-бутилциклогексанола.

114. Сравните химические свойства пропана, пропена и циклопропана. Отметьте сходство и различие, охарактеризуйте отношение этих соединений к действию следующих реагентов: а) Br<sub>2</sub>, свет; б) Br<sub>2</sub> (CCl<sub>4</sub>); в) HBr; г) KMnO<sub>4</sub> (H<sub>2</sub>O, 0° C); д) H<sub>2</sub> (Ni); е) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

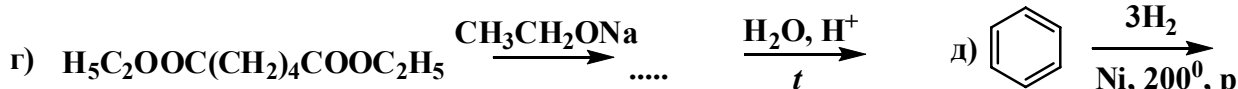
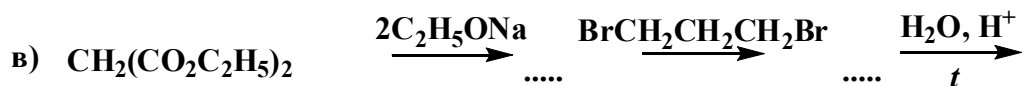
115. Напишите реакцию метилциклопропана с бромистым водородом. Приведите ее механизм.

116. Какие соединения образуются при монобромировании и мононитрировании циклогексана и циклопентана? Укажите условия, приведите механизмы реакций.

117. Напишите реакции и назовите образующиеся соединения:



118. Назовите циклоалканы, которые являются продуктами следующих реакций:



119. Из дигалогеналканов получите: а) этилциклопропан; б) 1,2-диметилциклобутан; в) метилциклопентан.

### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ «УГЛЕВОДОРОДЫ»

1. Как превратить циклогексан в следующие соединения: а) бромистый циклогексил; б) циклогексен; в) циклогексанол; г) нитроциклогексан.
2. Как превратить циклогексен в следующие соединения: а) хлор циклогексан; б) *транс*-1,2-дибромциклогексан; в) циклогексанол; г) адипиновая кислота (1,6-гександиовая); д) адипиновый альдегид (1,6-гександиаль).
3. Предложите способы синтеза следующих веществ, исходя из пропана и других необходимых веществ (возможны несколько стадий): а) бромистый изопропил; б) иодистый изопропил; в) пропен; г) бромистый *n*-пропил; д) хлористый аллил; е) пропандиол-1,2; ж) пропанол-1
4. Предложите способы синтеза следующих веществ, исходя из этина и других необходимых веществ (возможны несколько стадий): а) бутен-2; б) 2-хлорпропен; в) пропен; г) 1,1,2,2-тетрахлорэтан; д) винилацетилен; е) этаналь; ж) ацетон.
5. Назовите продукты, образующиеся при взаимодействии 1,4-пентадиена и 1,3-бутадиена со следующими реагентами, назовите их: а) **1 моль Br<sub>2</sub> (CCl<sub>4</sub>), 40<sup>0</sup>C**; б) **избыток Br<sub>2</sub> (CCl<sub>4</sub>)**; в) **1 моль HBr (CCl<sub>4</sub>)**; г) **избыток HBr (CCl<sub>4</sub>)**; **избыток озона** (восстановительная обработка).
6. Предложите простые химические пробы для того, чтобы отличить друг от друга следующие соединения: а) метилацетилен и диметилацетилен; б) пентин-1 и пентен-1; в) циклогексен и циклогексан; г) дивинил и бутан; д) изопрен и 2-метилбутен-1; е) дивинил и изопрен; ж) полидивинил и полиизопрен.

## ГЛАВА 7 ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

120. Приведите структурные формулы всех изомерных соединений состава  $C_4H_9Br$ . Назовите их по радикалам, связанным с атомом брома, и по международной номенклатуре. Отметьте первичные, вторичные и третичные бромалканы. В каком изомере имеется хиральный центр? Нарисуйте для этого соединения формулы энантиомеров, обозначьте их конфигурацию по *R,S*-системе.

121. Назовите соединения:

- а)  $CH_3CH(CH_3)CH_2CH(Br)CH_3$
- б)  $CH_3CH(CH_2CH_3)CH_2CH(I)CH_3$
- в)  $CH_3CH_2CH(CH_2CH_2Cl)CH(CH_3)CH_3$
- г)  $CH_3CH(CH_2CH_3)CH_2CH(CH_2CH_3)CH_2F$

122. Напишите все изомерные соединения состава  $C_4H_8Br_2$  нормального строения. Укажите вицинальные и геминальные дибромбутаны. Отметьте соединения, обладающие хиральностью. Приведите фишеровские формулы оптических изомеров. Укажите *эритро-*, *трео-* и *мезо-*формы.

123. Приведите структурные формулы соединений: а) 1,4-дихлор-4-метилпентана; б) 1-бром-4-хлор-2,3-диметилбутана; в) 5-бром-3-метилпентана-1; г) 5-фтор-1-пентина; д) 3-йодпентен-1-ина-4. Обратите внимание на старшинство групп.

124. Назовите по радикалам и по международной номенклатуре все монохлорпроизводные пропена. Какое соединение может существовать в *цис-* и *транс-*конфигурации? Приведите формулы этих изомеров.

125. Дайте название по международной номенклатуре соединениям:

- а)  $CH_3-CH(CH_2Cl)-CH(CH_3)-CH_2Cl$
- б)  $CH_2(I)-CH_2-CH_2-CH_2Br$
- в)  $CH_2=CH-CH_2-CH_2Cl$
- г)  $CF_3-CH=CH-CH_3$
- д)  $CCl_3-CH_2-CH=C(CH_3)-CH_2Cl$
- е)  $CH_2=C(Cl)-CH(CH_3)-CH_2-C\equiv C-CH_3$

126. Приведите структурные формулы соединений: а) винилхлорида; б) аллибромида; в) пропаргилиодида; г) пентаметилендибромида; д) хлороформа; е) четыреххлористого углерода; ж) перфторэтилена.

127. Сравните прочность и полярность связей  $C-F$ ,  $C-Cl$ ,  $C-Br$ ,  $C-I$  в галогеналканах. Как изменяется в этом ряду способность связей к гетеролитическому разрыву и устойчивость образующихся при этом галогенид-анионов?

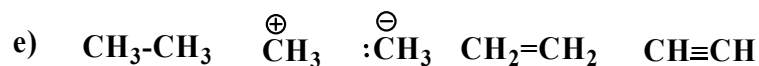
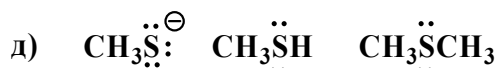
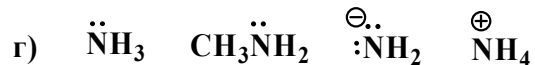
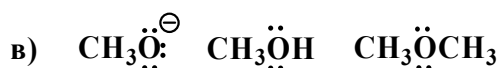
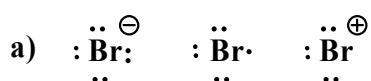
128. Рассмотрите строение молекулы хлористого винила. Объясните, почему связь  $C-Cl$  в этом соединении короче, чем в хлористом этиле (0,169 и 0,177

нм соответственно). На примере реакции гидролиза сравните реакционную способность хлористого винила и хлористого этила.

129. Сопоставьте строение молекул бромистого аллила и бромистого пропила. Объясните, почему разрыв связи C–Br с образованием аниона брома происходит у бромистого аллила легче, чем у бромистого пропила на примере реакции с аммиаком (указание: сравните строение образующихся при этом карбкатионов).

130. Напишите реакции иодистого метила и иодистого изобутила с указанными реагентами: а) Na, t; б) Mg, эфир (abc); в) HI (конц); г) NaOH (H<sub>2</sub>O); д) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa (спирт); е) KCN, t; ж) CH<sub>3</sub>C≡CNa; з) KNO<sub>2</sub>; и) CH<sub>3</sub>COONa. Какие из этих превращений являются реакциями нуклеофильного замещения?

131. Дайте определение понятию нуклеофил. В приведенных рядах отметьте соединения или частицы, способные проявлять нуклеофильные свойства:



Назовите выбранные нуклеофилы.

132. В чем различие понятий нуклеофильность и основность? В следующих рядах расположите молекулы и анионы по возрастанию их нуклеофильных свойств:



Идентичны ли полученные ряды изменению основности?

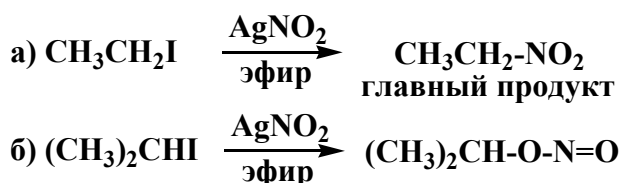
133. На примере реакции бромистого этила с этилатом натрия изложите сущность механизма S<sub>N</sub>2. Какова геометрия переходного состояния?

Приведите диаграмму изменения потенциальной энергии. Укажите факторы, благоприятствующие протеканию реакции по этому механизму.

134. На примере реакции *трет*-бутилхлорида с водой изложите сущность механизма  $S_N1$ . Приведите диаграмму изменения потенциальной энергии. Что означают имеющиеся на кривой экстремумы? Укажите факторы, благоприятствующие реализации  $S_N1$ -механизма.

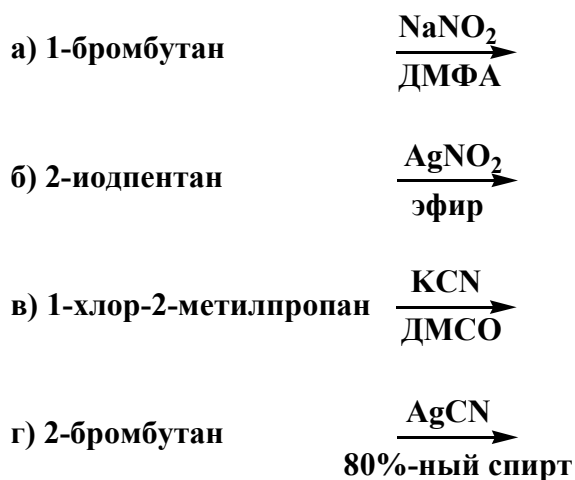
135. Расположите изомеры состава  $C_4H_9Br$  в порядке увеличения их реакционной способности: а) в  $S_N2$ -реакциях; б) в  $S_N1$ -реакциях. Дайте объяснения.

136. Объясните различное протекание следующих реакций:



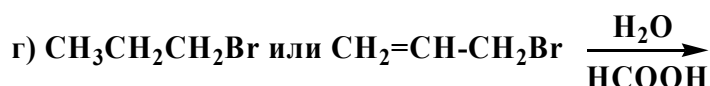
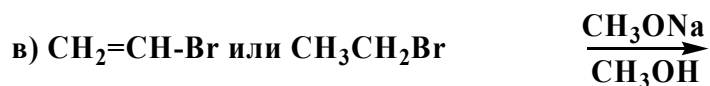
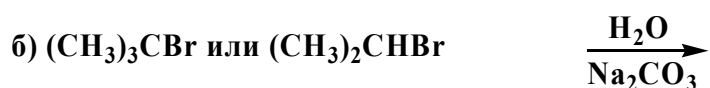
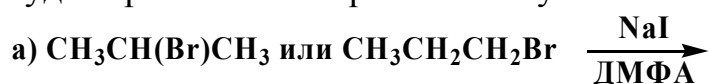
Какие нуклеофилы называют амбидентными? В чем суть правила Корнблюма?

137. Предскажите главный продукт в следующих реакциях галогеналканов с амбидентными нуклефилами:



138. Охарактеризуйте влияние двойной связи на активность атома брома в реакциях нуклеофильного замещения в следующих соединениях: а) 4-бромбутен-1; б) 3-бромбутен-1; в) 2-бромбутен-1. Для наиболее реакционноспособного изомера напишите реакцию с гидроксидом натрия в воде. Какой процесс называют аллильной перегруппировкой?

139. Какая реакция нуклеофильного замещения в каждой паре соединений будет протекать быстрее и почему:



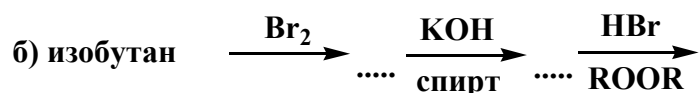
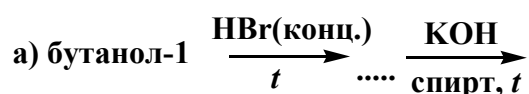
140. Какие алкены преимущественно образуются при дегидрогалогенировании следующих соединений (КОН, спирт, *t*): а) 2-бромпентан; б) 1-бромпентан; в) 3-хлор-2-метилпентан. Сформулируйте правило Зайцева. Дайте ему теоритическое обоснование.

141. 3-Иод-3,4-диметилгексан при кипячении с водой превращается в алкен. Напишите схему реакции, приведите механизм. Что можно сказать о конфигурации образующегося алкена?

142. Какие соединения являются главными продуктами следующих реакций:

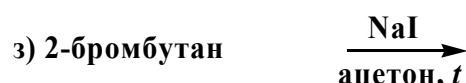
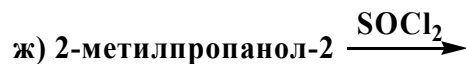
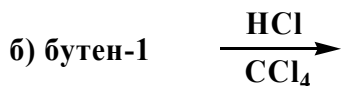
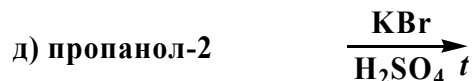


143. Какие соединения образуются в ходе указанных превращений:

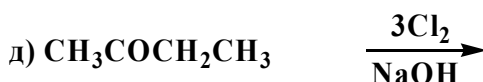
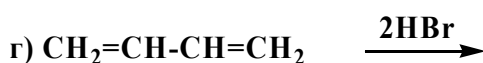
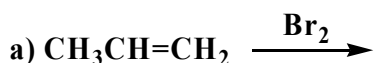




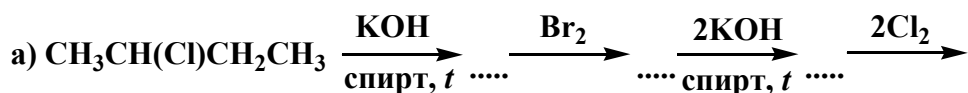
144. Назовите моногалогеналканы, являющиеся продуктами приведенных реакций:



145. Напишите реакции и назовите галогенпроизводные предельных углеводородов, которые образуются в результате следующих превращений:



146. Назовите соединения, образующиеся в ходе указанных превращений:



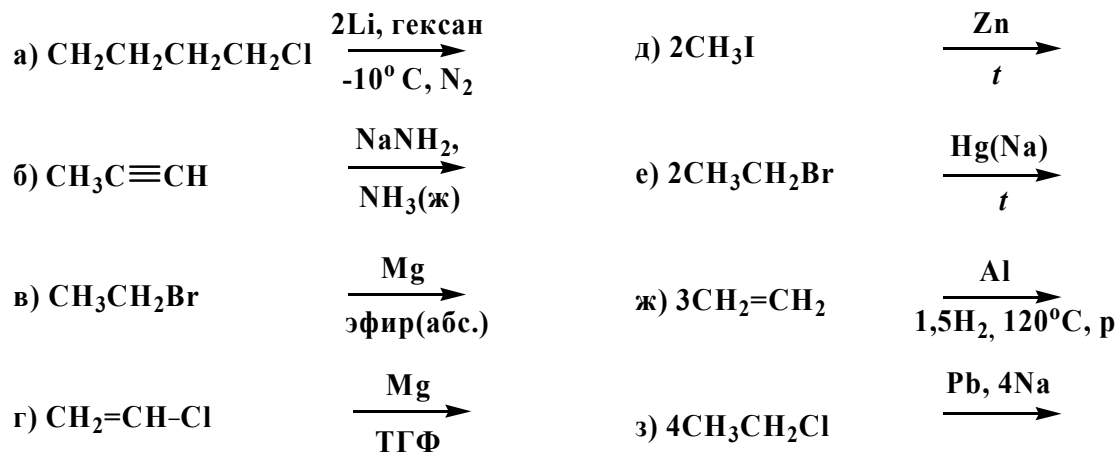
## ГЛАВА 8 МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

147. Какие соединения называются металлорганическими? Какие из указанных веществ относятся к этому классу: а)  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CNa}$ ; б)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ ; в)  $\text{CH}_3\text{MgI}$ ; г)  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ; д)  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ ; е)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ ; ж)  $\text{CH}_3\text{HgCl}$ ; з)  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Al}$ ; и)  $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ ?

Назовите их. Укажите чистые и смешанные металлорганические соединения.

148. Рассмотрите строение молекул метиллития и хлористого метила. Укажите наиболее существенное отличие связей C–Li и C–Cl. Назовите ионы, которые должны образовываться из этих молекул при гетеролитическом разрыве указанных связей. Опишите строение органических ионов.

149. Напишите реакции и назовите образующиеся соединения



150. Какие соединения называют реактивами Гриньяра? Как они получают? Следующие алкилгалогениды: а)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ; б)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ ; в)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ; г)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$  расположите в ряд по уменьшению их способности вступать в реакцию с магнием. Какова роль абсолютного эфира в этой реакции?

151. Напишите реакции этилмагнийиодида со следующими соединениями: а) вода; б) метанол; в) метилацетилен; г) уксусная кислота. Объясните, почему во всех случаях образуется одно и то же газообразное вещество (какое?).

## ГЛАВА 9 СПИРТЫ. ТИОСПИРТЫ

152. Напишите структурные формулы всех изомерных спиртов состава  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  и  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ . Отметьте первичные, вторичные, третичные спирты. Назовите их по радикалам, связанным с гидроксильной группой, а также по рациональной (карбинольной) и международной номенклатурам. В молекуле какого спирта есть хиральный центр? Приведите для этого соединения фишеровские формулы энантиомеров, назовите их по *R,S*- и *D,L*-номенклатурам.

153. Приведите структурные формулы соединений. Назовите их по рациональной номенклатуре: а) пропанол-2; б) 2-метилбутанол-2; в) 4-метилпропанол-2; г) 2,3-диметилпропанол-3; д) 2,2,4-триметилгексанол-3.

154. Назовите перечисленные ниже спирты по международной номенклатуре: а) диметилизопропилкарбинол; б) пропилизопропилкарбинол; в) этилбутилизобутилкарбинол; г) метил-*втор*-бутил-*трет*-бутилкарбинол.

155. Дайте название следующим соединениям:

- а)  $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{CH}_3$       в)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{-CH}_3$   
б)  $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$       г)  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{CH}_3$

156. В каждом ряду расположите спирты в порядке уменьшения их кислотности: а) пропанол-1; пропанол-2; 2-метилпропанол-2; б) этанол; 1,2-этандиол; 1,2,3-пропантриол. Ответ поясните.

157. Сравните строение метилового спирта и этилмеркаптана (этантиола). Объясните, почему этилмеркаптан кипит при более низкой температуре, чем этиловый спирт (т.кип. 37 и 78°C соответственно). Какое соединение имеет более кислый характер и почему?

158. Расположите соединения в порядке убывания их кислотных свойств: а)  $\text{H}_2\text{O}$ ; б)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ; в)  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ ; г)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ; д)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ . Дайте объяснения.

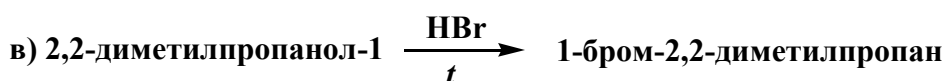
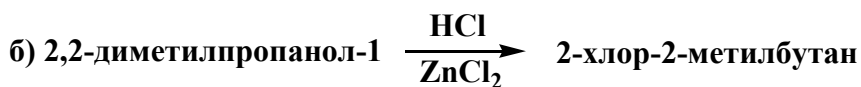
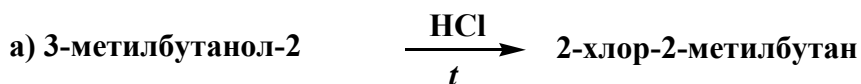
159. Объясните, почему спирты и меркаптаны являются более слабыми основаниями, чем аммиак и амины. Следующие соединения расположите в порядке возрастания их основных свойств: а)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ; б)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ ; в)  $\text{H}_2\text{O}$ ; г)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ . Ответ аргументируйте.

160. Напишите реакции пропилового спирта с указанными реагентами: а)  $\text{Na}$ ; б)  $\text{KNH}_2$ ; в)  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CNa}$ ; г)  $\text{CH}_3\text{MgI}$ ; д)  $\text{HCl}$  (г), 0°C. Назовите продукты. Укажите, в каких реакциях спирт проявляет кислотные свойства, в каких – основные.

161. При нагревании этилата натрия с 1-бромбутаном в спирте протекают конкурирующие реакции ( $S_N2$  и  $E2$ ). Приведите их механизмы. Определите, в каком случае этилат натрия проявляет основные свойства, а в каком – нуклеофильные свойства. Назовите продукты.

162. Напишите реакцию этилового спирта с уксусной кислотой в условиях кислотного катализа. Рассмотрите её механизм. Объясните, почему нуклеофильные свойства спирта проявляются только в присутствии каталитических количеств минеральной кислоты.

163. Объясните результаты следующих реакций:

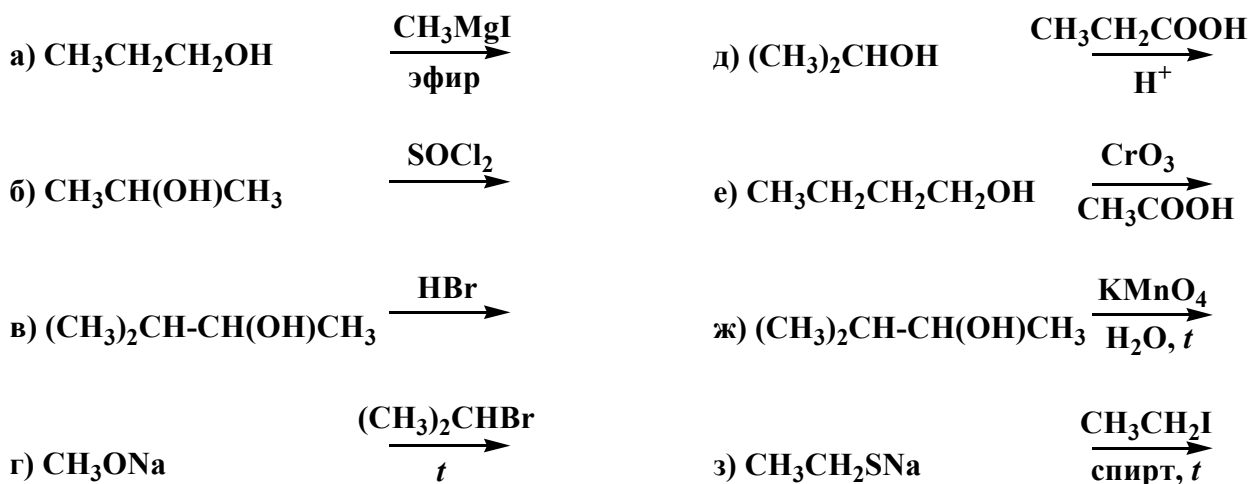


164. Приведите схемы реакций указанных спиртов с пропионовой кислотой в присутствии серной кислоты: а) пропиловый; б) изопропиловый; в) *трет*-бутиловый. С каким спиртом скорость реакции будет наибольшей и почему?

165. Напишите реакции *n*-бутилового и *трет*-бутилового спирта с **HBr** (конц.) при нагревании. Сравните их механизмы и объясните имеющиеся различия.
166. Какие соединения образуются при взаимодействии пропанола-1 с реагентами: а) **SOCl<sub>2</sub>**; б) **PCl<sub>5</sub>**; в) **PBr<sub>3</sub>**; г) **P+I<sub>2</sub>**?
167. Напишите реакции изопропилового спирта с указанными кислотами при 0°C: а) **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**; б) **HNO<sub>3</sub>**; в) **HNO<sub>2</sub>, H<sup>+</sup>**. Назовите продукты. Для случая (а) приведите механизм.
168. Приведите схемы реакций внутримолекулярной и межмолекулярной дегидратации этилового спирта в присутствии серной кислоты. Укажите условия. Назовите образующиеся соединения. Рассмотрите механизмы этих превращений.
169. Расположите изомерные бутиловые спирты в ряд по возрастанию скорости их дегидратации в присутствии серной кислоты. Дайте объяснения.
170. Сравните отношение к окислителям всех изомерных спиртов состава **C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O**.  
Для бутанолов-1 и -2 напишите уравнения реакций с водным раствором **KMnO<sub>4</sub>** при нагревании.
171. Объясните, почему третичные спирты устойчивы к окислителям в нейтральной и щелочной средах, но легко реагируют с ними в кислой среде. Напишите реакцию 3-метилпентанола-3 с **KMnO<sub>4</sub>** в воде в присутствии серной кислоты.
172. Напишите реакции дегидрирования спиртов (**Cu, 200-300°C**):  
а) пропанола-1; б) пропанола-2; в) 3-метилбутанола-1; г) 3-метилбутанола-2. Можно ли эту реакцию использовать для того, чтобы отличить изомерные первичные и вторичные спирты?
173. Получите из пропанола-1 алкогольат, сложный эфир муравьиной кислоты, нитрат, нитрит, гидросульфат, простой эфир (два способа), пропен, пропаналь, 1-бромпропан, 1-хлорпропан (два способа). Укажите условия реакций, дайте названия и определите класс образовавшихся соединений.
174. Получите из этантиола соль, диэтилсульфид (два способа), метилэтилсульфид. Какие свойства проявляет в этих реакциях этантиол (**SH**-кислота, нуклеофил)?
175. Напишите и назовите все изомерные непредельные спирты состава **C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O**. Какие из них являются енолами? Напишите для них кетонную форму. Сформулируйте правило Эльтекова.
176. Геминальные диолы являются неустойчивыми соединениями. Они легко подвергаются дегидратации с образованием карбонильных соединений. В какие соединения переходят приведенные ниже диолы: а) **CH<sub>3</sub>CH(OH)<sub>2</sub>**; б) **CH<sub>3</sub>C(OH)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>**; в) **(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH—CH(OH)<sub>2</sub>**? Для случая (в) предложите механизм дегидратации, катализируемый кислотой.
177. Напишите реакции этиленгликоля (этандиола-1,2) со следующими реагентами: а) **Na**; б) **HBr**; в) **CH<sub>3</sub>COOH, H<sup>+</sup>**; г) конц. и разб. **HNO<sub>3</sub>**; д) **HIО<sub>4</sub>**.

178. Напишите реакции глицерина (пропантриола-1,2,3) со следующими реагентами: а) Na; б) CuO; в) HBr; г) конц. HNO<sub>3</sub>; д) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, нагревание; е) CH<sub>3</sub>COOH, H<sup>+</sup>; ж) C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COOH (H<sup>+</sup>, 200°C); з) 3HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; и) HIO<sub>4</sub>.

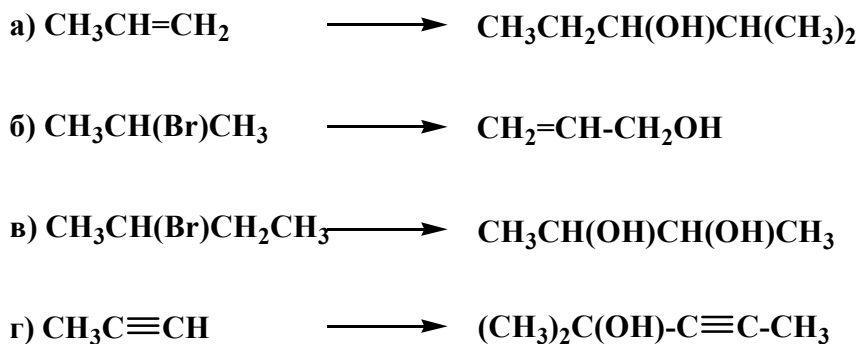
179. Напишите реакции, назовите исходные и конечные соединения:



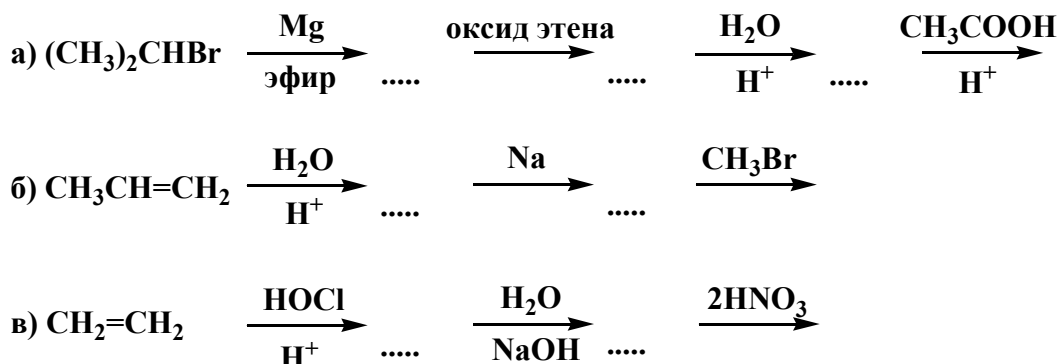
180. Напишите получение бутанола-2 из указанных соединений: а) 2-хлорбутана; б) *n*-бутана; в) бутена-1; г) бутанола; д) бутина-2.

181. Приведите варианты синтезов изомерных бутиловых спиртов по реакции Гриньяра.

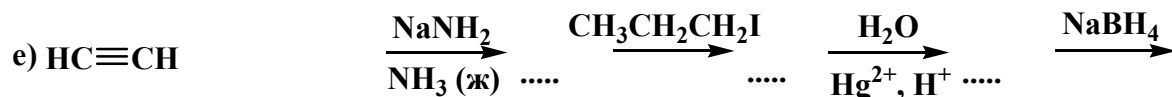
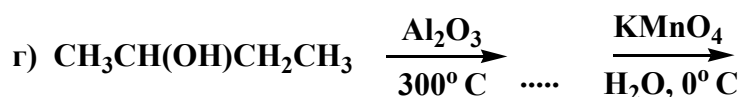
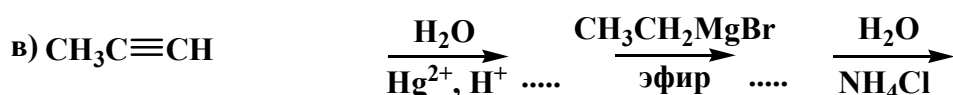
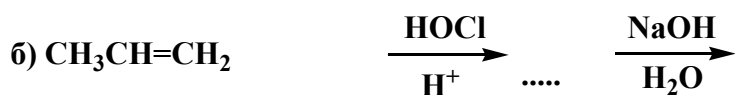
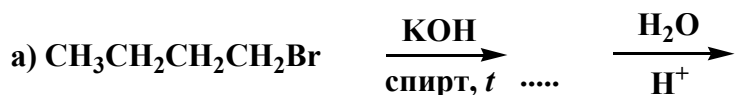
182. Используя только неорганические реагенты, осуществите следующие переходы:



183. Назовите соединения, которые образуются в результате превращений:



184. Назовите спирты, которые являются конечными продуктами следующих превращений:



185. Из пропилового спирта получите соединения: а)  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ; б)  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ; в)  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCN}$ ; г)  $\text{HCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ; д)  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ; е)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ .

186. Напишите структурную формулу соединения  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ , которое реагирует с металлическим натрием с выделением водорода, а при окислении образует кетон.

187. Соединение  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$  реагирует с  $\text{CH}_3\text{MgI}$  с выделением газа, устойчиво к водному раствору  $\text{KMnO}_4$ . При нагревании с концентрированной серной кислотой превращается в соединение  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ , которое при окислении перманганатом калия в кислой среде дает ацетон и уксусную кислоту. Установите строение соединения  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ .

## ГЛАВА 10 АМИНЫ

188. Напишите структурные формулы соединений: а) пропиламина; б) диэтиламина; в) метилэтиламина; г) триметиламина; д) метилизопропиламина; е) диметилэтиламина. Укажите, какие из них

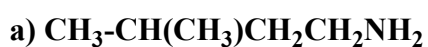
являются первичными, вторичными и третичными. Отметьте структурные изомеры.

189. Приведите структурные формулы всех изомерных аминов состава  $C_4H_{11}N$ . Назовите их по радикалам, связанным с атомом азота. Укажите тип каждого амина.

190. Сколько третичных аминов соответствует молекулярной формуле  $C_5H_{13}N$ ? Назовите их.

191. Напишите структурные формулы соединений: а) 2-пентанамина; б) 3-метил-2-бутанамина; в) *N,N*-диметил-2-пентанамина; г) *N*-этил-2-метил-2-бутанамина; д) 1,3-пропандиамина; е) 4-хлор-1-бутанамина; ж) 4-амино-1-бутанола. Обратите внимание на нумерацию цепи и место аминогруппы в названии по международной номенклатуре.

192. Назовите соединения:



193. Приведите проекционные формулы: а) *D*-2-бутанамина; б) *L*-2-пентанамина; в) *трео*-2,3-бутандиамина; г) *эритро*-3-амино-2-бутанола.

194. Изобразите атомно-орбитальную модель молекулы метиламина. Укажите тип гибридизации атомов азота и углерода. Охарактеризуйте полярность имеющихся химических связей. Сравните водородные связи аминов и спиртов.

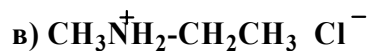
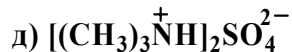
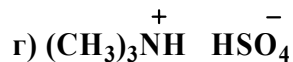
195. Объясните следующие факты: а) 1-пентанамин кипит при более высокой температуре ( $130^\circ C$ ), чем *n*-пентан ( $36^\circ C$ ), но при более низкой, чем 1-пентанол ( $138^\circ C$ ); б) триэтиламин имеет температуру кипения, близкую к температуре кипения триэтилметана (соответственно т. кип.  $89,5$  и  $93,3^\circ C$ ); в) этиламин и диэтиламин хорошо растворяются в воде, а триэтиламин — плохо.

196. Расположите приведенные ниже аммиак и амины (в скобках даны значения  $pK_b$  в порядке возрастания их основных свойств: а)  $NH_3$  (4,79); б)  $CH_3NH_2$  (3,38); в)  $(CH_3)_2NH$  (3,29); г)  $(CH_3)_3N$  (4,24). Как можно объяснить полученную последовательность? Почему в газовой фазе основность этих же соединений изменяется так:  $NH_3 < CH_3NH_2 < (CH_3)_2NH < (CH_3)_3N$ ?

197. Дайте общую характеристику химических свойств аминов. На примере этиламина и нитроэтана покажите наиболее существенные химические отличия таких классов азотсодержащих соединений, как амины и нитросоединения.

198. Напишите реакции аминов с кислотами, приводящие к образованию солей: а) бромида метиламмония; б) гидросульфата диэтиламмония; в) хлорида триэтиламмония; г) иодида изопропиламмония. Какие свойства проявляют амины в этих реакциях?

199. Назовите приведенные ниже соли аминов и напишите реакции их образования:



Как из этих солей можно получить исходные амины?

200. С какими из указанных соединений реагируют пропиламин, метилэтиламин и триметиламин: а)  $\text{HBr}$ ; б)  $\text{CH}_3\text{Br}$  в)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$ ; г)  $\text{CH}_3\text{MgBr}$ ; д)  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ ? Где есть взаимодействие, напишите схемы реакций. Для случая (б) приведите механизм. Укажите, в каких реакциях амины проявляют основные, нуклеофильные и кислотные свойства.

201. Для этиламина и диэтиламина напишите схемы реакций со следующими соединениями: а) ацетилхлоридом  $\text{CH}_3\text{COCl}$ ; б) уксусным ангидридом  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ; в) бензолсульфохлоридом  $\text{C}_6\text{H}_6\text{SO}_2\text{Cl}$ . Почему эти реакции называют *N*-ацилированием? Почему не ацилируются третичные амины? Назовите все полученные соединения, к какому классу соединений они относятся?

202. Первичные, вторичные и третичные амины можно отличить и разделить с помощью бензолсульфохлорида (проба Гинсберга). Проиллюстрируйте этот метод на примере разделения смеси этиламина, диметиламина и триметиламина.

203. Сравните отношение к азотистой кислоте метиламина, диметиламина и триметиламина. Назовите образующиеся соединения. В чем причина различного протекания реакций?

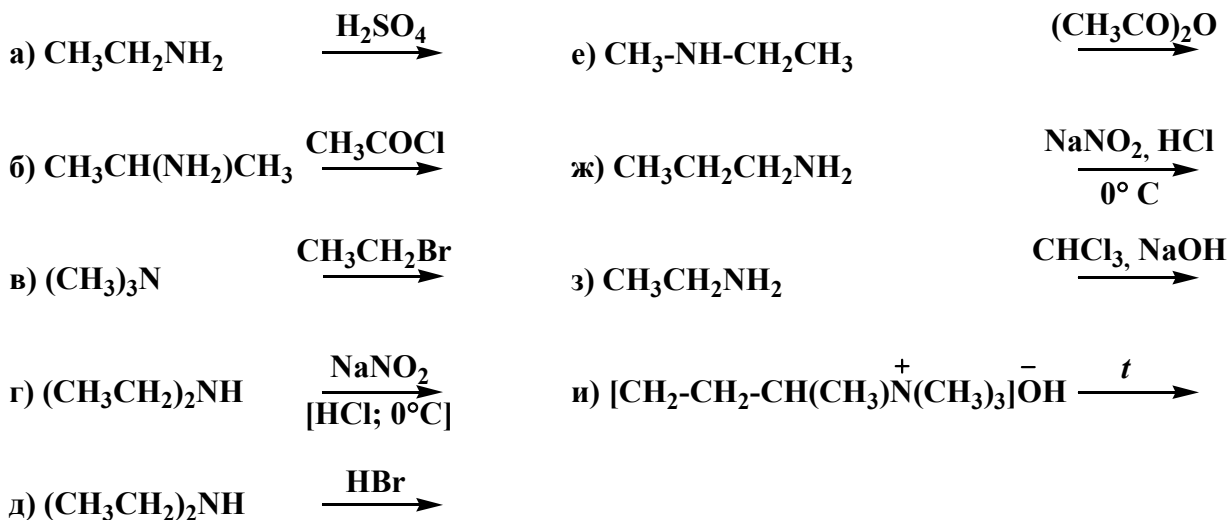
204. При взаимодействии *n*-бутиламина с нитритом натрия в соляной кислоте была получена смесь соединений: *n*-бутилового спирта, *втор*-бутилового спирта, 1-бутена и 2-бутена. Приведите механизм, объясняющий образование этих соединений.

205. С помощью каких реакций можно отличить следующие пары соединений: а) 1-пентанамин и 1-нитропентан; б) изобутиламин и метилизопропиламин; в) диизопропиламин и триэтиламин; г) пропиламин и  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NHCOCH}_3$  (*N*-пропилацетамид)? Как можно разделить смеси этих пар соединений?

206. При нагревании аминов с избытком йодистого метила образуются соли четвертичных аммониевых оснований. Напишите реакции исчерпывающего метилирования для следующих аминов: а) пропиламина; б) *втор*-бутиламина; в) этилпропиламина; г) этил- $\beta$ -фторэтиламина. Превратите полученные соли в четвертичные аммониевые основания. Что получится при термическом разложении этих оснований? Сформулируйте правило Гофмана, дайте ему теоретическое объяснение.



207. Напишите реакции. Для случаев, отмеченных звездочкой, приведите механизмы:

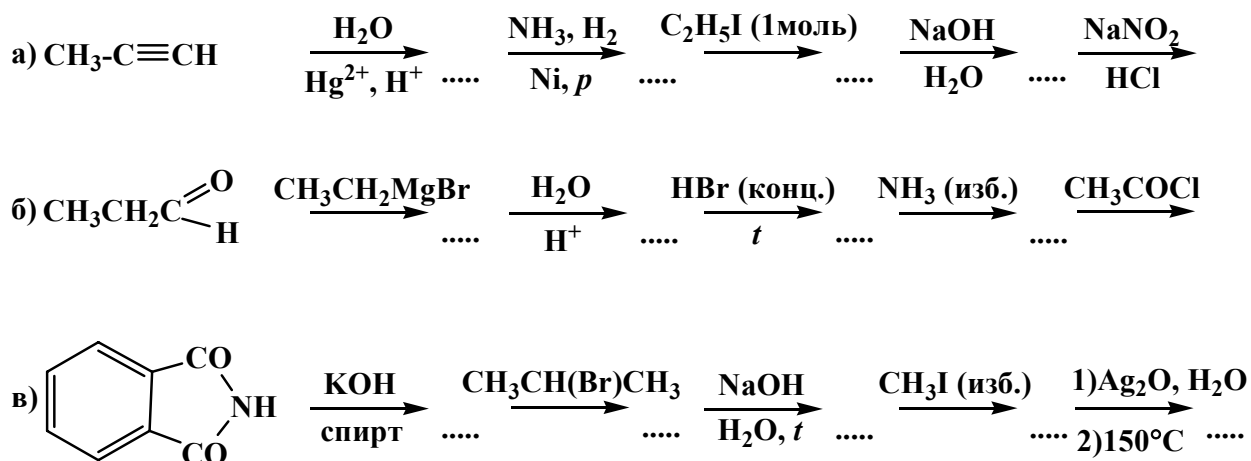


208. Напишите схемы получения *n*-бутиламина, исходя из следующих соединений: а) *n*-бутилбромида; б) 1-бутанола; в) 1-нитробутана; г) 1-бутена; д) амида масляной кислоты.

209. Исходя из этилена и любых неорганических соединений, получите: а) этиламин; б) пропиламин; в) этилпропиламин; г) диэтилпропиламин; д) бромид триэтилпропиламмония; е) 2-амноэтанол; ж) 1,2-этандиамин.

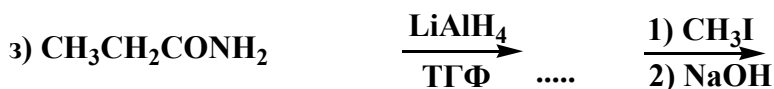
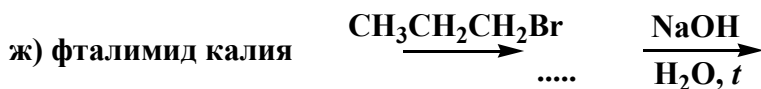
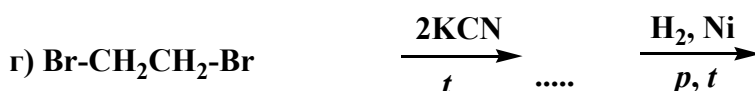
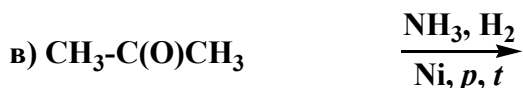
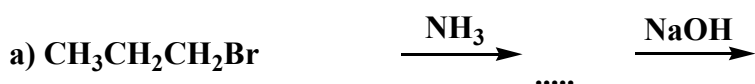
210. Как из метанола и неорганических соединений можно синтезировать: а) бромид тетраметиламмония; б) метилэтиламин; в) гидроксид триметилэтиламмония?

211. Осуществите превращения:



212. Предложите реакции, с помощью которых изопропиламин можно превратить в следующие соединения: а)  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ; б)  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ; в)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ; г)  $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{NH}_2$ ; д)  $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{N-N=O}$ ; е)  $\text{CH}_3\text{-C}(\text{O})\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$ .

213. Назовите амины, которые являются продуктами следующих реакций:



214. Осуществите превращения: а) ацетон  $\rightarrow$  диизопропиламин; б) пропен  $\rightarrow$  изобутиламин; в) окись этена  $\rightarrow$  2-аминоэтанол; г) 1,4-дибромбутан  $\rightarrow$  1,6-гександиамин; д) этен  $\rightarrow$  1,4-бутан-1-диамин.

215. С помощью каких химических реакций можно разделить смеси: а) *n*-бутиламина и 1-нитробутана; б) диэтиламина и триэтиламина; в) этиламина, диэтиламина и триэтиламина?

### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМАМ «ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ, СПИРТЫ, АМИНЫ»

1. Предложите комбинацию нуклеофила и субстрата, которая приведет к следующим продуктам: а) метанол; б) хлористый этил; в) диметилвый эфир; г) метилэтиловый эфир; д) метил-*трет*-бутиловый эфир; е) ацетонитрил; ж) триметиламин; з) метилацетат; и) диметилацетилен; к) диметилсульфид; л) этиламин.

2. Предложите способ превращения исходного вещества в продукт. Может потребоваться несколько стадий, используйте любые необходимые реагенты.

а) иодистый метил в метиламин (2 стадии); б) изобутан в хлористый *трет*-бутил (3 стадии); в) метан в ацетонитрил; г) пропен в 1-пропанол; д) пропен в пропаналь; е) пропен в ацетон; ж) этан в диэтиловый эфир; з) этан в этилацетат; и) пропан в метилпропиламин; к) пропен в глицерин.

3. Покажите, как можно превратить метиламин в следующие продукты. Можно использовать любые органические и неорганические продукты. а) ацетат метиламмония; б) *N*-метилацетамид; в) метилпропиламин; г) метанол; д) *N*-нитрозодиметиламин; е) ацетонитрил.

4. Назовите химический метод, с помощью которого можно различить следующие пары органических соединений: а) этиламин и этанол; б) этиламин и диэтиламин; в) пропиламин и метилэтиламин; г) диэтиловый эфир и этанол; д) пропанол и изопропанол; е) этан и бромистый этил; ж) этан и этиламин; з) этиламин и ацетамид; и) моноэтаноламин и этандиол-1,2; к) этанол и глицерин.

## ГЛАВА 11

### АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

216. Напишите структурные формулы всех изомерных альдегидов и кетонов состава  $C_5H_{12}O$ . Назовите их по рациональной и международной номенклатурам; где возможно, приведите тривиальные названия.

217. Приведите структурные формулы соединений. Дайте им рациональные названия: а) пентаналь; б) 3-метилбутаналь; в) пентанон-2; г) 4-метилпентанон-2; д) 3-бутеналь; е) пентин-4-он-2.

218. Назовите приведенные ниже соединения по международной номенклатуре: а) пропионовый альдегид; б) ацетон; в) изовалериановый альдегид; г) метилизобутилкетон; д) этилвинилкетон; е) формилуксусный альдегид; ж) диацетил.

219. Назовите следующие карбонильные соединения:



220. Объясните следующие факты: а) температура кипения альдегида (кетона) ниже, чем температура кипения соответствующего спирта; б) низшие альдегиды и кетоны кипят при температуре на  $50-80^\circ C$  выше, чем углеводороды сравнимого молекулярного веса; в) низшие альдегиды и кетоны заметно растворимы в воде.

221. Охарактеризуйте влияние альдегидной группы на углеводородный радикал в масляном альдегиде. Какие атомы водорода в этой молекуле наиболее активны (подвижны) и почему?

222. Сравните строение двух изомерных альдегидов: а) винилуксусного; б) кротонового. Опишите влияние альдегидной группы на двойную связь в каждом случае.
223. Опишите строение кетена. Приведите атомно-орбитальную модель молекулы. Укажите тип гибридизации атомов углерода. Почему связи C=C и C=O не сопряжены?
224. Какой процесс называют енолизацией? Приведите енольные формы для пропионового альдегида и диэтилкетона. Почему енолизация является частным случаем таутомерии? Какие карбонильные соединения не способны переходить в енольную форму?
225. Приведите механизм енолизации ацетона в условиях основного катализа. Охарактеризуйте строение карбаниона, образующегося на первой стадии этого процесса. Объясните, почему скорость енолизации возрастает в ряду  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 < \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl} < \text{CH}_3\text{COCHCl}_2$ .
226. Укажите предпочтительную енольную форму для каждого соединения: а) метилэтилкетона; б) метил-*трет*-бутилкетона; в) пентандиона-2,4. Дайте объяснения.
227. Рассмотрите механизм енолизации пентандиона-2,4 в присутствии основания (NaOH). Объясните, почему скорость енолизации этого кетона в  $10^7$  раз больше, чем у ацетона? Почему у ацетона более устойчивой является кетонная, а у пентандиона-2,4-енольная форма?
228. Приведите механизм енолизации пропионового альдегида в условиях кислотного катализа.
229. Напишите реакции пропионового альдегида со следующими реагентами: а)  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+$ ; б)  $2\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}^+$ ; в)  $\text{NH}_3$ ; г)  $\text{NH}_2\text{OH}$  (спирт); д)  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  (спирт); е)  $\text{NH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$  (спирт). Назовите образующиеся соединения. Сравните свойства альдегида и реагента и объясните, почему в случаях (а) и (б) реакции катализируются сильными кислотами, а в остальных применение сильных кислот замедляет и даже подавляет процесс присоединения?
230. Как реагируют масляный альдегид и бутанон-2 с гидросульфитом натрия  $\text{NaHSO}_3$ ? Напишите схемы реакции. Назовите продукты. Приведите механизм. Почему дизопропилкетон практически не взаимодействует с гидросульфитом натрия? Как эта реакция используется для очистки и выделения альдегидов и кетонов из смесей?
231. Напишите схемы взаимодействия ацетона и пропионового альдегида с цианистым водородом. Назовите продукты. Объясните, почему реакция ускоряется при добавлении основания (например, NaOH) и тормозится в присутствии кислот.
232. Приведите механизм следующей реакции:



Почему эту реакцию называют альдольной конденсацией? Что такое кротоновая конденсация? Приведите её схему.

233. Какие из приведенных ниже соединений вступают в альдольную конденсацию, кротоновую конденсацию: а) муравьиный альдегид; б) масляный альдегид; в) триметилуксусный альдегид; д) ацетон. Укажите условия. Приведите схемы реакций.

234. Напишите реакции муравьиного альдегида со следующими реагентами: а)  $\text{HCN}$  ( $\text{NaOH}$ ); б)  $\text{CH}_3\text{CHO}$  ( $\text{NaOH}$ ); в)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$  ( $\text{NaOH}$ ). Почему во всех случаях используется основной катализ?

235. На примере муравьиного альдегида рассмотрите механизм реакции Канниццаро. Для каких других альдегидов возможно подобное превращение?

236. Напишите схемы реакций бутаналь и бутанона со следующими реагентами: а)  $\text{CH}_3\text{MgI}$ ; б)  $\text{LiAlH}_4$ ; в)  $\text{NaBH}_4$ ; г)  $\text{PCl}_5$ . Назовите образующиеся соединения.

237. Какие из приведенных ниже соединений дают положительную иодоформную реакцию: а)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ ; б)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$ ; в)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ ; г)  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ; д)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ; е)  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ ? Приведите схемы реакций. Каково практическое значение галоформных реакций?

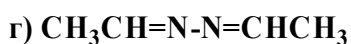
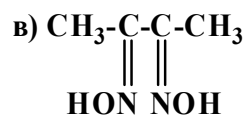
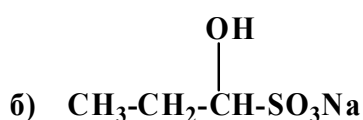
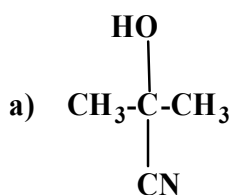
238. Охарактеризуйте отношение альдегидов и кетонов к окислителям. С какими из приведенных окислителей и как взаимодействует пропионовый альдегид и этилпропилкетон: а)  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ ; б)  $\text{O}_2$  (воздух); в)  $\text{KMnO}_4$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ); г)  $\text{KMnO}_4$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $t$ ); д)  $\text{CrO}_3$  ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); е)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $t$ )? В тех случаях, где есть взаимодействие, напишите схемы реакций. Какая реакция используется для качественного определения альдегидной группы?

239. Напишите реакции масляного альдегида и метилэтилкетона со следующими восстановителями: а)  $\text{H}_2$ , кат.; б)  $\text{Zn}/\text{Hg} + \text{HCl}$ ; в)  $\text{LiAlH}_4$ , затем  $\text{H}_2\text{O}$ ; г)  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  (изб.), затем нагрев с  $\text{KOH}$ . Назовите образующиеся соединения.

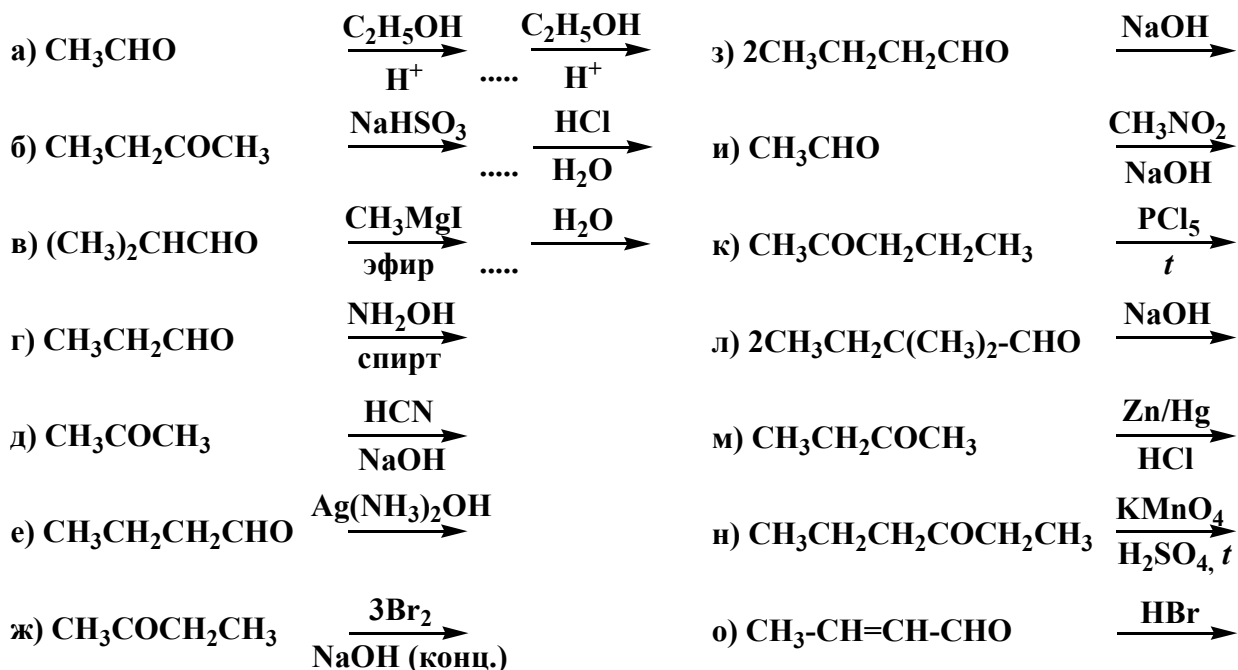
240. Рассмотрите взаимодействие акролеина  $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$  с реагентами: а)  $\text{Br}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ; б\*)  $\text{HBr}$ ; в)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{H}^+$ ; г\*)  $\text{HCN}$ ,  $\text{KOH}$ ; д)  $\text{CH}_3\text{MgI}$ , затем  $\text{H}_2\text{O}$ ; е)  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ ; ж)  $\text{LiAlH}_4$ ; з)  $\text{NH}_2\text{OH}$ ; и)  $\text{KMnO}_4$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ). Для реакций, отмеченных звездочкой, приведите механизмы.

241. Приведите реакции, с помощью которых можно различить соединения: а) масляный альдегид и метилэтилкетон; б) валериановый альдегид и амиловый спирт; в) этилпропилкетон и *n*-гексан; г) метилпропилкетон и диэтилкетон; д) пропионовый альдегид и акролеин; е) кротоновый альдегид и диметилкетон?

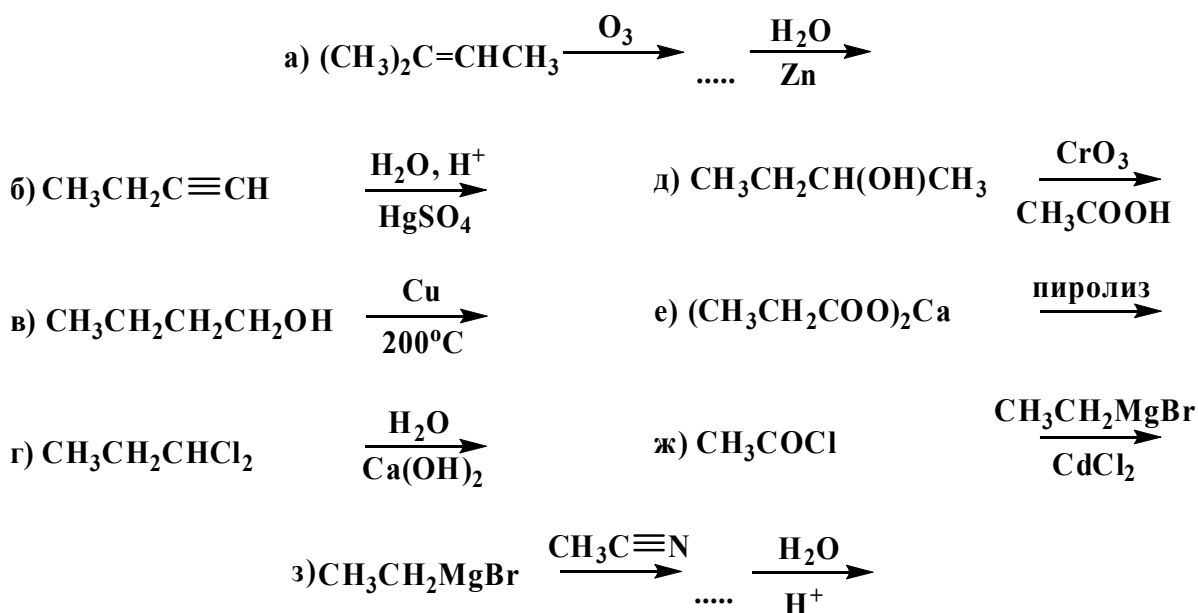
242. Назовите соединения. Приведите схемы их получения из соответствующих карбонильных соединений:



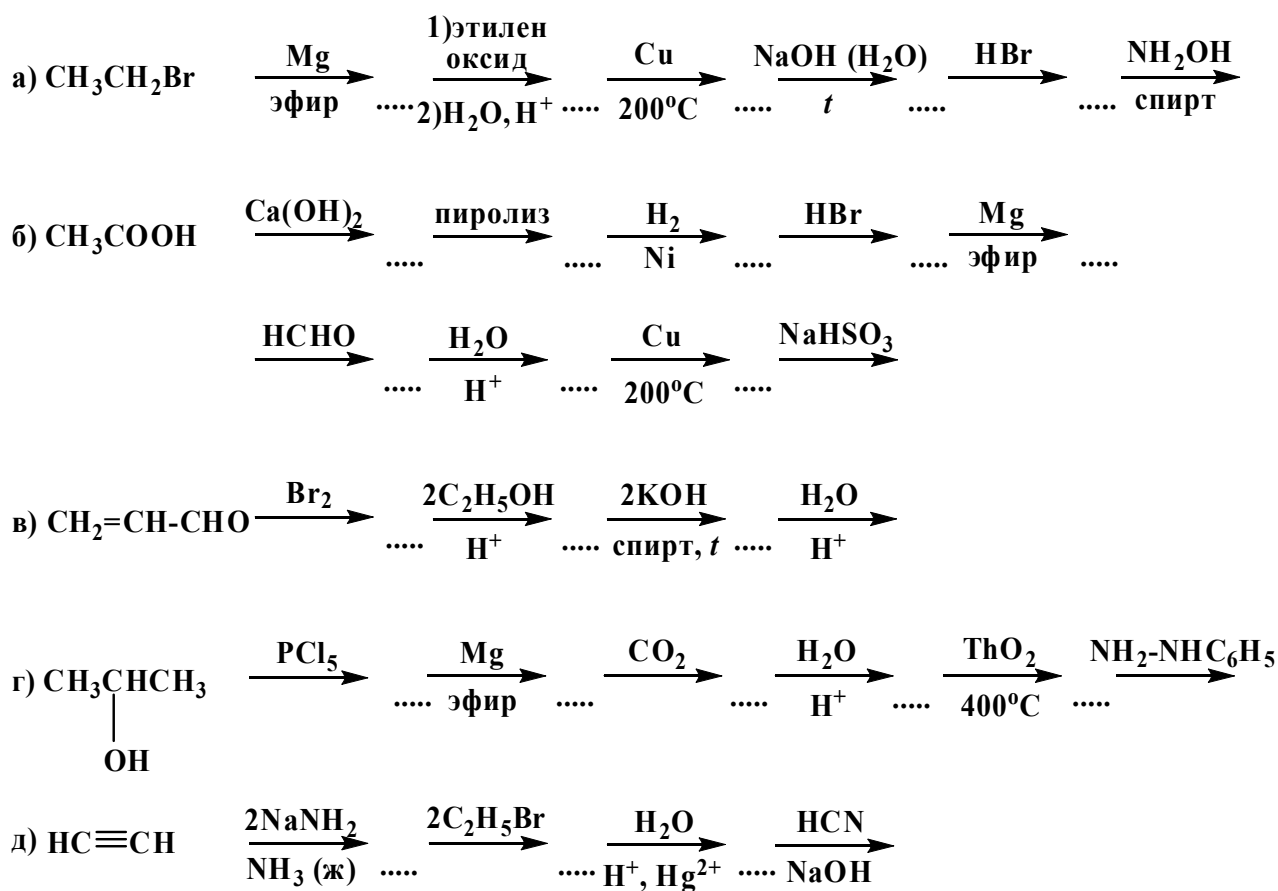
243. Напишите уравнения реакций. Назовите исходные и конечные органические соединения:



244. Назовите карбонильные соединения, являющиеся продуктами следующих реакций:



245. Заполните схемы превращений. Назовите все органические соединения:



## ГЛАВА 12

### ОДНООСНОВНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

246. Напишите структурные формулы кислот: а) пропионовой; б) масляной; в)  $\alpha$ -метилмасляной; г) валериановой; д) капроновой. Назовите их по международной номенклатуре. Где возможно, дайте рациональные названия.

247. Приведите структурные формулы кислот: а) диметилпропановой; б) 3-метилбутановой; в) 4-метил-2-этилпентановой; г) 2,2,3-триметилбутановой; д) 3,5-диметил-4-этилгексановой. Дайте этим соединениям другие названия.

248. Напишите структурные формулы всех кислот состава  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Назовите их. Для кислоты, имеющей хиральный центр, приведите формулы *R*- и *S*-энантиомеров.

249. Какое строение имеют следующие кислоты: а) акриловая; б) кротоновая; в) винилуксусная? Назовите их по международной номенклатуре. Для какой кислоты возможна *цис*- и *транс*-изомерия?

250. Какую группу атомов называют кислотным остатком или ацилом? Приведите ацилы, соответствующие следующим кислотам: а) муравьиной; б) уксусной; в) пропионовой; г) масляной. Назовите их.

251. Изобразите атомно-молекулярную модель молекулы муравьиной кислоты. Дайте характеристику химическим связям и взаимному влиянию карбонила и гидроксила.

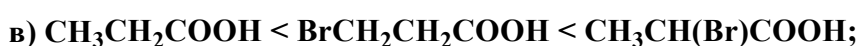
252. Криоскопическое определение молекулярной массы, а также рентгено-структурное исследование кристаллов уксусной кислоты показали, что она существует в жидком и твердом состоянии в виде димеров. Как можно это объяснить?

253. Объясните, почему: а) уксусная кислота кипит при более высокой температуре, чем этиловый спирт (т.кип.  $118^{\circ}\text{C}$  и  $78^{\circ}\text{C}$  соответственно); б) низшие кислоты хорошо растворимы в воде; в) температура плавления щавелевой кислоты существенно выше, чем у уксусной кислоты (т.пл.  $189^{\circ}\text{C}$  и  $16,5^{\circ}\text{C}$  соответственно); г) дикарбоновые кислоты не обладают неприятным запахом, характерным для низкомолекулярных монокрбонных кислот.

254. С помощью индуктивного и мезомерных эффектов объясните влияние карбоксильной группы на углеводородный остаток в кислотах: а) пропионовой; б) акриловой; в) винилуксусной. Укажите в радикале наиболее активные атомы водорода, отметьте дробными зарядами распределение  $\pi$ -электронной плотности.

255. Сравните строение карбоновой кислоты  $\text{RCOOH}$  и ее аниона  $\text{RCOO}^-$ . Объясните, почему в карбоновой кислоте связи  $\text{C}-\text{O}$  различны по длине, а в карбоксилат-анионе длина обеих  $\text{C}-\text{O}$  связей одинакова. Объясните также, почему относительную силу кислот можно оценивать по стабильности их анионов.

256. Объясните изменения кислотности в приведенных ниже рядах:



257. Какая кислота в каждой паре более сильная и почему: а) муравьиная и уксусная; б) уксусная и триметилуксусная; в)  $\alpha$ -хлормасляная и  $\beta$ -хлормасляная; г) пропионовая и акриловая.

258. Следующие соединения расположите в ряд по возрастанию их кислотных свойств: а)  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; б)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{BrCH}_2\text{COOH}$ ,  $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$ ,  $\text{F}_3\text{CCOOH}$ ; в)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ ,  $\text{HC}\equiv\text{CCOOH}$ .

259. Напишите уравнения реакций пропионовой кислоты с указанными реагентами: а)  $\text{Zn}$ ; б)  $\text{NaOH}$ ; в)  $\text{NaHCO}_3$ ; г)  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; д)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; е)  $\text{CH}_3\text{MgI}$ . Какое свойство пропионовой кислоты проявляется в этих реакциях? Назовите полученные соединения. Какие из этих реакций применяются для качественного обнаружения карбоксильной группы в органических соединениях?



260. Напишите схему этерификации пропионовой кислоты метиловым спиртом в присутствии серной кислоты. Приведите механизм и с его помощью объясните следующие факты: а) в отсутствие минеральной кислоты реакция практически не идет; б) высокая концентрация серной кислоты ведет к снижению скорости этерификации; в) использование меченого метанола  $\text{CH}_3^{18}\text{OH}$  приводит к эфиру, содержащему изотоп кислорода; г) добавление воды уменьшает выход эфира.

261. Приведите схемы кислотного и щелочного гидролиза этилпропионата. Объясните, почему щелочи катализируют только гидролиз сложных эфиров, но не их образование.

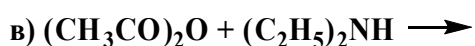
262. Напишите схемы реакций:



Назовите продукты. Что получится, если на образовавшиеся соединения подействовать этиловым спиртом, диметиламином? Приведите уравнения последних реакций, рассмотрите механизм одной из них.

263. Напишите схему и механизм реакции ацетата натрия с хлористым ацетилом, хлористым пропионоилем. Что получится, если уксусный ангидрид нагреть с пропиловым спиртом? Приведите схему и механизм этого превращения.

264. Назовите соединения, являющиеся продуктами следующих реакций:



Сравните основные свойства продуктов с исходными аминами.

265. Какой химический процесс называют ацилированием? Приведите примеры реакций *N*- и *O*-ацилирования. Сопоставьте ацилирующую способность следующих соединений: а)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ; б)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$ ; в)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ; г)  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}$ ; д)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$ . Какие функциональные производные кислот являются наиболее сильными ацилирующими реагентами?

266. Напишите схему гидролиза производных масляной кислоты: а) хлорангидрида; б) ангидрида; в) сложного эфира; г) амида. Объясните каталитическое действие кислот и оснований в этом процессе.

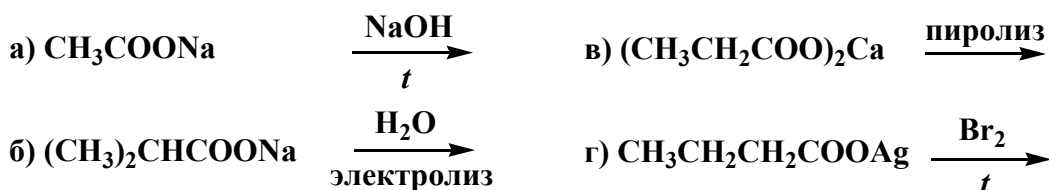
267. Какие соединения образуются при действии на этилацетат следующих реагентов: а)  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}^+$ ); б)  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{NaOH}$ ); в)  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $\text{H}^+$ ); г)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (кат.  $\text{RO}^-$ ); д)  $\text{NH}_3$ , *t*; е)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$ , затем  $\text{H}_2\text{O}$ ; ж)  $\text{LiAlH}_4$  (эфир), затем  $\text{H}_2\text{O}$ ? Приведите полные уравнения реакций.

268. Сравните основные и кислотные свойства соединений: а) этиламина; б) ацетамида; в) *N,N*-диметиацетамида. Дайте объяснения имеющимся отличиям. Напишите реакции этих соединений с HCl в эфире и NaNH<sub>2</sub> в NH<sub>3</sub>, если есть взаимодействие.

269. Назовите соединения, образующиеся из амида масляной кислоты со следующими реагентами: а) H<sub>2</sub>O (H<sup>+</sup>); б) Br<sub>2</sub>+KOH; в) LiAlH<sub>4</sub> (эфир), затем H<sub>2</sub>O; г) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *t*; д) HNO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O).

270. Напишите схемы взаимодействия нитрила изомасляной кислоты с указанными реагентами: а) H<sub>2</sub>O, H<sup>+</sup>, *t*; б) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>MgBr, затем H<sub>2</sub>O; в) LiAlH<sub>4</sub>. Назовите продукты реакций.

271. Приведенные ниже реакции сопровождаются отщеплением диоксида углерода (декарбоксилирование). Назовите образующиеся соединения:



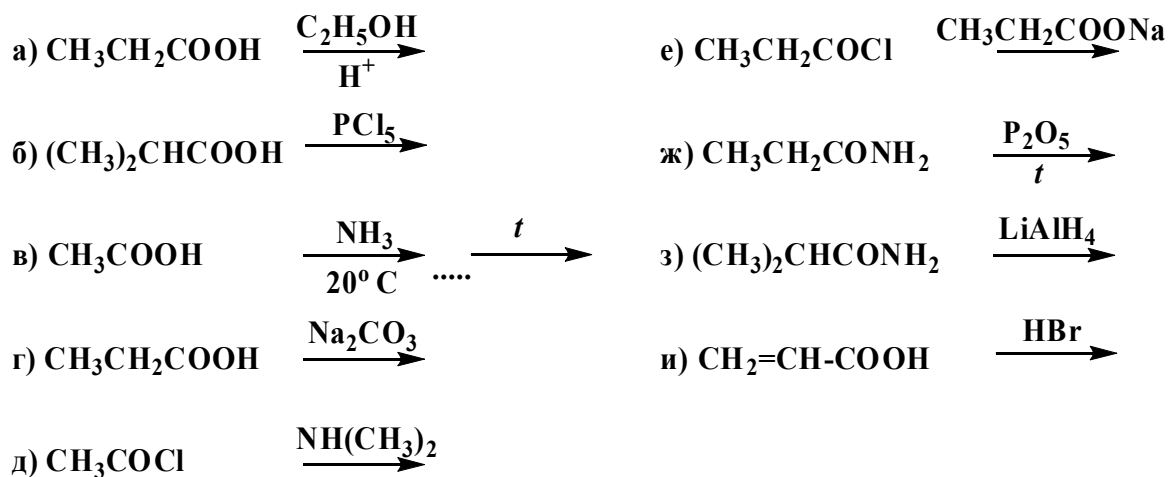
272. Какие соединения получаются при термическом декарбоксилировании кислот: а) нитроуксусной; б) циануксусной; в) малоновой?

273. Объясните, почему при бромировании карбоновых кислот, например масляной (в присутствии фосфора), замещению подвергаются атомы водорода только при α-С?

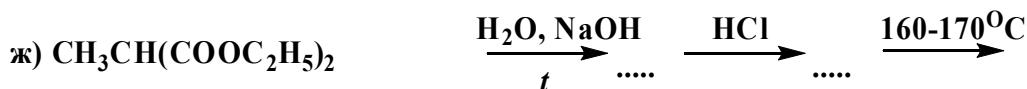
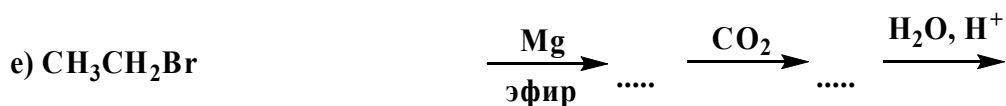
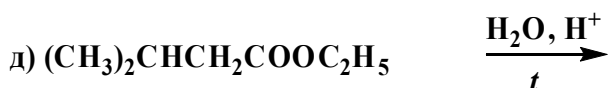
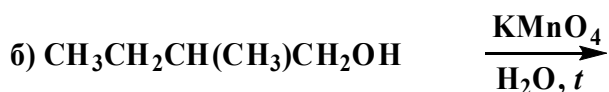
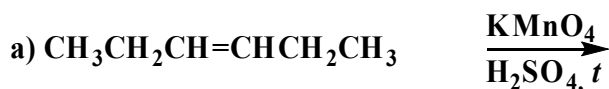
274. Напишите реакции акриловой кислоты со следующими соединениями: а) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; б) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (H<sup>+</sup>); в) SOCl<sub>2</sub>; г) HBr; д) Br<sub>2</sub>. Приведите механизм реакции с HBr.

275. Для каждой пары соединений приведите химическую реакцию, позволяющие отличить эти соединения: а) HCOOH и CH<sub>3</sub>COOH; б) CH<sub>3</sub>COOH и CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; в) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH и CH<sub>2</sub>=CHCOOH; г) CH<sub>2</sub>=CHCOOH и HC≡CCOOH; д) CH<sub>3</sub>CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N; е) CH<sub>3</sub>CONH<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>.

276. Напишите уравнения реакций. Назовите исходные и конечные соединения:

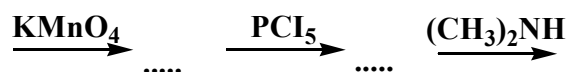
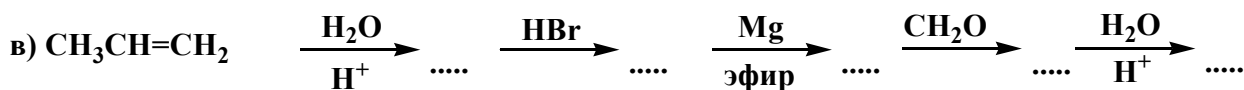
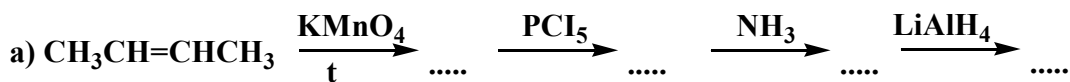


277. Назовите кислоты, являющиеся продуктами следующих реакций:



278. Приведите схемы получения изомасляной кислоты из соответствующих соединений указанными методами: а) окислением спирта; б) гидролизом нитрила; в) реакцией Гриньяра; г) алкилированием малонового эфира.

279. Заполните схемы превращений. Назовите все полученные соединения:

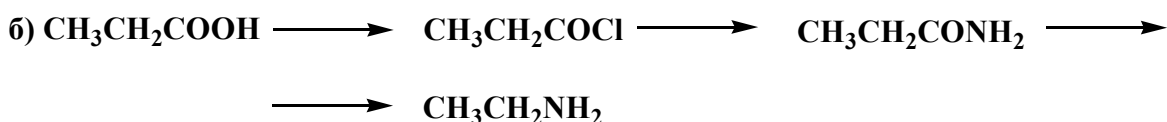
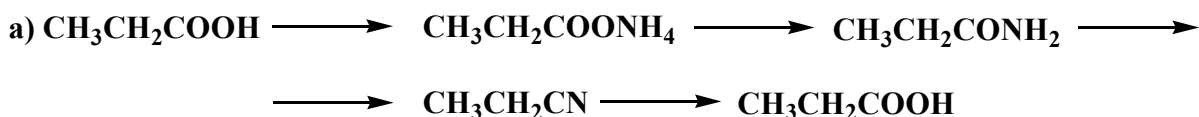


280. Получите пропионовую кислоту из следующих соединений: а) пропанола-1; б) пропена; в) бромистого этила; г) 3-пентанона; д) малонового эфира.

281. Напишите схемы получения из пропионовой кислоты её производных: а) натриевой соли; б) кальциевой соли; в) хлорангидрида; г) амида; д) нитрила; е) ангидрида; ж) этилового эфира.

282. Назовите соединения и приведите схемы их синтеза из соответствующих кислот: а)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ; б)  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCONH}_2$ ; в)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ .

283. Действием каких реагентов и в каких условиях можно осуществить указанные превращения (все соединения назовите):



284. Установите структурную формулу соединения  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ , обладающего следующими свойствами: а) реагирует с водным раствором карбоната натрия с выделением газообразного вещества; б) при сплавлении со щелочью образует пропан; в) с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  дает соединение  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ca}$ , при пиролизе которого получается диизопропилкетон. Приведите схемы всех указанных реакций.

285. Вещество  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$  при прокаливании с гидроксидом натрия превращается в углеводород  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ , который идентичен соединению, образуемому при электролизе триметилуксусной кислоты. Каково строение исходного соединения? Приведите схемы всех превращений.

286. Установите строение соединения  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}$ , при гидролизе которого в присутствии соляной кислоты образуется хлорид диметиламмония и соединение  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ . Последнее идентично веществу, образуемому при окислении изобутилового спирта.

287. Установите строение соединения  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ , которое не растворяется в воде и не реагирует с карбонатом натрия, а при кислотном гидролизе образуется два вещества:  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , хорошо растворимые в воде.

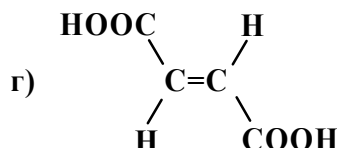
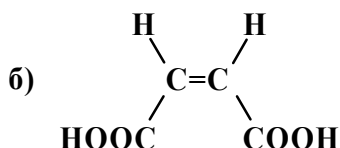
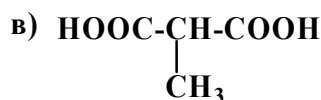
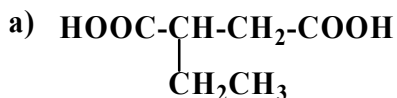
288. Соединение  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$  при озонлизе образует муравьиный альдегид и пировиноградную кислоту. Какова структурная формула исходного соединения?

## ГЛАВА 13

### ДВУХОСНОВНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ. МАЛОНОВЫЙ ЭФИР.

289. Какое строение имеют следующие кислоты: а) щавелевая; б) малоновая; в) янтарная; г) адипиновая; д) глутаровая; е) малеиновая; ж) фумаровая? Назовите их по международной номенклатуре.

290. Назовите соединения:



291. С помощью индуктивного и мезомерного эффектов опишите влияние карбоксильной группы на углеводородный остаток в кислотах: а) малоновой; б) янтарной.

292. Какая кислота в каждой паре более сильная и почему: а) муравьиная и щавелевая; б) щавелевая и малоновая?

293. Какие соединения получаются при термическом декарбоксилировании малоновой кислоты? С каким механизмом согласуется легкое протекание этой реакции?

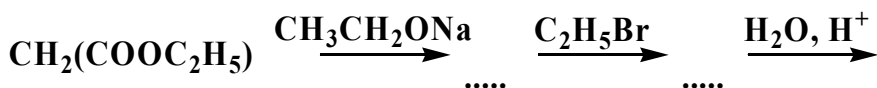
294. Какие соединения можно получить из янтарной кислоты при действии на неё таких реагентов (1 и 2 моля): а)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; б)  $\text{PCl}_5$ ; в)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  ( $\text{H}^+$ ); г)  $\text{Br}_2$  ( $\text{P}$ )?

295. Рассмотрите строение малонowego эфира (диэтилового эфира малоновой кислоты). Объясните, почему он является  $\text{CH}$ -кислотой? Какие реакции протекают при действии на этот эфир следующих реагентов: а)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$  в спирте; б)  $\text{NaNH}_2$  в  $\text{NH}_3$  (ж); в)  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ ; г)  $\text{Br}_2$ ; д)  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}^+$ ,  $t$ )?

296. Опишите строение натрмалонowego эфира. Какие соединения образуются при взаимодействии его со следующими веществами: а)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ; б)  $\text{SiCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  и при последующем гидролизе и декарбоксилировании продуктов этих реакций? Рассмотрите механизм реакции (а).

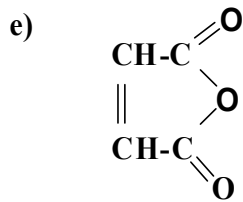
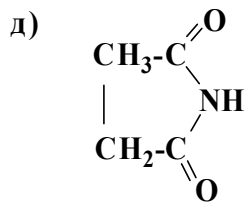
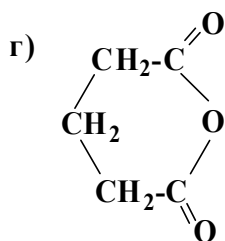
297. Приведите химическую реакцию, позволяющую отличить эти соединения:  $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ .

298. Напишите уравнения реакций. Назовите исходные и конечные соединения:

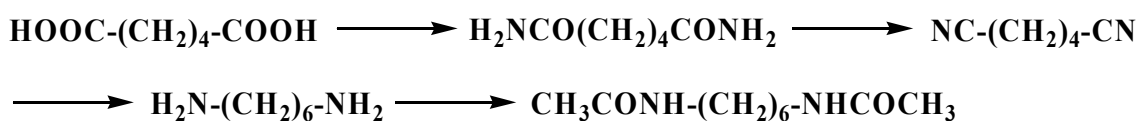


299. Получите указанные кислоты, исходя из малонового эфира: а) масляную; б) 2-метилбутановую; в) янтарную; г) аллилуксусную. Приведите схемы реакций и условия их проведения.

300. Назовите соединения и приведите схемы их синтеза из соответствующих кислот: а)  $\text{ClOC-COCl}$ ; б)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ ; в)  $\text{H}_2\text{NOC}(\text{CH}_2)_4\text{CONH}_2$



301. Действием каких реагентов и в каких условиях можно осуществить указанные превращения (все соединения назовите):



### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМАМ «АЛЬДЕГИДЫ, КЕТОНЫ, КАРБОНОВЫЕ И ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ, ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, ПРИЗВОДНЫЕ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ»

1. Предложите комбинацию реагента и альдегида или кетона, которая приведет к следующим продуктам: а) нитрил 2-метил-2-оксипропановой кислоты; б) бутанол-2 (два варианта); в) бисульфитное производное бутанона; г) кротоновый альдегид; д) изобутанол (два способа); е) оксим изомаляного альдегида; ж) гидразон бутанала.

2. Предложите способ превращения этилацетата в следующие продукты. а) уксусная кислота; б) этанол; в) этилен; г) метилацетат; д) ацетамид; е) ацетон; ж) хлоруксусная кислота; з) оксиуксусная кислота; и) ацетат калия.

3. Покажите, как можно превратить циклогексанон и циклопентанон в следующие продукты: а) циангидрин; б) оксим; в) фенилгидразон; г) семикарбазон; д) вторичный спирт. Напишите кето-енольную таутомерию для циклогексанона и циклопентанона.

4. Предложите способ превращения хлористого оксалила в следующие продукты. а) щавелевая кислота; б) этилоксалат; в) оксалат калия; г) оксалат метиламмония.

5. Назовите химический метод, с помощью которого можно различить следующие пары органических соединений: а) уксусная кислота и этилацетат; б) муравьиная кислота и пропионовая кислота; в) малоновый эфир и диэтиловый эфир глутаровой кислоты; г) пропановая кислота и пропионовый ангидрид; д) пропаналь и муравьиная кислота; е) ацетон и пропаналь; ж) ацетат натрия и натрмалоновый эфир; з) этиламин и ацетамид;

и) пропиоамид и метилпропионат; к) хлористый пропионил и пропионат кальция.

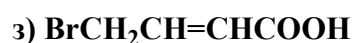
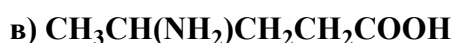
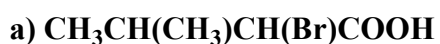
6. Получите любым способом фосген, карбамид (мочевину), диэтилкарбонат, этилкарбамат (уретан), *N*-ацетилкарбамид (уреид), биурет, барбитуровую кислоту. Напишите синтез веронала из малонowego эфира.

## ГЛАВА 14

### ОКСИКИСЛОТЫ, АМИНОКИСЛОТЫ, ГАЛОИДКИСЛОТЫ

302. Напишите структурные формулы простейших замещенных кислот (в скобках даны тривиальные названия): а) хлоруксусной; б) оксиуксусной (гликолевой); в) аминуксусной (глицина); г)  $\alpha$ -оксипропионовой (молочной); д)  $\alpha$ -аминопропионовой (аланина); е)  $\beta$ -бромпропионовой; ж)  $\alpha,\beta$ -диоксипропионовой (глицериновой); з)  $\alpha$ -амино- $\beta$ -оксипропионовой (серина); и)  $\alpha$ -оксиянтарной (яблочной); к)  $\alpha$ -окси- $\beta$ -хлорянтарной; л)  $\alpha,\alpha'$ -диоксиянтарной (винной). Какие названные кислоты могут существовать в виде оптически активных соединений? Сколько стереоизомеров возможно в каждом случае?

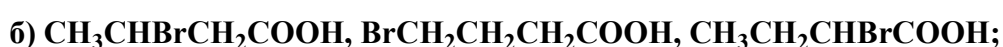
303. Назовите соединения:



Рассмотрите стереоизомерию для соединений (ж) и (з).

304. Напишите структурные формулы всех изомерных окси-, амино- и бромзамещенных пропионовых кислот. Назовите их. Отметьте те, для которых возможно явление оптической изомерии. Приведите проекционные формулы энантиомеров. Отнесите их к *D*- и *L*- ряду, а также назовите их по *R,S*-номенклатуре.

305. В каждом ряду расположите соединения в порядке возрастания их кислотности:



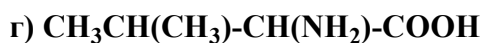
Дайте объяснения. Все приведенные кислоты назовите.

306. Объясните, почему хлоруксусная и оксиуксусная кислоты имеют четкие невысокие температуры плавления (61°C и 80°C соответственно), а аминоксусная кислота плавится выше – 250°C с разложением.

307. Рассмотрите влияние заместителей на карбоксильную группу в указанных соединениях и объясните изменение их кислотных свойств в сравнении с уксусной кислотой ( $pK_a$  4,76): а)  $\text{HOCH}_2\text{COOH}$  (3,83); б)  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  (2,87); в)  $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  (2,26).

308. Приведите структурные формулы кислот: а) аминоксусной (глицина); б)  $\alpha$ -аминопропионовой (аланина); в) 2-амино-3-метилбутановой (валина); г) 2-амино-4-метилпентановой (лейцина); д) 2-амино-3-фенилпропановой (фенилаланина); е) 2-амино-3-гидроксипропановой (серина); ж) 2-амино-3-меркаптопропановой (цистеина).

309. Назовите соединения по международной и тривиальной номенклатурам:



В каждом соединении укажите хиральный атом углерода. Приведите проекционные формулы Фишера природных  $\alpha$ -аминокислот, имеющих указанное выше строение. Назовите их по  $R,S$ -номенклатуре. Каковы взаимоотношения  $D,L$ - и  $R,S$ -номенклатур? Разберите это на примерах  $L$ -серина и  $L$ -цистеина.

310. Приведите структурные формулы следующих незаменимых аминокислот: а) (+)-валина; б) (-)-лейцина; в) (+)-изолейцина; г) (+)-лизина; д) (-)-треонина; е) (-)-метионина; ж) (-)-фенилаланина; з) (-)-триптофана. К какому стереохимическому ряду  $L$  или  $D$  относятся эти природные аминокислоты? Напишите все возможные проекционные формулы изомеров треонина. Какую природную конфигурацию имеет природный треонин, если известно, что он назван так вследствие конфигурационного сходства с тетрозой-треозой?

311. Напишите реакции  $\alpha$ -бромпропионовой кислоты со следующими реагентами: а)  $\text{NaOH}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ , 20°C); б)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  ( $\text{H}^+$ ,  $t$ ); в)  $\text{PCl}_5$  (эфир,  $t$ ); г)  $\text{KOH}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $t$ ); д)  $\text{KCN}$  (спирт,  $t$ ); е)  $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$  (спирт,  $t$ ). Назовите образующиеся соединения. Рассмотрите механизмы реакций (б) и (д).

312. Как будет реагировать молочная кислота с реагентами в указанных условиях: а)  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $\text{H}^+$ ,  $t$ ); б)  $\text{HBr}$  (конц.); в)  $\text{PCl}_5$  (эфир,  $t$ ); г)  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ,  $t$ ; д)  $\text{HI}$  (конц.),  $t$ ; е)  $\text{Ca(OH)}_2$ , ( $\text{H}_2\text{O}$ )? Назовите продукты реакций. Приведите механизмы реакций (б) и (г).

313. Какие соединения образует  $\alpha$ -аминопропионовая кислота при действии следующих веществ: а)  $\text{NaOH}$  в  $\text{H}_2\text{O}$ ; б)  $\text{HCl}$ ; в)  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCl}$  ( $t$ ); г)  $\text{PCl}_5$  (эфир,  $t$ ); д)  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ,  $t$ ; е)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$  (спирт,  $t$ ); ж)  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{HCl}$  (0°C).

Напишите схемы реакций. Для случая (е) приведите механизмы.

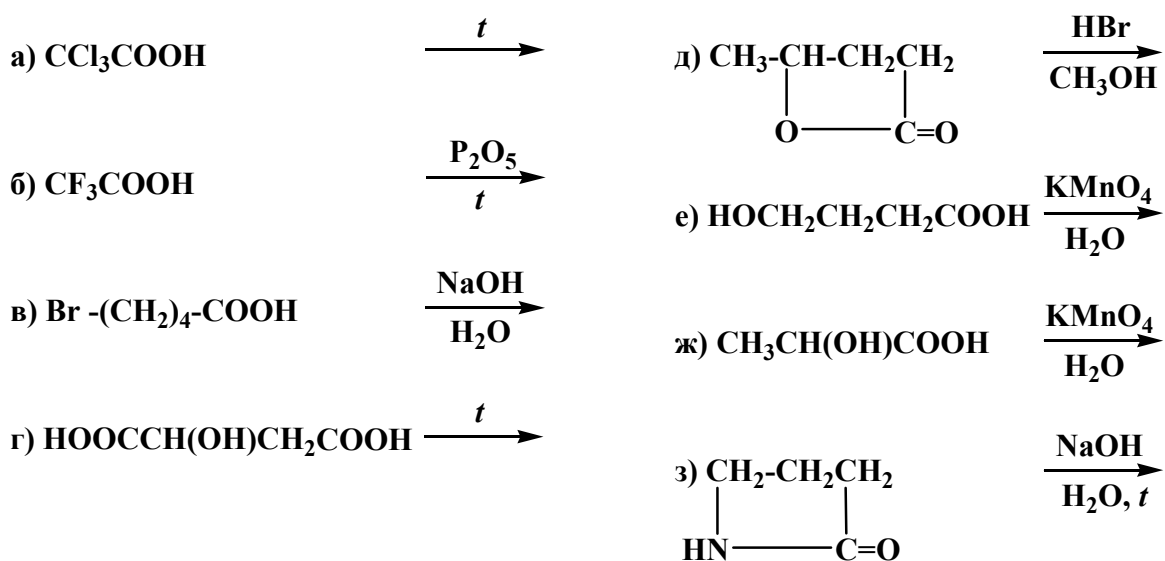


314. Рассмотрите отношение к нагреванию простейших  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -замещенных карбоновых кислот (заместители: Cl, OH, NH<sub>2</sub>). Назовите образующиеся соединения и охарактеризуйте их химические свойства на примере производных бутановой кислоты.

315. Напишите реакции  $\gamma$ -бутиролактона с указанными реагентами: а) H<sub>2</sub>O; б) NaOH (H<sub>2</sub>O); в) HBr (H<sub>2</sub>O); г) HBr (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH); д) NH<sub>3</sub> (H<sub>2</sub>O, t).

316. Напишите реакции  $\alpha$ -аминопропионовой кислоты со следующими реагентами: а) NaOH (H<sub>2</sub>O); б) HCl; в) CH<sub>3</sub>OH (H<sup>+</sup>); г) CH<sub>3</sub>COCl; д) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl; е) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>OCOSl (карбобензоксихлорид); ж) CH<sub>3</sub>I; з) 2,4-динитрофторбензол. Назовите образующиеся соединения. Отметьте среди них те, в которых имеется амидная группа —NH—CO—.

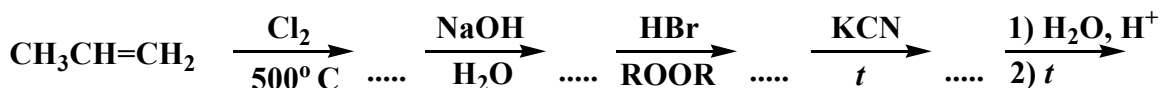
317. Напишите схемы реакций. Назовите исходные и конечные соединения:



318. Из уксусной кислоты получите: а) бромуксусную; б) оксиуксусную; в) аминуксусную кислоты. Приведите схемы реакций. Укажите условия.

319. Осуществите синтез указанных кислот из уксусного альдегида: а)  $\beta$ -броммасляной; б)  $\beta$ -оксималяной; в)  $\beta$ -аминомасляной.

320. Какое соединение является конечным продуктом указанных превращений:

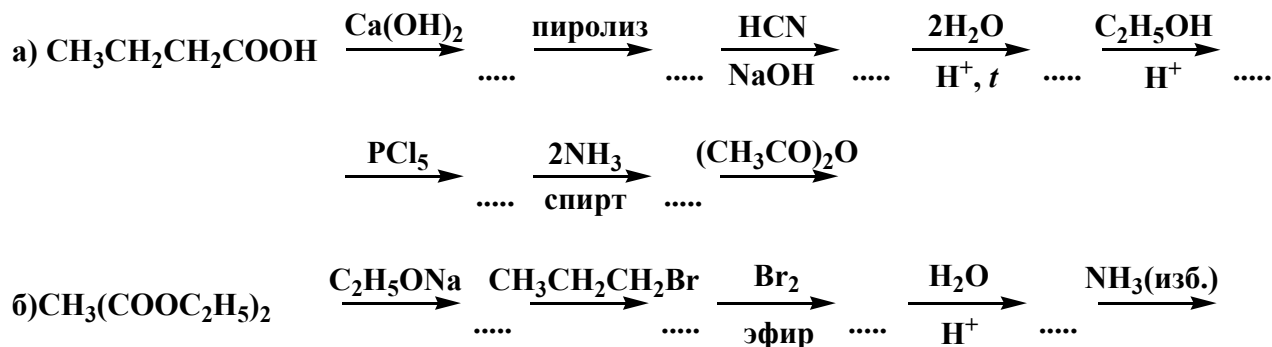


321. Установите строение соединения C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>ClO<sub>2</sub>, которое реагирует с водным раствором соды с выделением CO<sub>2</sub>, а при нагревании превращается в вещество C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, способное обесцвечивать раствор брома в воде.

322. Соединение C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>BrO<sub>2</sub> обладает следующими свойствами: а) в воде дает слабокислую реакцию; б) реагирует с раствором гидрокарбоната натрия с выделением CO<sub>2</sub>; в) при нагревании в воде образует вещество C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, не

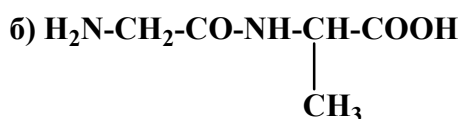
реагирующее ни с бромной водой, ни с гидрокарбонатом натрия. Установите строение соединений  $C_4H_7BrO_2$  и  $C_4H_6O_2$ .

323. Заполните следующие схемы превращений, назовите все соединения:



324. Напишите структурные формулы ди- и трипептидов, которые могут образовываться при поликонденсации аминокислоты. Назовите эти пептиды. Дайте определение пептидной связи. Объясните, почему ее длина (0,132 нм) меньше длины связи C–N в аминах (0,147 нм).

325. Из остатков каких аминокислот состоят следующие пептиды? Назовите эти пептиды. Укажите N- и C- концевые кислоты. Напишите реакции, приводящие к синтезу дипептидов а) и б). С помощью каких реакций можно определить природу N- и C- концевых кислот.



326. Какие аминокислоты можно получить при полном гидролизе изомерных трипептидов: а) глицилвалилфенилаланина и б) валилфенилаланилглицина? Образование каких дипептидов можно ожидать при частичном гидролизе тех же трипептидов? Можно ли частичным гидролизом различить изомерные (а) и (б) трипептиды?

## ГЛАВА 15 ОКСОКИСЛОТЫ

327. Приведите структурные формулы следующих кислот: а) формилуксусной; б)  $\alpha$ -оксопропионовой (пировиноградной); в)  $\alpha$ -метил- $\beta$ -оксомасляной; г)  $\alpha, \alpha$ -диметил- $\gamma$ -кетовалериановой; д)  $\beta$ -формилакриловой; е)  $\beta$ -кетоглутаровой (ацетондикарбоновой). Назовите их по систематической номенклатуре.

328. Напишите структурные формулы соединений: а) метилового эфира глиоксиловой кислоты; б) нитрила пировиноградной кислоты; в) метилового эфира ацетоуксусной кислоты; г) амида  $\gamma$ -кетовалериановой кислоты; д) оксима  $\beta$ -кетомасляной кислоты; е) фенилгидразона ацетоуксусного эфира; ж) натриевой соли ацетоуксусной кислоты.

329. Назовите соединения:

- |  |  |
|--|--|
| а) $\text{ОНС-СООН}$                                   | е) $\text{CH}_3\text{-CO-CH(CH}_2\text{CH}_3\text{)-COOH}$ |
| б) $\text{ОНС-CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$             | ж) $\text{ОНС-CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$                |
| в) $\text{ОНС-CH=CH-COOH}$                             | з) $\text{CH}_3\text{-CO-CH(CH}_3\text{)COOC}_2\text{H}_5$ |
| г) $\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$                        | и) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCONH}_2$                 |
| д) $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{COOH}$ | к) $\text{CH}_3\text{-C(ONH)-CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ |

330. Опишите с помощью индуктивного и мезомерного эффектов взаимное влияние функциональных групп в следующих соединениях: а)  $\text{ОНС-СООН}$ ; б)  $\text{ОНС-CH}_2\text{COOH}$ ; в)  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOH}$ ; г)  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ . Сравните качественно кислотность этих соединений и соответствующих предельных монокарбоновых кислот. Расположите приведенные соединения в порядке убывания их кислотных свойств. Отметьте соединения, в которых имеется активная метиленовая группа.

331. Следующие соединения расположите в порядке возрастания их  $\text{СН-}$ кислотности: а) ацетоуксусный эфир; б) ацетон; в) диацетил; г) ацетилацетон; д) ацетонилацетон. Дайте объяснения. Совпадает ли полученный порядок с легкостью их енолизации? Приведите енольные и кетонные формы этих соединений. Дайте определение понятию “кето-енольная таутомерия”.

332. Рассмотрите на примере ацетоуксусного эфира механизм таутомерного кето-енольного превращения. Опишите строение промежуточно образующегося мезомерного аниона методом резонанса. Каково содержание таутомерных форм в условиях равновесия? Почему кислоты и основания сильно ускоряют взаимопревращение таутомеров?

333. Отметьте сходство и различие химических свойств следующих пар соединений: а)  $\beta$ -формилпропионовой и масляной кислот; б)  $\gamma$ -кетовалериановой и валериановой кислот.

334. Напишите схемы реакций глиоксиловой кислоты с указанными реагентами: а)  $\text{NaHSO}_3$ ; б)  $\text{HCN}$ ; в)  $\text{NH}_2\text{OH}$ ; г)  $\text{Ag(NH}_3\text{)}_2\text{OH}$ ; д)  $\text{NaOH}$  (40%, изб.) Назовите продукты.

335. В какие соединения превращается пировиноградная кислота в следующих условиях: а)  $\text{NaHCO}_3$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ); б)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ( $\text{H}^+$ ),  $t$ ; в)  $\text{HCN}$ , ( $\text{NaOH}$ ); г)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$  (спирт); д)  $\text{NaHSO}_3$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ); е)  $150^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.); ж)  $60\text{-}80^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.); з)  $\text{H}_2\text{O}_2$ ?

336. Объясните следующие свойства ацетоуксусной кислоты:



337. Какие соединения образуются при нагревании указанных кислот: а)  $\beta$ -кетокапроновой; б)  $\alpha$ -метил- $\beta$ -кетовалериановой; в) этилацетоуксусной; г) диметилацетоуксусной?

338. Напишите реакции ацетоуксусного эфира со следующими реагентами:

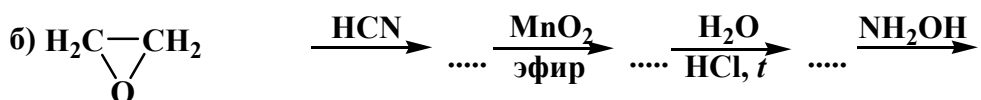
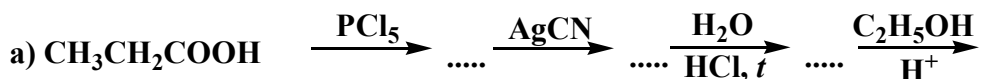
а)  $\text{NaHSO}_3$ ; б)  $\text{NH}_2\text{OH}$ ; в)  $\text{CH}_3\text{COCl}$ ; г)  $\text{Br}_2$ ; д)  $\text{CH}_3\text{MgI}$  [указание: сначала решите, какая форма эфира (кетонная или енольная) должна вступать в реакцию].

339. Напишите реакции метил- и диметилацетоуксусного эфира с реагентами в указанных условиях: а)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.),  $t$ ; б)  $\text{NaOH}$  (разб.),  $t$ ; в)  $\text{NaOH}$  (конц.),  $t$ . Приведите их механизмы. Укажите, в каких случаях имеет место кетонное, а в каких - кислотное расщепление  $\beta$ -кетозэфиров.

340. Напишите схемы реакций кетонного и кислотного расщепления следующих  $\beta$ -кетозэфиров: а) этилацетоуксусного; б) диэтилацетоуксусного; в) метилизопропилацетоуксусного; г) диэтилового эфира ацетилянтарной кислоты. Назовите продукты реакций.

341. Каким химическим путем можно различить приведенные пары соединений: а) формилуксусная и пировиноградная кислоты; б) этилацетат и ацетоуксусный эфир; в) ацетат натрия и натрацетоуксусный эфир?

342. Заполните схемы превращений, назовите полученные соединения:



343. Напишите схему получения ацетоуксусного эфира из этилацетата. Рассмотрите механизм реакции.

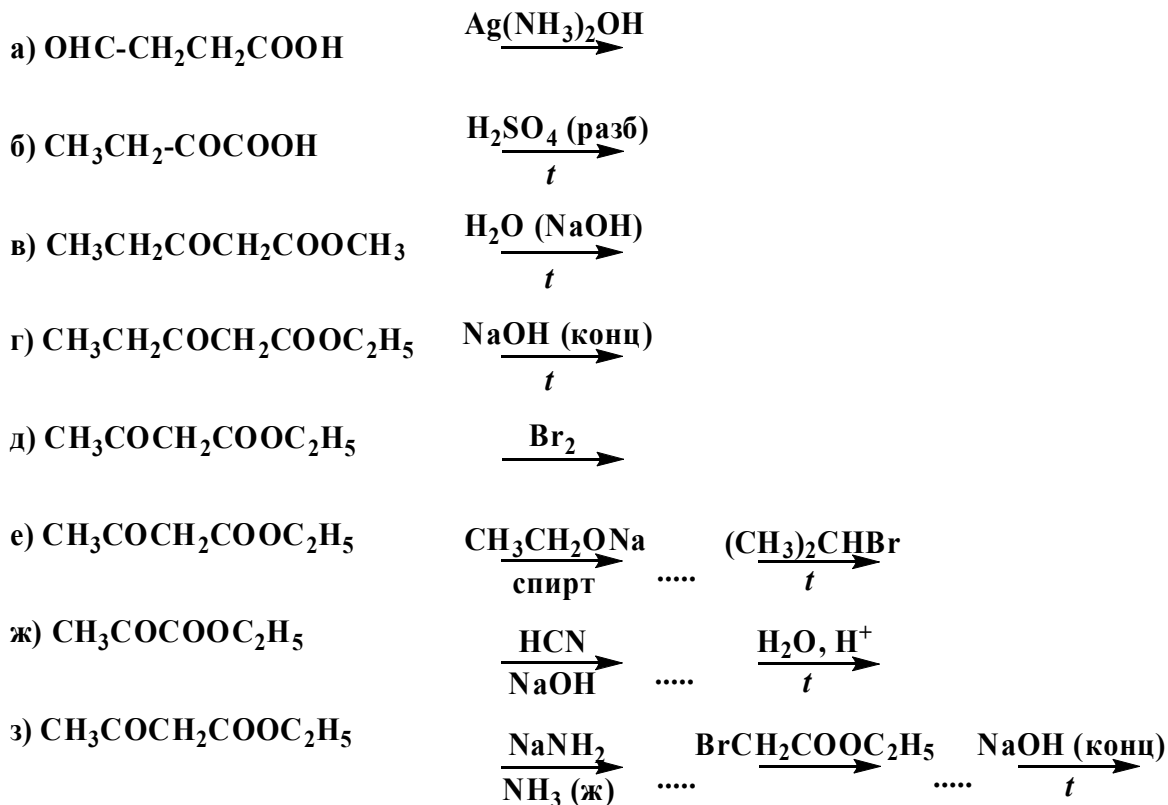
344. Получите указанные соединения при помощи реакции Кляйзена:



345. Установите строение соединения  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$ , которое устойчиво к нагреванию, дает оксим, не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра, а при восстановлении амальгамированным цинком в соляной кислоте превращается в *n*-валериановую кислоту.

346. Вещество  $C_7H_{12}O_3$  образует вишнево-красный раствор с  $FeCl_3$ , а при нагревании с разбавленной соляной кислотой образует метиловый спирт,  $CO_2$  и соединение  $C_5H_{10}O$ , которое при каталитическом гидрировании дает пропанол-2. Какое строение имеет вещество  $C_7H_{12}O_3$ ?

347. Напишите реакции. Назовите исходные и конечные соединения:



## ГЛАВА 16 УГЛЕВОДЫ

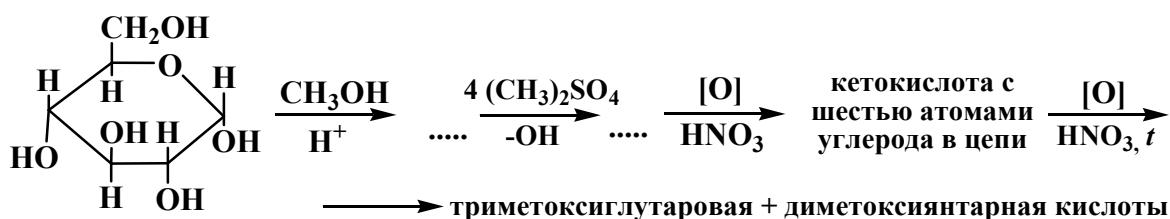
348. Дайте определение следующим терминам: а) углеводы; б) монозы (моносахариды); в) биозы (дисахариды); г) полиозы (полисахариды); д) альдозы; е) кетозы; ж) альдогексозы; з) кетопентозы. Проиллюстрируйте эти термины примерами конкретных соединений.

349. Приведите структурные формулы изомерных триоз. Назовите их. Укажите соединения с хиральным атомом углерода. Приведите для него проекционные формулы энантимеров. Отнесите последние к *D*- и *L*-рядам, назовите их по *R,S*-системе. Дайте систематическое и тривиальное название.

350. Приведите структурные формулы изомерных тетроз. Назовите их. Сколько пространственных изомеров соответствует каждому структурному изомеру? Приведите их проекционные формулы и назовите. Укажите, какие из них принадлежат к *D*-ряду.

351. Напишите структурные формулы альдогексозы и 2-кетогексозы. Сколько стереоизомеров возможно в каждом случае? Приведите фишеровские проекции природных моноз: *D*-глюкозы, *D*-галактозы, *D*-маннозы, *D*-фруктозы, *D*-рибозы, *D*-арабинозы, *D*-2-дезоксирибозы.

352. Приведите фуранозные и пиранозные циклические формулы *D*-глюкозы. Какая форма более устойчива и почему? Какой атом углерода называют аномерным и почему? Что такое  $\alpha$ - и  $\beta$ -аномеры?
353. Приведите фишерские формулы  $\alpha$ - и  $\beta$ -аномеров *D*-маннозы и *D*-галактозы. Какие соединения называют эпимерами?
354. Приведите схемы циклоцепного таутомерного превращения *D*-глюкозы, *D*-галактозы, *D*-маннозы, *D*-фруктозы, *D*-рибозы, *D*-арабинозы, *D*-2-дезоксирибозы в водных растворах. Назовите все формы этих сахаров. Какое явление называют мутаротацией?
355. Приведите химические реакции, которые доказывают наличие в молекуле глюкозы: а) нормальной цепи углеродных атомов; б) альдегидной группы; в) пяти гидроксильных групп; г) глюкозидного (полуацетального) гидроксила.
356. Напишите реакции глюкозы со следующими соединениями: а)  $\text{Br}_2$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ); б)  $\text{HNO}_3$  (конц.); в)  $\text{NaBH}_4$ ; г)  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ ; д)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ ; е)  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ; ж)  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $\text{HCl}$ ). В какой форме реагирует глюкоза в каждой реакции?
357. Объясните, почему при восстановлении *D*-глюкозы боргидридом натрия образуется один шестиатомный спирт *D*-глюцит (сорбит), а при восстановлении *D*-фруктозы два спирта - *D*-глюцит и *D*-маннит.
358. Пиранозное строение *D*-глюкозы было доказано путем следующих превращений:



Заполните эту схему. Приведите структурные и конфигурационные формулы образующихся при окислении кислот.

360. *D*-фруктоза дает реакцию серебряного зеркала с реактивом  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ , хотя в ней нет альдегидной группы. Это объясняется енолизацией кетона под действием основания, приводящего к ендиолу, и последующими равновесными превращениями. Что это за превращения? Какие соединения в действительности реагируют с аммиачным раствором оксида серебра в этом случае?
361. Напишите реакции *D*-глюкозы, *D*-маннозы и *D*-фруктозы с фенилгидразином, взятым в избытке. Почему во всех случаях образуется один и тот же озазон?
362. Назовите продукт реакции *D*-маннозы с каждым из перечисленных ниже соединений:
- бромная вода и карбонат стронция
  - фенилгидразин, взятый в избытке
  - азотная кислота (конц.)
  - пропионовый ангидрид

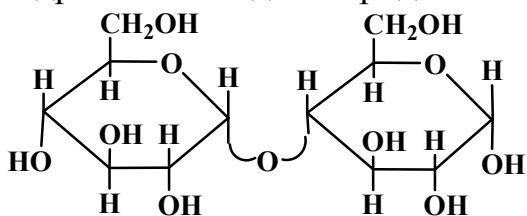
- д) боргидрид натрия
- е) гидроксилламин
- ж) диметилсульфат и водный раствор щелочи
- з) этанол и хлористый водород
- и) реагенты деградации по Руффу
- к) реагенты синтеза Килиани-Фишера.

363. Объясните все обозначения в приведенных ниже названиях и напишите формулу соединений, приведите (если есть) тривиальные названия:

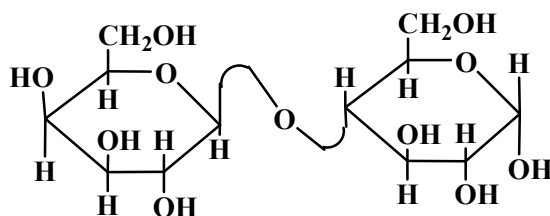
- а)  $O-\alpha, D$ -глюкопиранозил-(1,2)- $\beta, D$ -фруктофуранозид
- б)  $O-\beta, D$ - глюкопиранозил-(1,4)-  $\alpha, D$ -глюкопираноза
- в)  $O-\beta, D$ - глюкопиранозил-(1,4)-  $\beta, D$ -глюкопираноза
- г) 2-ацетамидо-2-дезоксид-  $D$ -глюкопираноза
- д)  $\alpha$  -этил-2,3,4,6-тетра- $O$ -метил- $D$ - галактопиранозид
- е)  $O-\beta, D$ - галактопиранозил-(1,4)-  $\beta, D$ -глюкопираноза
- ж)  $\beta$ - этил- $D$ - маннопиранозид
- з) пента- $O$ -ацетил-  $\alpha, D$ -галактопираноза

364. Какие соединения называют биозами (дисахаридами)? Что такое гликозидная связь? Какое строение имеют мальтоза и сахароза? С помощью какой реакции можно определить тип биозы (восстанавливающая и не восстанавливающая)? Приведите схему гидролиза мальтозы и сахарозы. Почему продукт гидролиза сахарозы называется инвертным сахаром?

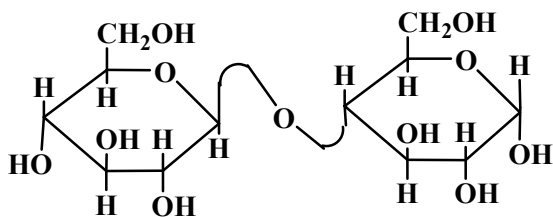
365. Ниже приведены формулы Хеуорса четырех дисахаридов. Какие из них будут реагировать с реактивом Толленса  $[Ag(NH_3)_2OH]$ ? Могут ли они существовать в  $\alpha$ - и  $\beta$ -формах? Назовите монозы, образующиеся при гидролизе этих дисахаридов:



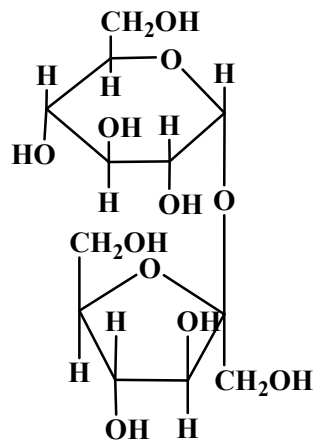
МАЛЬТОЗА



ЛАКТОЗА



ЦЕЛЛОБИОЗА



САХАРОЗА

366. Какие различия существуют между соединениями в приведенных ниже парах? Приведите примеры конкретных соединений и необходимые пояснения.

- а)  $\alpha$ -лактоза и  $\beta$ -лактоза
- б) гликозид и глюкозид
- в) целлобиоза и генциобиоза
- г) гликоновая и гликаровая кислоты
- д) восстанавливающая и невосстанавливающая биозы
- е) манноза и мальтоза
- ж) аномер и эпимер
- з) пиранозид и фуранозид
- и) *N*-гликозид и *O*-гликозид

367. Какой полисахарид называют крахмалом? Какими свойствами он обладает? Какой дисахарид и моносахарид является продуктами его гидролиза? Какое строение имеют полимерные цепи крахмала?

368. Охарактеризуйте свойства клетчатки (целлюлозы). Приведите строение участка молекулы целлюлозы. В чем состоит наиболее существенное отличие этого полисахарида от крахмала?

### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМАМ «ОКСИКИСЛОТЫ, АМИНОКИСЛОТЫ, ОКСОКИСЛОТЫ, УГЛЕВОДЫ»

1. Сколько стереоизомеров может существовать для соединения с формулой  $\text{НОСН}_2\text{СН}(\text{ОН})\text{СН}(\text{ОН})\text{СНО}$ ? Какие из них относятся к *D*-ряду, какие к *L*-ряду и почему, назовите эти изомеры по *R,S*-номенклатуре. Какую винную кислоту даст каждый из изомеров при окислении (назвать винные кислоты)?
2. Сколько стереоизомеров может существовать для соединения с формулой  $\text{СН}_3\text{СН}(\text{ОН})\text{СН}(\text{NH}_2)\text{СООН}$ ? Какие из них относятся к *D*-ряду, какие к *L*-ряду и почему, назовите эти изомеры по *R,S*-номенклатуре. Какой из изомеров является природной аминокислотой треонином? Напишите цвиттер-ионное строение треонина и подтвердите его амфотерность. С помощью каких реакций можно доказать наличие трех функциональных групп в молекуле треонина?
3. Напишите кето-енольную таутомерию для ацетоуксусного эфира. С помощью каких реакций можно доказать наличие кетонной и енольной форм?
4. Для *D*-маннозы напишите ее энантиомер, диастереомер, эпимер и аномеры. Напишите цикло-цепную таутомерию *D*-маннозы, дайте определение процессу мутаротации. С помощью каких реакций можно доказать наличие линейной и циклических форм у *D*-маннозы. Для всех изображенных соединений дайте названия. Приведите структурные формулы *N*- и *O*-гликозидов на основе *D*-маннозы.

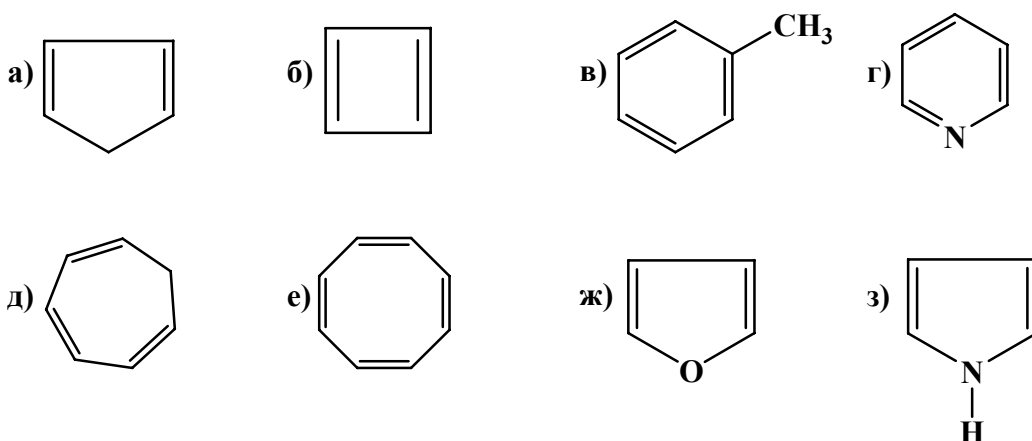


5. Приведите примеры восстанавливающей и невосстанавливающей биоз, укажите тип связи в этих биозах. Как различить эти биозы химически? На примере восстанавливающей биозы напишите реакцию с бромной водой, ацелирование, метилирование, кислый гидролиз.

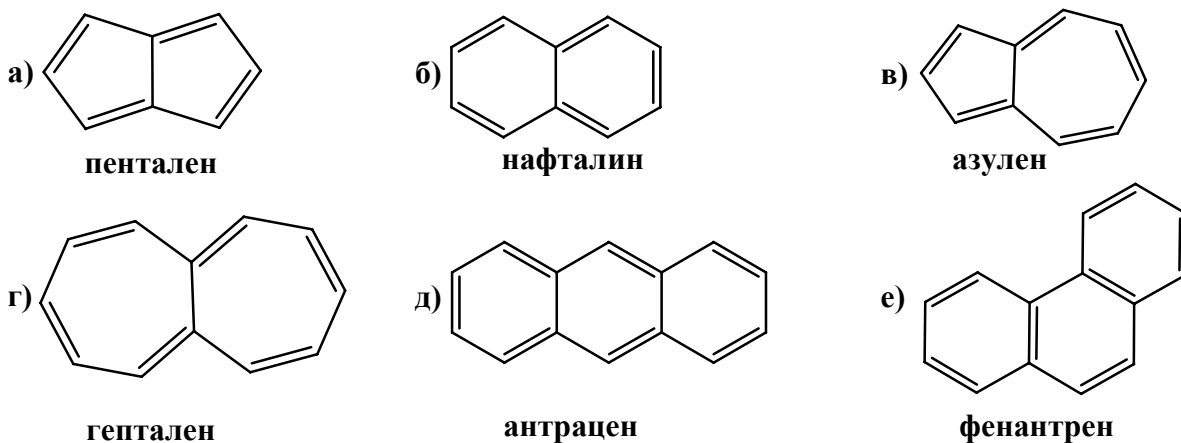
## ГЛАВА 17 АРЕНЫ

369. Какие свойства бензола отличают его от других ненасыщенных соединений-алкенов, алкинов? Что означает термин “ароматическое соединение”?

370. Охарактеризуйте особенности строения соединений, проявляющих ароматичность. Сформулируйте правило Хюккеля. Какие из приведенных ниже соединений являются ароматическими:



371. Правило Хюккеля применимо для углеводородов с конденсированными (сочлененными) кольцами. Определите какие соединения являются ароматическими; объясните, почему антрацен и фенантрен менее “ароматичны”, чем бензол: например легко окисляются  $\text{CrO}_3$  до хинонов.



372. Сравните отношение циклогексена и бензола к следующим реагентам в указанных условиях: а)  $\text{Br}_2$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ); б)  $\text{KMnO}_4$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $0^\circ\text{C}$ ); в)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.),  $20^\circ\text{C}$ ; г)  $\text{H}_2$  ( $\text{Pd}$ ,  $30^\circ\text{C}$ ); д)  $\text{O}_3$ , затем  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Zn}$ ); е)  $\text{HBr}$ . В чем сходство и различие этих двух соединений?

373. Теплоты гидрирования циклогексена и бензола равны соответственно 119,74 и 208,50 кДж. Определите по этим данным энергию сопряжения бензола. В чем физический смысл этой величины?

374. Напишите структурные формулы монозамещенных бензола, образующихся в реакциях бензола со следующими реагентами: а)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.); б)  $\text{HNO}_3$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.); в)  $\text{Br}_2/\text{Fe}$ ; г)  $\text{Cl}_2/\text{AlCl}_3$ ; д)  $\text{CH}_3\text{Br}/\text{AlBr}_3$ ; е)  $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$ . Назовите реакции и их продукты. Укажите, с каким электрофилом реагирует бензол в каждом конкретном случае.

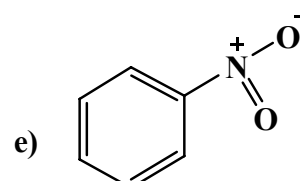
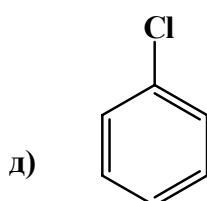
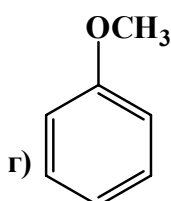
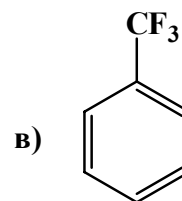
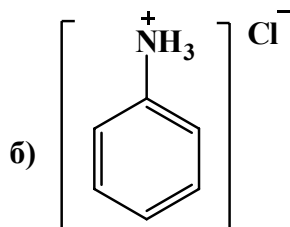
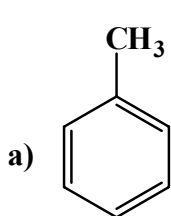
375. Приведите общую схему взаимодействия бензола с электрофильным реагентом ( $E^+$ ). Назовите промежуточные комплексы. Какая стадия обычно определяет скорость реакции? Приведите график изменения потенциальной энергии рассматриваемой реакции.

376. Дайте определение следующим понятиям: а) переходное состояние; б) промежуточное соединение; в)  $\pi$ -комплекс; г)  $\sigma$ -комплекс. Какие из них являются тождественными? Проиллюстрируйте эти понятия на примере бромирования бензола в присутствии катализатора  $\text{FeBr}_3$ .

377. На примере реакций этена и бензола с бромом сравните механизм электрофильного присоединения у алкенов с механизмом электрофильного замещения в ароматическом ряду. На какой стадии наблюдается различие и почему?

378. Образование каких соединений можно ожидать при действии на бензол следующих реагентов (в скобках указан катализатор): а)  $\text{NO}_2\text{BF}_4$ ; б)  $\text{HCl} + \text{CO}$  ( $\text{AlCl}_3$ ); в)  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$  ( $\text{AlBr}_3$ ); г)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$  ( $\text{AlCl}_3+\text{HCl}$ ); д)  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  ( $\text{BF}_3$ ). Приведите механизмы этих реакций.

379. С помощью индуктивных и мезомерных эффектов опишите взаимодействие заместителя с бензольным кольцом в указанных соединениях:

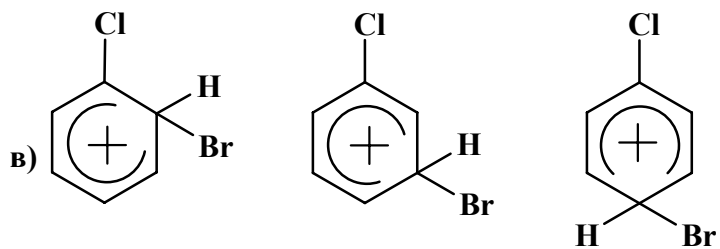
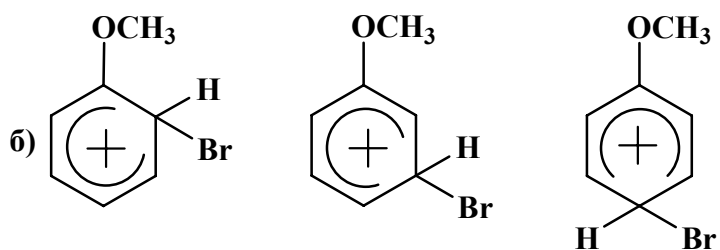
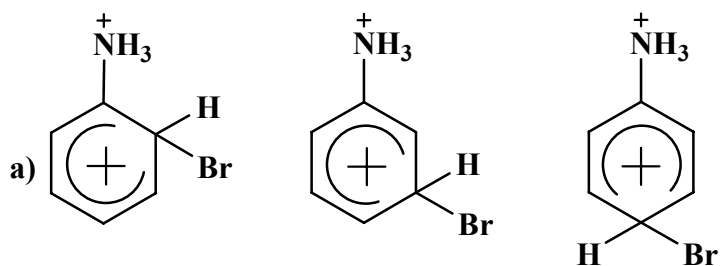


Отметьте электронодонорные (ЭД) и электроноакцепторные (ЭА) заместители.

380. Каким эффектом и каким характером (электронодонорным или электроноакцепторным) обладают приведенные ниже заместители, если они связаны с бензольным кольцом:

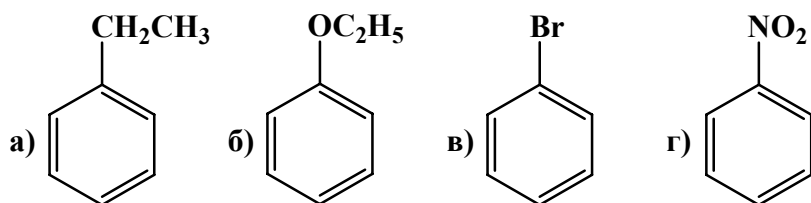
- |                              |   |
|------------------------------|---|
| а) $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ | е) $-\text{NH}_2$                               |
| б) $-\text{SO}_3\text{H}$    | ж) $-\text{OH}$                                 |
| в) $-\text{CHCl}_3$          | з) $-\text{NHCOCH}_3$                           |
| г) $-\text{CN}$              | и) $-\text{CHO}$                                |
| д) $-\text{COOH}$            | к) $-\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$ |

381. Опишите строение  $\sigma$ -комплексов методом резонанса (набором резонансных структур). Объясните появление дополнительных резонансных структур у  $\sigma$ -комплексов, отмеченных звездочками. Рассмотрите влияние заместителей на термодинамическую стабильность комплексов. В каждом ряду укажите наиболее устойчивый и сделайте вывод об ориентирующем характере заместителя и его влиянии на реакционную способность бензольного кольца в реакциях электрофильного замещения.



382. Объясните, почему нитрование толуола протекает с большей скоростью, чем нитрование бензола, а продукт реакции представляет собой смесь *o*-, *m*- и *p*-нитротолуолов, в которой преобладают *o*- и *p*-изомеры.

383. Охарактеризуйте влияние заместителей на направление и скорость хлорирования в ядро у следующих соединений, напишите механизмы реакций:



384. Напишите схемы мононитрования соединений: а) фенола; б) бензолсульфокислоты; в) изопропилбензола; г) хлорбензола. Для какого соединения относительная скорость замещения должна быть наибольшей и почему?

385. Образование каких продуктов следует ожидать при моносulfировании соединений: а) толуола; б) нитробензола; в) бензойной кислоты; г) бромбензола? Какое соединение должно sulfироваться легче всех? Почему?

386. Следующие соединения расположите в ряд по увеличению реакционной способности при бромировании их в бензольное кольцо: а) бензол; б) фенол; в) бензальдегид; г) этилбензол. Дайте объяснения.

387. Расположите приведенные ниже соединения в порядке увеличения их реакционной способности в реакциях электрофильного замещения: а)  $C_6H_5NO_2$ ,  $C_6H_5CH_2NO_2$ ,  $C_6H_5CH_2CH_2NO_2$ ; б)  $C_6H_5CH_3$ ,  $C_6H_5CH_2Cl$ ,  $C_6H_5CH_2F$ ,  $C_6H_5CH_2Br$ . Укажите, какое соединение в каждом ряду должно дать максимальное количество *m*-изомера, а какое-минимальное.

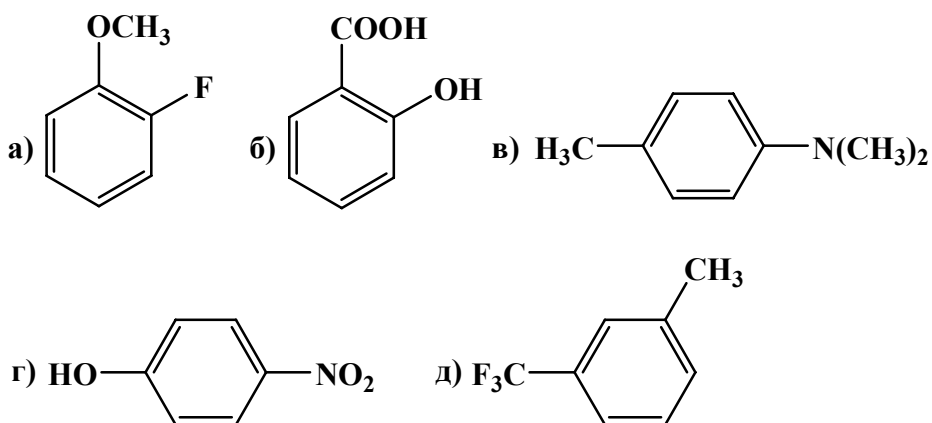
388. Приведенные ниже заместители отнесите к одной из следующих групп: а) активирующие *o*-, *p*-ориентанты; б) дезактивирующие *o*-, *p*-ориентанты; в) дезактивирующие *m*-ориентанты:  $-OH$ ,  $-F$ ,  $-NO_2$ ,  $-CH_2Cl$ ,  $-NH_3^+$ ,  $-OCH_3$ ,  $-Cl$ ,  $-CF_3$ ,  $-SO_3H$ ,  $-CH=CHNO_2$ ,  $-NH_2$ ,  $-C\equiv N$ ,  $-NH_2$ ,  $-NH-COCH_3$ ,  $-CHO$ .

389. Напишите структурные формулы соединений: а) этилбензола; б) 1,3-диметилбензола (*m*-ксилола); в) 1,3,5-триметилбензола (мезитилена); г) изопропилбензола (кумола); д) 3-фенилпентана; е) винилбензола (стирола); ж) фенилацетилена; з) *транс*-дифенилэтилена (*транс*-стильбена).

390. Напишите структурные формулы всех изомерных ароматических углеводородов состава  $C_8H_{10}$ ,  $C_9H_{12}$ . Назовите их по международной номенклатуре. Какие из них имеют тривиальные названия? Приведите их.

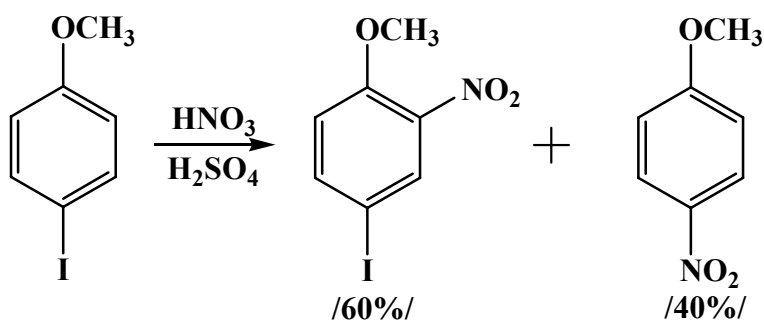
391. Сравните свойства бензола и 1,3-циклогексадиена и покажите, что бензолу присущ "ароматический" характер. В чем причина имеющихся различий?

392. Определите положение, по которым преимущественно будет проходить бромирование следующих дизамещенных бензолов:

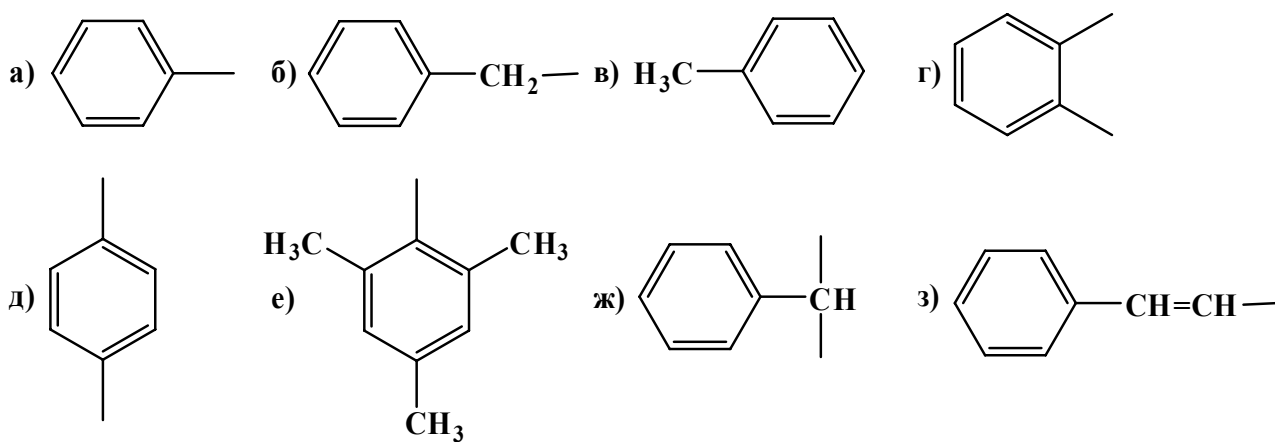


Отметьте соединения с совпадающей ориентацией заместителей.

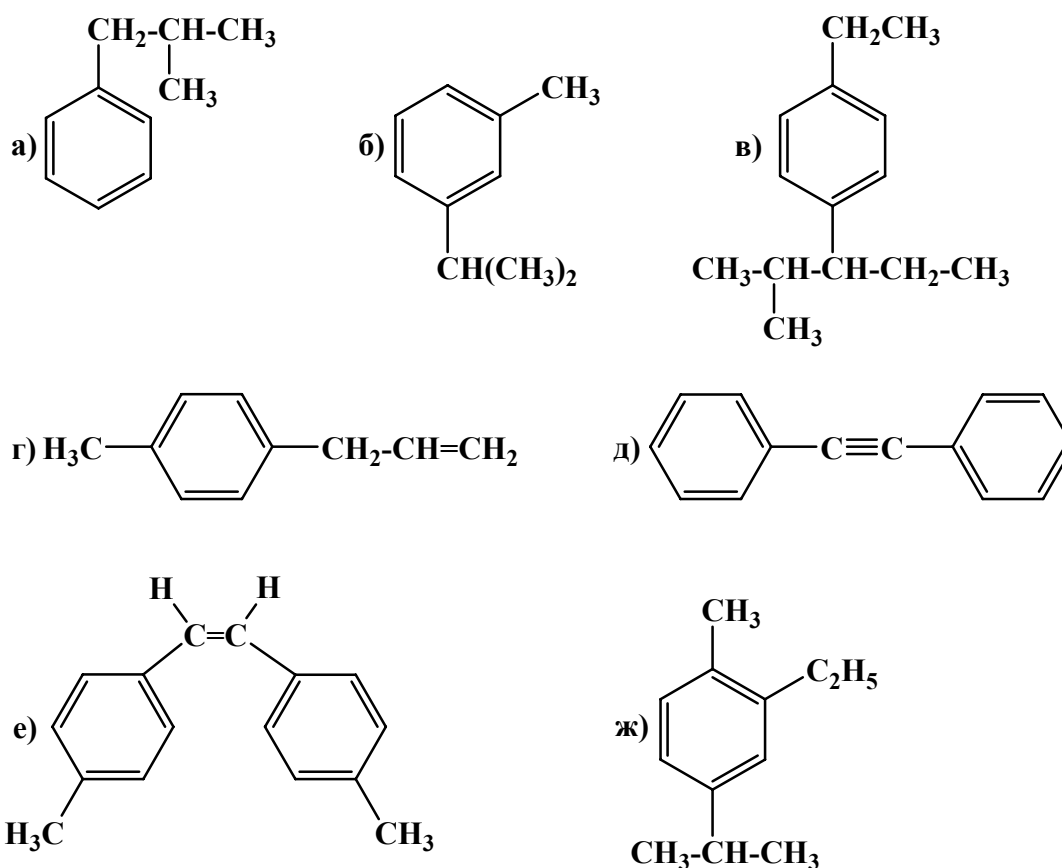
393. Механизм электрофильного замещения в бензольном ряду предполагает, что можно заместить не только атом водорода в кольце, но и уже имеющийся заместитель (*ipso*-замещение). Принимая во внимание такую возможность, объясните результат реакции:



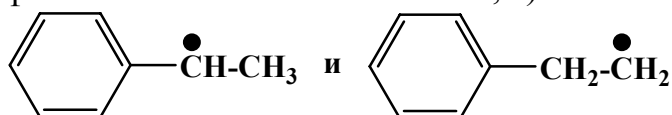
394. Назовите приведенные ниже углеводородные остатки:



395. Назовите следующие углеводороды:



396. Рассмотрите строение приведенных ниже соединений и радикалов. В каждой паре укажите термодинамически наиболее стабильное. Дайте объяснения: а) этилбензол и стирол; б) аллилбензол и 1-фенил-1-пропен; в) фенил-катион и бензил катион; г)



397. Напишите реакции бензола со следующими реагентами: а)  $\text{Cl}_2$  (Fe); б)  $3\text{Cl}_2$  (свет); в)  $\text{HNO}_3$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); г)  $\text{O}_2$  (воздух) ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $450^\circ\text{C}$ ); д)  $3\text{O}_3$ , затем  $\text{H}_2\text{O}$  (Zn); е)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (олеум); ж)  $3\text{H}_2$  (Ni,  $200^\circ\text{C}$ ,  $p$ ). В чем состоит особенность реакций присоединения у бензола?

398. Напишите реакции толуола с указанными реагентами: а)  $3\text{H}_2$  (Ni,  $200^\circ\text{C}$ ,  $9806,7$  кПа); б)  $\text{KMnO}_4$  в  $\text{H}_2\text{O}$ ; в\*)  $\text{Cl}_2$ , свет; г\*)  $\text{Cl}_2$  (Fe); д\*)  $\text{CH}_3\text{Cl}$  ( $\text{AlCl}_3$ ); е\*)  $\text{CH}_3\text{COCl}$  ( $\text{AlCl}_3$ ); ж)  $\text{HNO}_3$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Для реакций, отмеченных звездочкой, приведите механизмы.

399. На примере взаимодействия бензола с бромистым пропилом в присутствии  $\text{AlBr}_3$  рассмотрите особенности алкилирования ароматических углеводородов по Фриделю-Крафтсу. Какова роль катализатора? Почему реакционная способность алкилгалогенидов с одним и тем же радикалом изменяется в следующем порядке:  $\text{RF} > \text{RCI} > \text{RBr} > \text{RI}$ ?

400. Объясните, почему главным продуктом взаимодействия бензола с приведенными ниже реагентами является изопропилбензол: а)  $\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$  ( $\text{AlCl}_3$ ); б)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  ( $\text{AlCl}_3$ ); в)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$  ( $\text{HF}$ ); г)  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

401. Приведите механизмы реакций толуола с хлористым этилом и хлористым ацетилом в присутствии  $\text{AlCl}_3$ . Объясните, почему в первом случае в продукте реакции содержится большое количество ди- и тризамещенных толуолов, а во втором - реакция заканчивается на стадии образования моноацетилтолуола.

402. Сопоставьте условия и результаты сульфирования бензола и толуола. Дайте объяснения имеющимся различиям.

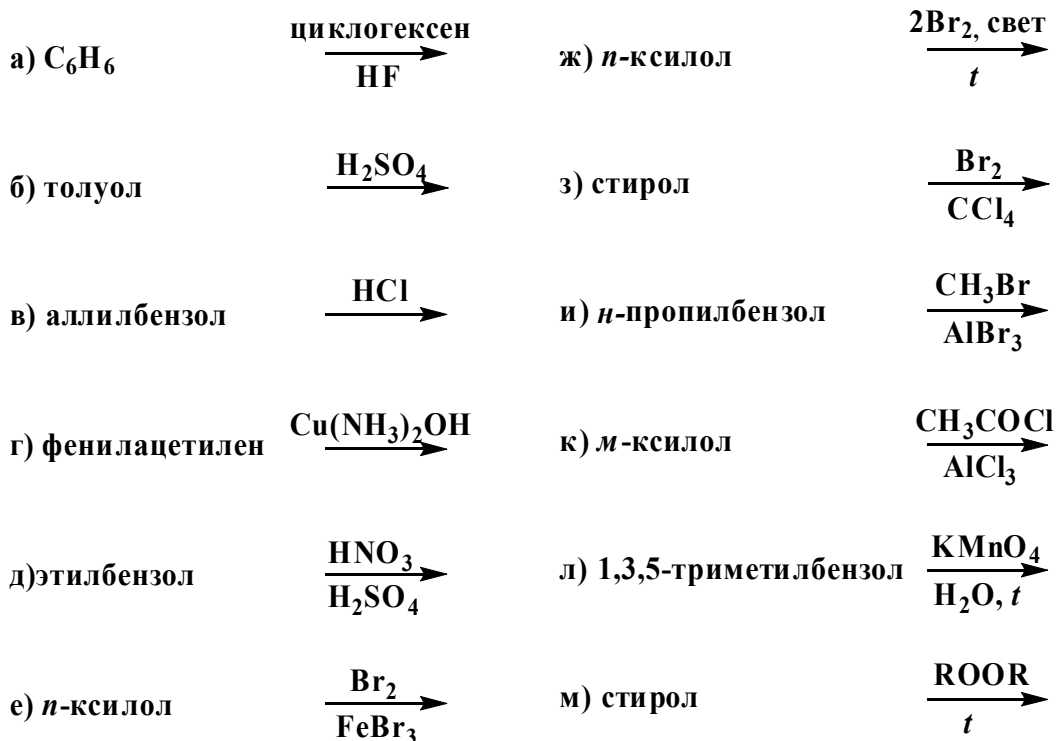
403. Напишите реакции нитрования этилбензола в указанных условиях: а) 65%  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.); б) 10%  $\text{HNO}_3$ , нагревание, давление. Приведите механизмы.

404. Сравните отношение изопропилбензола к бромю: а) в присутствии  $\text{AlBr}_3$ ; б) при освещении и нагревании. Приведите реакции и их механизмы.

405. Какие соединения образуются из этилбензола и *n*-ксилола при действии указанных окислителей: а)  $\text{O}_3$ , затем  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Zn}$ ); б)  $\text{KMnO}_4$  в  $\text{H}_2\text{O}$ , *t*; в)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , *t*?

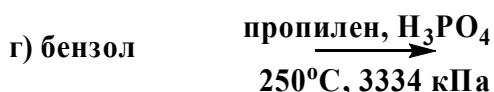
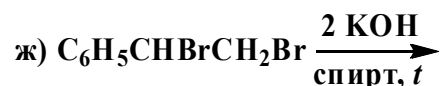
406. С помощью каких реакций можно различить следующие пары соединений: а) этилбензол и *m*-ксилол; б) этилбензол и стирол; в) стирол и фенилацетилен; г) *o*- и *n*-ксилолы?

407. Какие соединения являются продуктами приведенных ниже реакций:



408. Установите строение ароматического углеводорода состава  $\text{C}_9\text{H}_{12}$ , при монобромировании которого в ядро образуется только один изомер.

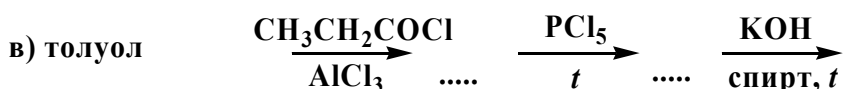
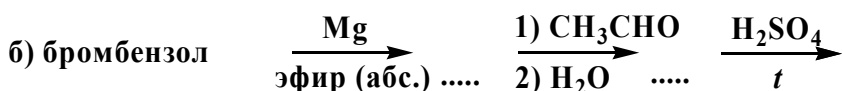
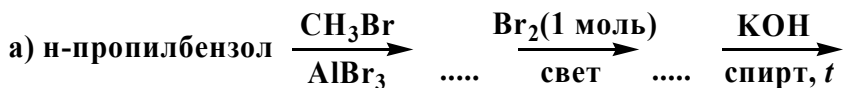
409. Назовите углеводороды, которые являются продуктами следующих реакций:



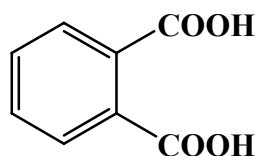
410. Исходя из бензола и любых других реагентов, получите приведенные ниже соединения: а) *n*-трет-бутилтолуол; б) этил-*n*-толилкетон; в) алилбензол; г) *n*-бромбензойную кислоту.

411. Ароматический углеводород  $C_8H_{10}$  при озонлизе образует смесь глиоксаля (ОНС–СНО), метилглиоксаля (СН<sub>3</sub>СОСНО) и диацетила (СН<sub>3</sub>СОСОСН<sub>3</sub>). Каково его строение?

412. Назовите главные соединения, образующиеся в следующих реакциях:



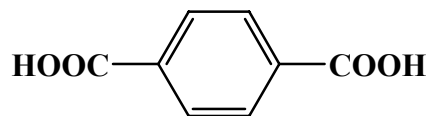
413. Напишите структурную формулу углеводорода состава  $C_9H_{12}$ , при окислении которого хромовой смесью ( $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ ) образуется фталевая кислота.



414. Приведите структурные формулы соединений: а) 1-метилнафталина; б) 2-бромнафталина; в)  $\alpha$ -нафтола; г)  $\beta$ -нафтиламина; д) 1,8-динитронафталина.



415. Соединение  $C_9H_{10}$  обесцвечивает бромную воду и раствор  $KMnO_4$  на холоду. При нагревании с водным раствором  $KMnO_4$  образуется терефталевая кислота.



Установите строение исходного соединения.

416. Рассмотрите строение молекул нафталина, антрацена и фенантрена. Охарактеризуйте влияние сочленений на распределение  $\pi$ -электронной плотности. Приведите структурные и энергетические критерии их ароматичности. Конкретными примерами реакций проиллюстрируйте меньшую ароматичность многоядерных конденсированных углеводородов по сравнению с бензолом.

417. Сравните химические свойства нафталина и бензола. Отметьте особенности реакций присоединения и электрофильного замещения у нафталина. Приведите примеры реакций.

418. Напишите реакции нафталина со следующими реагентами: а)  $Na$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $78^\circ C$ ; б)  $Na$ ,  $C_5H_{11}OH$ ,  $132^\circ C$ ; в)  $5H_2$ ,  $Ni$ ,  $300^\circ C$ ; г)  $CrO_3$ ,  $CH_3COOH$ ; д)  $O_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $450^\circ C$ ; е)  $K_2Cr_2O_7$ ,  $H_2SO_4$ . Назовите образующиеся соединения. Объясните, почему нафталин, в отличие от бензола, восстанавливается химическими восстановителями; почему при окислении нафталина затрагивается только одно бензольное кольцо.

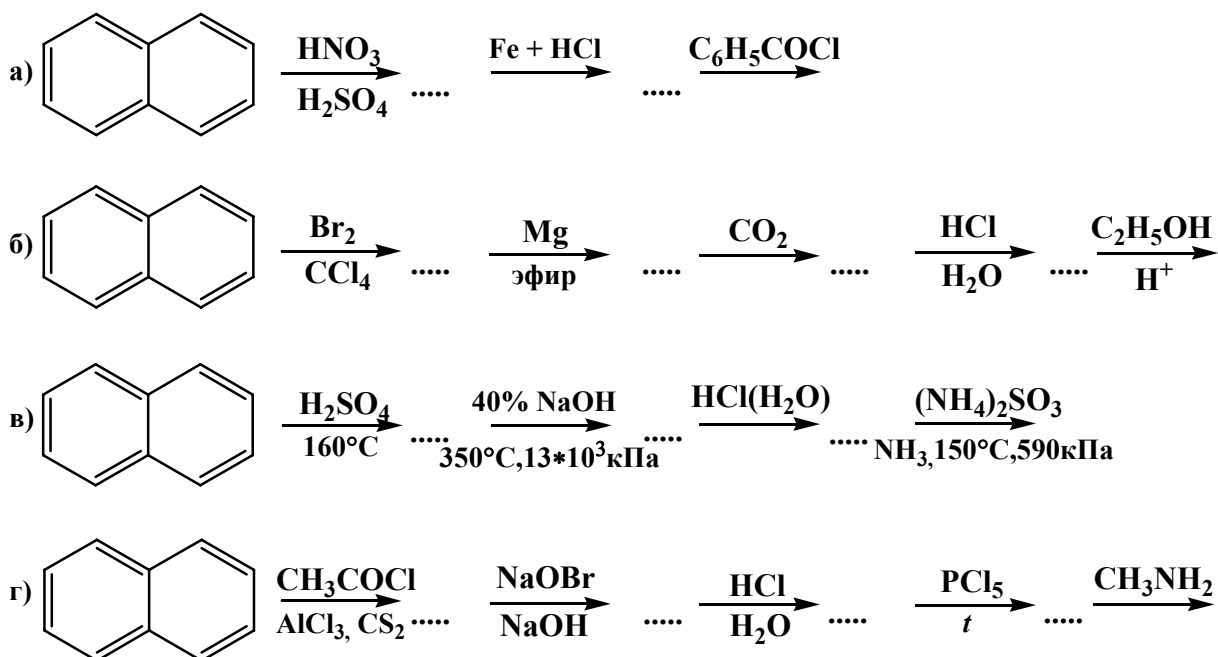
419. Напишите реакции нитрования и бромирования нафталина. Укажите условия. Приведите механизмы. Объясните, почему замещение происходит преимущественно по  $\alpha$ -положению.

420. Напишите реакции нафталина со следующими реагентами: а)  $Cl_2$  ( $CCl_4$ ,  $20^\circ C$ ); б)  $Cl_2$  ( $H_2O$ ,  $100^\circ C$ ); в)  $H_2SO_4$  ( $80^\circ C$ ); г)  $H_2SO_4$  ( $160^\circ C$ ); д)  $CH_3COCl$  ( $AlCl_3$ ,  $C_2H_2Cl_4$ ); е)  $CH_3COCl$  ( $AlCl_3$ ,  $C_6H_5NO_2$ ). Назовите продукты. Приведите механизмы реакций (б) и (д).

421. Сформулируйте правила ориентации у производных нафталина в реакциях электрофильного замещения. Назовите продукты, которые должны образовываться в следующих реакциях:



422. Заполните схемы превращений. Назовите полученные соединения:



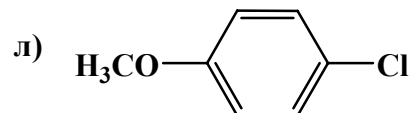
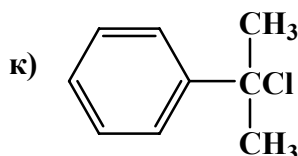
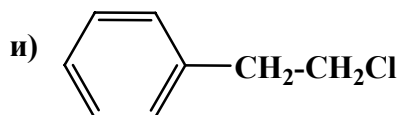
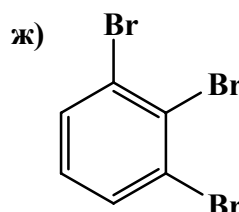
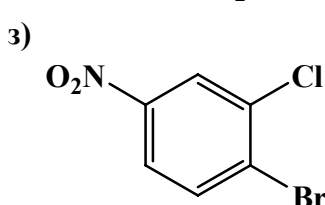
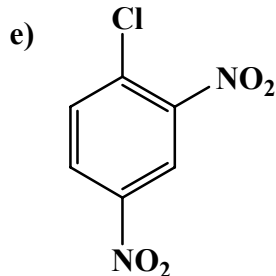
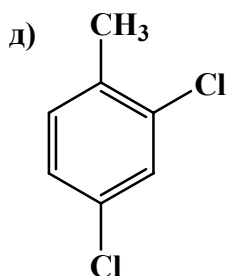
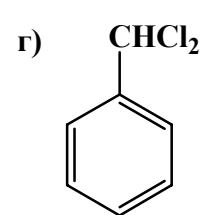
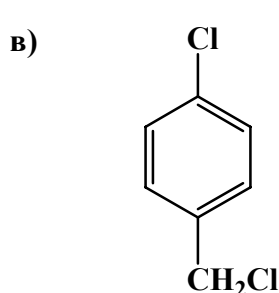
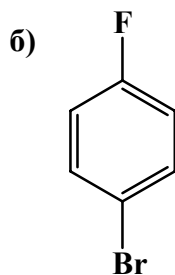
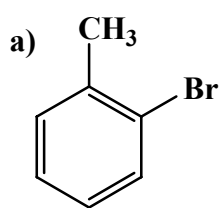
### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ «АРЕНЫ»

- Сравните реакционную способность циклогексана, циклогексена, циклогексадиена, бензола и толуола в реакциях бромирования (укажите условия) и окисления  $\text{KMnO}_4$  в мягких и жестких условиях, в условиях восстановительного озонлиза. Как ведут себя выше приведенные соединения при взаимодействии с  $\text{HBr}$  и водой в кислых условиях.
- Укажите все стадии синтеза приведенных ниже соединений из бензола или толуола: а) *n*-нитротолуол; б) *n*-бромнитробензол; в) *n*-дихлорбензол; г) *n*-дихлорбензола; д) *m*-бромбензолсульфоокислота; е) *n*-бромбензойная кислота; ж) *m*-бромбензойная кислота; з) 1,3,5-тринитробензол.
- Приведите все стадии синтеза следующих соединений из нафталина: а)  $\beta$ -нафтол; б)  $\alpha$ -нафтиламин; в)  $\beta$ -нафтиламин; г) нафтохинон; д) декалин.

## ГЛАВА 18 ГАЛОГЕНАРЕНЫ

423. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) бромбензола; б) *n*-хлортолуола; в) хлористого бензила; г) *n*-дихлорбензола; д) 1-иод-2-этилбензола; е) 1-иод-1-фенилэтана; ж) 1,3,5-трибромбензола; з) бензотрибромид. Укажите арилгалогениды и арилалкилгалогениды. Отметьте структурные изомеры.
424. Напишите структурные формулы всех соединений состава: а)  $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$ ; б)  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ ; г)  $\text{C}_6\text{H}_3\text{I}_3$ .

425. Назовите следующие соединения:



426. Сравните строение молекул хлорбензола и хлористого бензила. Опишите взаимное влияние атома хлора и бензольного кольца в хлорбензоле. Охарактеризуйте связи С–Cl в этих соединениях (длина, энергия, полярность). Сравните их с аналогичными связями в молекулах хлористого винила, хлористого аллила и хлористого этила. В каком случае разрыв связи С–Cl требует меньше энергии? Расположите названные соединения по убыванию реакционной способности.

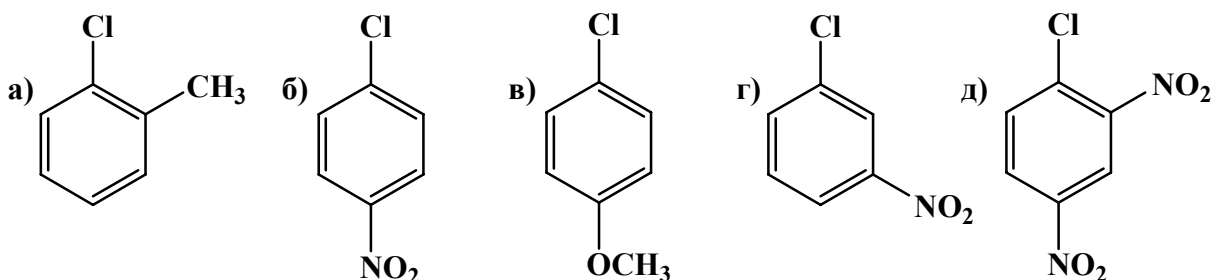
427. Напишите реакции бромбензола со следующими реагентами: а)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; б)  $\text{HNO}_3$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); в)  $\text{Br}_2$  ( $\text{FeBr}_3$ ); г)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$  ( $\text{AlBr}_3$ ); д)  $\text{CH}_3\text{COCl}$  ( $\text{AlCl}_3$ ). Приведите механизм реакции (в) и охарактеризуйте влияние атома хлора на реакционную способность хлорбензола и направление замещения.

428. На примере реакции бромбензола с азотной кислотой в присутствии серной кислоты объясните, почему галоген в арилгалогенидах оказывает дезактивирующее действие на электрофильное замещение, но является при этом *o*-, *n*-ориентантом.

429. В жестких условиях ( $300^\circ\text{C}$ , 19613 кПа) хлорбензол реагирует с водным раствором едкого натра. Какая реакция происходит? Каков ее механизм?

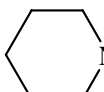
430. На примере реакции бромбензола с амидом натрия в жидком аммиаке изложите сущность механизма нуклеофильного замещения, включающего стадию образования дегидробензола. Ответьте на вопросы: а) каково строение дегидробензола; б) почему 2,6-диметилбромбензол не реагирует с амидом натрия?

431. Охарактеризуйте влияние электроноакцепторных групп в бензольном кольце на реакционную способность арилгалогенидов в реакциях нуклеофильного замещения. Следующие соединения расположите в порядке возрастания активности атома хлора:

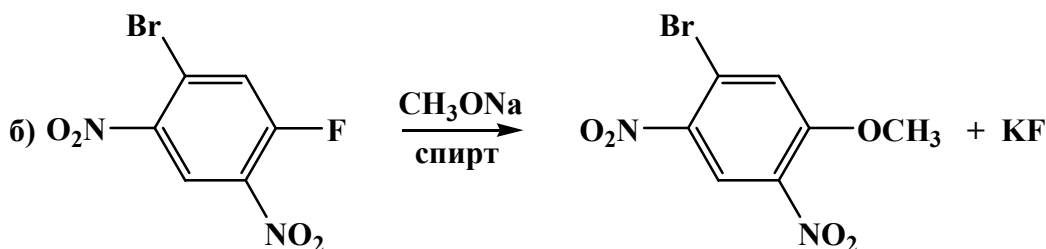
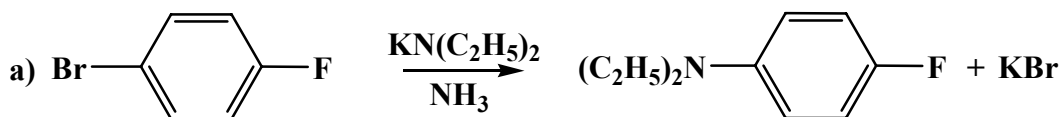


432. Опираясь на механизм  $S_N2Ar$ , объясните, почему при нагревании с водным раствором аммиака: а) *n*-нитрохлорбензол превращается в *n*-нитроанилин, а *m*-нитрохлорбензол в реакцию не вступает; б) у 1-нитро-3,4-дихлорбензола избирательно замещается аминогруппой только один атом хлора (какой?); в) реакционная способность *n*-нитрогалогенбензолов зависит от природы галогена и изменяется в следующем порядке:  $F > Cl > Br > I$ ?

433. Напишите реакции 2,4-динитрохлорбензола со следующими реагентами: а) 10% KOH, *t*; б)  $NH_3$ ,  $100^\circ C$ ; в)  $C_2H_5ONa$  в спирте, *t*; г) NaCN в спирте, *t*;

д)  $(CH_3)_2NH$ , *t*; е) NH, *t*. Для (б) и (г) приведите механизмы реакций.

434. Объясните результаты следующих реакций:



435. Напишите реакции хлористого бензила со следующими реагентами: а)  $H_2O$ , *t*; б) NaOH в  $H_2O$ , *t*; в)  $NH_3$  в спирте, *t*; г)  $C_6H_5N(CH_3)_2$ , *t*; д)  $NaNO_2$  в ДМФА; е) KCN в спирте, *t*. Приведите механизмы реакций (а), (б) и (д). Объясните более высокую реакционную способность хлористого бензила в реакциях нуклеофильного замещения по сравнению с хлорбензолом.

436. Расположите приведенные ниже соединения в порядке возрастания их способности реагировать с водой: а) бензилбромид; б) *n*-нитробензилбромид; в) *o*-метоксибензилбромид; г) *n*-диметиламинобензилбромид. Дайте

объяснения. Какие соединения образуются при гидролизе бензальхлорида и бензотрихлорида?

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

438. Действием каких реагентов и в каких условиях можно осуществить замену атома хлора в *n*-метоксихлорбензоле, *n*-нитрохлорбензоле и *n*-метилбензилхлориде на следующие группы: а)  $-\text{OCH}_3$ ; б)  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ; в)  $-\text{CN}$ . Приведите схемы реакций. Укажите наиболее вероятный механизм. Назовите образующиеся соединения.

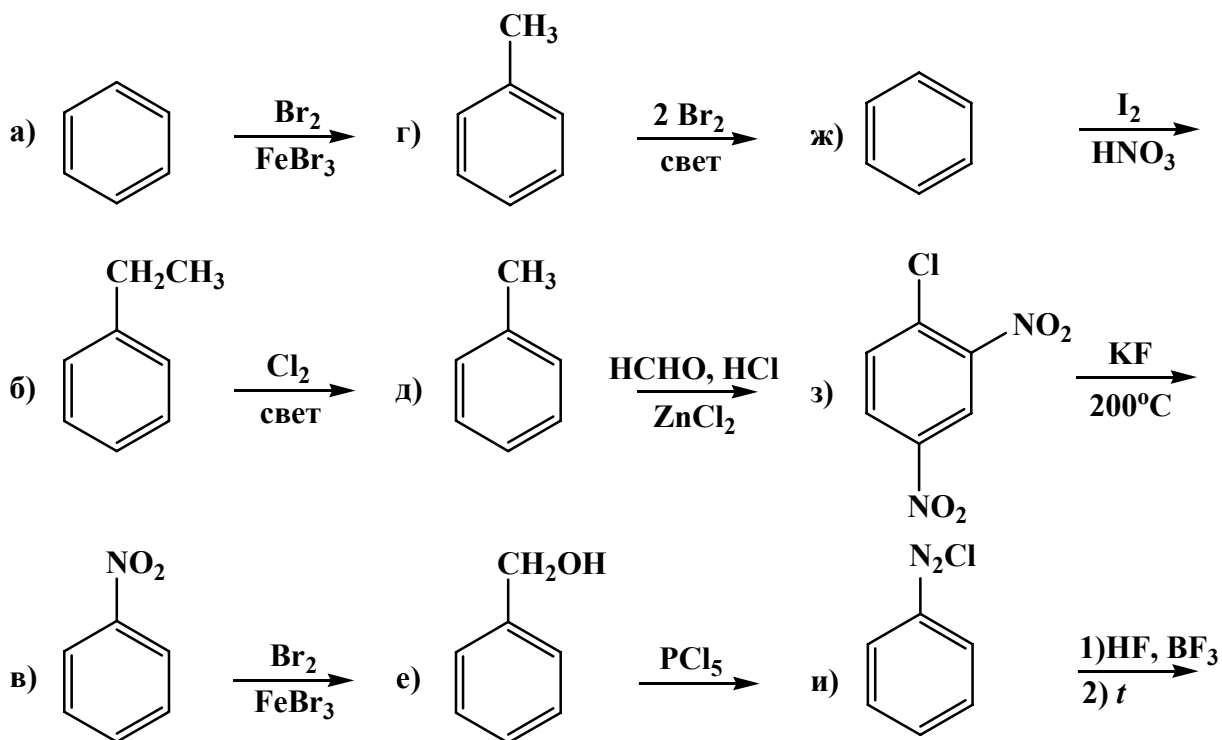
439. При нитровании *n*-бромхлорбензола было выделено соединение состава  $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrClNO}_2$ , которое при кипячении с концентрированным раствором щелочи превращается в соединение  $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_3$ . Какое строение имеет продукт нитрования и его щелочного гидролиза?

440. Определите строение соединения состава  $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_2$ , которое при встряхивании с водным раствором соды превращается в соединение  $\text{C}_7\text{H}_7\text{ClO}$ , которое при окислении  $\text{KMnO}_4$  в воде дает *n*-хлорбензойную кислоту.

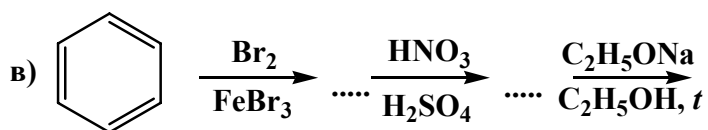
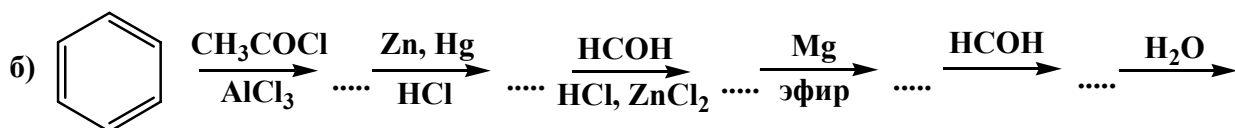
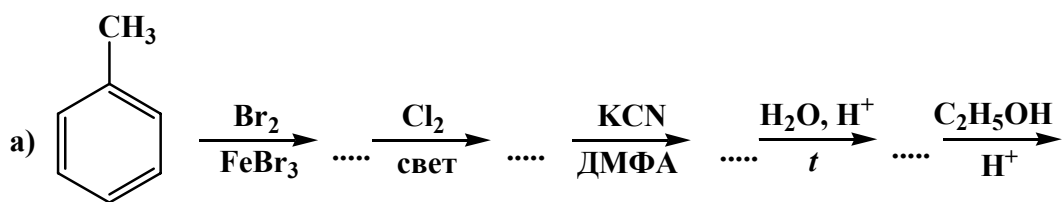
441. Каково строение соединения  $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrCl}$ , которое при последовательной обработке магнием в эфире, углекислым газом и разбавленной соляной кислотой превращается в *m*-хлорбензойную кислоту?

442. Какова структурная формула соединения  $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_4$ , если при его гидролизе образуется 4-хлор-3-метилбензойная кислота?

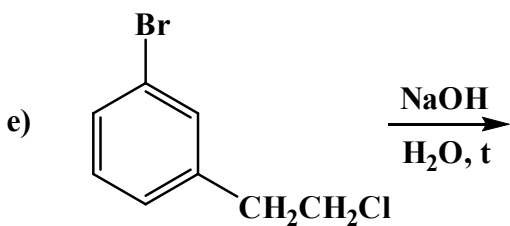
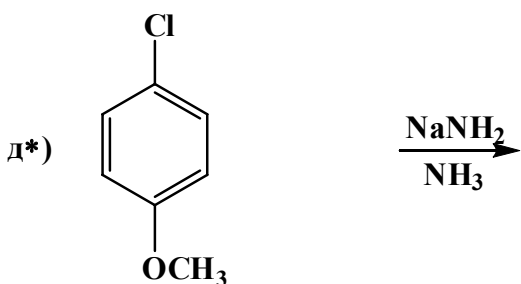
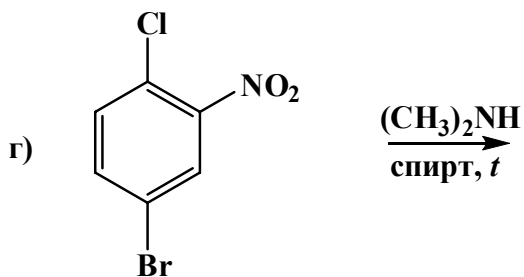
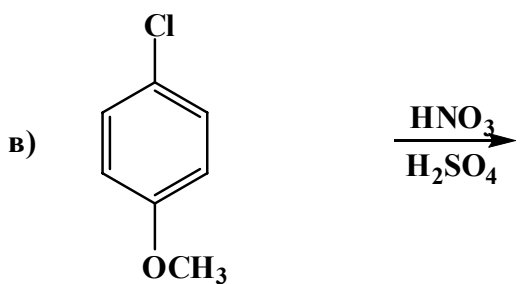
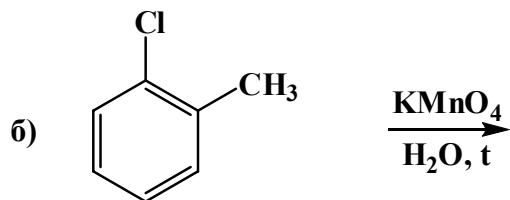
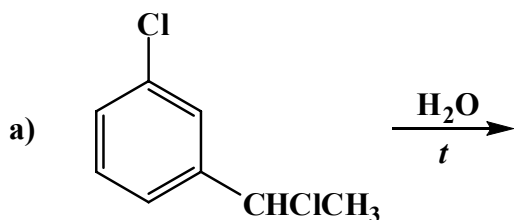
443. Напишите реакции. Назовите исходные и конечные соединения:

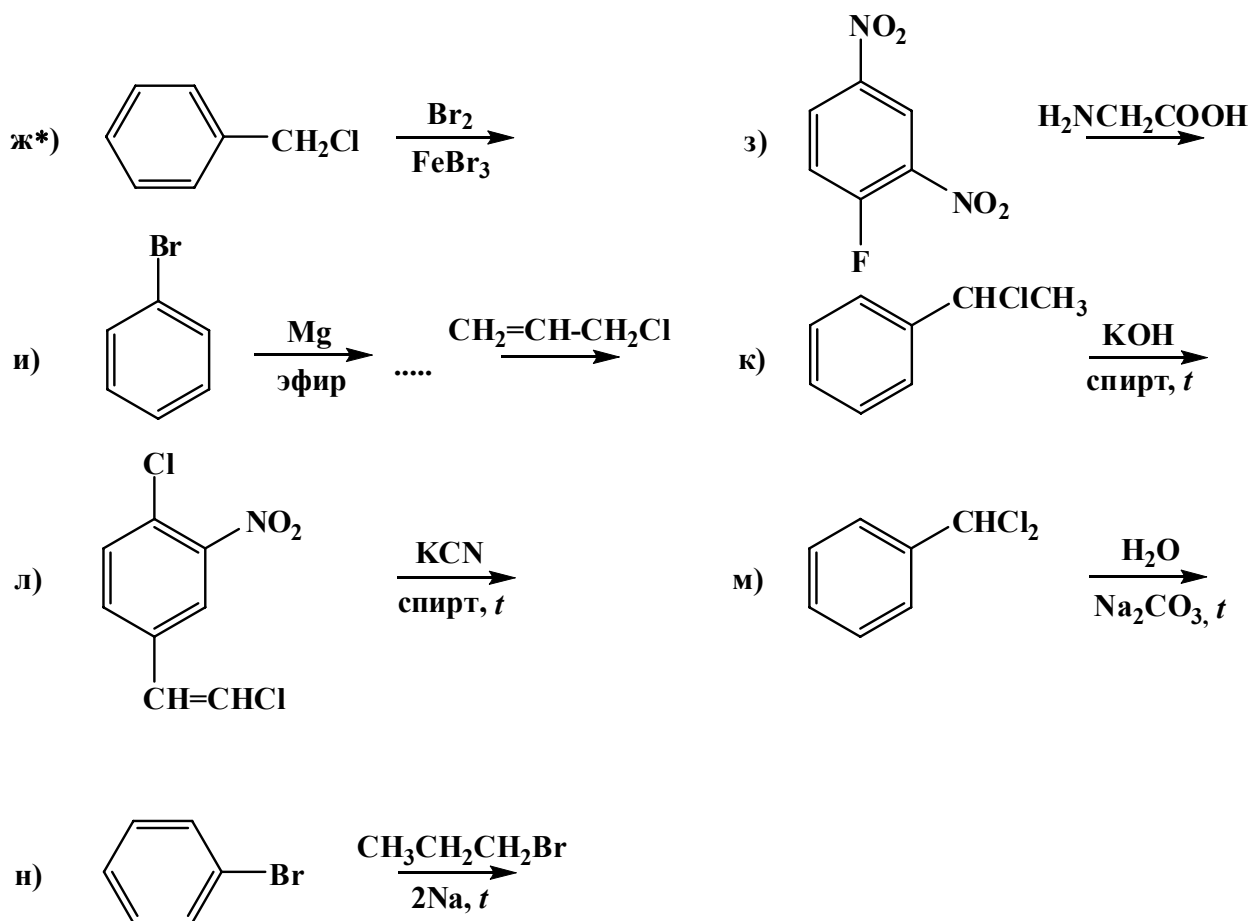


444. Заполните схемы превращений:



445. Напишите схемы реакций. Назовите исходные и конечные соединения. Для реакций, отмеченных звездочками, приведите механизм реакций:





## ГЛАВА 19 АРЕНСУЛЬФОКИСЛОТЫ и НИТРОАРЕНЫ

446. Рассмотрите строение молекулы бензолсульфокислоты. Охарактеризуйте влияние сульфогруппы на распределение  $\pi$ -электронной плотности в бензольном кольце.

447. Напишите реакции бензолсульфокислоты со следующими реагентами: а)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{SO}_3$ ,  $t$ ); б)  $\text{HNO}_3$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); в)  $\text{Br}_2$  ( $\text{FeBr}_3$ ). Охарактеризуйте влияние сульфогруппы на реакционную способность и направление реакции при электрофильном замещении.

448. Приведите схемы реакций *n*-толуолсульfoxлорида с указанными веществами: а)  $\text{NaHCO}_3$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ); б)  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ; в)  $\text{PCl}_5$ ; г)  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $t$ ; д)  $\text{NH}_3$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ); е)  $\text{CaCO}_3$ . Назовите продукты.

449. Действием каких реагентов и в каких условиях можно заменить сульфогруппу в бензолсульфокислоте на такие группы: а)  $\text{OH}$ ; б)  $\text{CN}$ ? Приведите схемы реакций. К какому типу относятся эти реакции по характеру реагента? Рассмотрите механизм замены сульфогруппы на гидроксил.

450. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) *n*-нитротолуола; б) 1,3-динитробензола; в) *m*-нитрохлорбензола;

г) 2,4-динитрофенола; д) 2,4,6-тринитротолуола; е) фенилнитрометана; ж) 1-нитро-1-(*n*-метоксифенил) этана.

451. Рассмотрите строение нитрогруппы, охарактеризуйте взаимное влияние нитрогруппы и бензольного кольца. Охарактеризуйте распределение  $\pi$ -электронной плотности в молекуле нитробензола.

452. Приведите уравнение восстановления нитробензола железом в кислой среде. Рассмотрите постадийно превращение нитрогруппы в аминогруппу. Назовите все промежуточные соединения.

453. Укажите характерные особенности процесса восстановления нитросоединений металлом в щелочной среде ( $Zn + NaOH$ ). Приведите все стадии превращения нитробензола в анилин в этих условиях. Назовите промежуточные соединения.

454. Сравните отношение бензола и нитробензола к электрофильным реагентам. На примере бромирования ( $Br_2, FeBr_3$ ) нитробензола охарактеризуйте влияние нитрогруппы на реакционную способность и направление замещения.

455. Напишите реакции сульфирования следующих соединений: а) нитробензола; б) *n*-нитротолуола; в) *n*-нитрохлорбензола; г) *m*-динитробензола. Расположите эти соединения в порядке возрастания их реакционной способности. Дайте объяснения.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ «ГАЛОГЕНАРЕНЫ, АРЕНСУЛЬФОКИСЛОТЫ, НИТРОАРЕНЫ»

1. Опишите строение, сравните реакционную способность связи C-Cl на примере реакции замещения на группу -OH в следующих соединениях: хлористые пропил, аллил, винил, бензил и хлорбензол.

2. Получите из бензола бензолсульфокислоту, напишите ее превращения в соль, сложный эфир, хлорангидрид и амид. Напишите синтез стрептоцида из анилина, опишите реакционную способность стрептоцида. Дайте названия всем полученным соединениям.

3. Проведите нитрование следующих соединений: а) анилина; б) толуола; в) *N,N*-диметиланилина; г) фенола; д) нитробензола; е) бромбензола; ж) 2,4-динитрофенола. Укажите условия нитрования, напишите механизм реакции на любом примере.

## ГЛАВА 20

### АМИНОСОДЕРЖАЩИЕ АРЕНЫ, АЗА- и ДИАЗПРОИЗВОДНЫЕ

456. Напишите структурные формулы соединений: а) анилина; б) дифениламина; в) *N,N*-диметиланилина; г) бензиламина; д) фенилбензиламина; е) ди-*o*-толиламина; ж) *o*-фенилендиамин; з) *N,N*-диэтил-*n*-толуидина; и)  $\beta$ -фенилэтиламина. Отметьте первичные, вторичные



и третичные амины. Какие из этих соединений являются чисто ароматическими, жирноароматическими, алифатическими аминами?

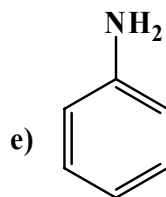
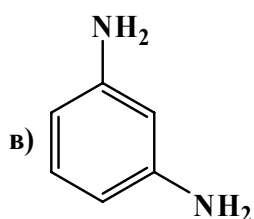
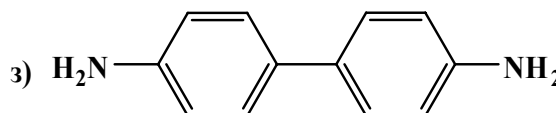
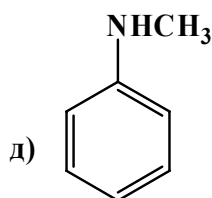
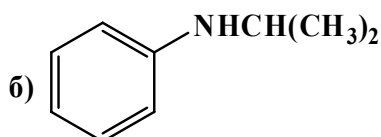
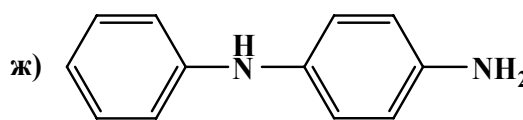
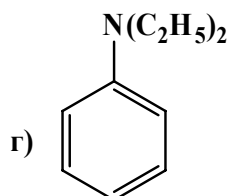
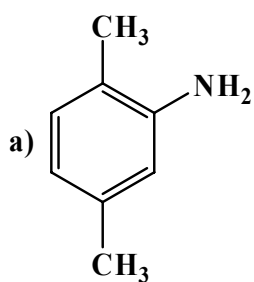
457. Приведите структурные формулы всех изомерных аминов состава  $C_7H_9N$ , назовите их.

458. Напишите структурные формулы соединений: а) *o*-толуидина; б) *o*-анизида; в) *n*-фенилендиамина; г) *n*-фенетида; д) 2,4-динитроанилина; е) 2,4,6-триброманилина; ж) *N*-этиланилина; з) трифениламина.

459. Объясните влияние заместителей в бензольном кольце на основность аминогруппы в следующих соединениях: а) *n*-нитроанилин; б) *m*-нитроанилин; в) *n*-толуидин; г) *m*-толуидин; д) *n*-анизидин; е) *m*-анизидин.

460. Расположите соединения в каждой группе в порядке возрастания их основности: а) анилин, бензиламин, *N,N*-диметиланилин; б) анилин, *n*-хлоранилин, *n*-толуидин, *n*-нитроанилин; в) *N*-метиланилин, дифениламин, фенилбензиламин; г) *N,N*-диметиланилин, метилдифениламин, трифениламин. Дайте объяснения.

461. Назовите соединения. Отметьте первичные, вторичные и третичные амины:



462. Рассмотрите строение молекулы хлорида анилина (фениламмония). Охарактеризуйте влияние аммониевой группы на распределение  $\pi$ -электронной плотности в бензольном кольце. Почему нитрогруппа обладает отрицательным мезомерным эффектом, а у аммониевой группы мезомерный эффект вообще отсутствует?

463. Напишите схемы реакций: а) анилина с бромистоводородной кислотой; б) *n*-толуидина с серной кислотой; в) *N*-метиланилина с соляной кислотой; г) *N,N*-диметиланилина с иодистоводородной кислотой. Назовите полученные

соединения. С помощью какой реакции из образовавшихся солей можно получить исходные амины? Приведите уравнения реакций.

464. Напишите реакции указанных соединений с  $\text{CH}_3\text{I}$  (1 моль): а) *n*-толуидина; б) *N*-метиланилина; в) *N,N*-диметиланилина. Назовите образующиеся соединения. Приведите механизм взаимодействия для случая (а). Какие свободные основания можно получить, если на продукты метилирования подействовать водным раствором едкого натра? Назовите их.

465. Назовите соединения, образующиеся при взаимодействии анилина со следующими веществами: а) бромистым этилом; б) хлористым бензилом; в) 2,4-динитрохлорбензолом. Приведите механизмы этих реакций.

466. Какие из приведенных ниже соединений будут реагировать с уксусным ангидридом: а) *n*-хлоранилин; б) *N*-этиланилин; в) *N,N*-диэтиланилин; г) дифениламин. Приведите схемы реакций. Назовите образующиеся соединения. На примере соединения (а) рассмотрите механизм ацилирования аминов. Можно ли ацилировать соли аминов? Как можно из ацилированного амина снова получить исходный амин?

467. Напишите реакции *n*-анизидина (*n*-метоксианилина) со следующими соединениями: а)  $\text{CH}_3\text{COCl}$ ; б)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ ; в)  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$ . Сравните основность продуктов и исходного амина. Укажите причину имеющихся различий. Отнесите каждую реакцию к одному из видов ацилирования: бензоилирование, ацетилирование, тозилирование.

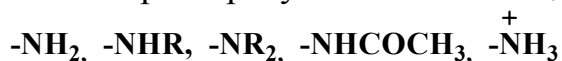
468. Как реагируют с азотистой кислотой: а) *n*-толуидин; б) бензиламин; в) *N*-метиланилин; г) *N,N*-диметиланилин? Приведите реакции и их механизмы. Назовите продукты.

469. Опишите простейшие химические пробы, позволяющие качественно различить соединения: а) анилин и нитробензол; б) анилин и бензиламин; в) *n*-толуидин и *N*-метиланилин; г) анилин и ацетанилид ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3$ ); д) *N*-метиланилин и *N,N*-диметиланилин.

470. Приведите реакции, с помощью которых можно разделить химическими методами следующие смеси: а) анилин и нитробензол; б) анилин и сульфаниловая кислота; в) *n*-толуидин и *N*-метиланилин.

471. Напишите реакции *n*-броманилина со следующими реагентами: а)  $\text{HBr}$ ; б)  $\text{CH}_3\text{Br}$ ; в)  $\text{HNO}_2$ ; г)  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ; д)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ ; е)  $\text{CHCl}_3(\text{NaOH}, t)$ . Назовите образующиеся соединения.

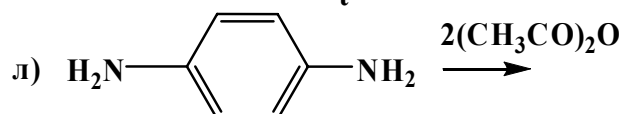
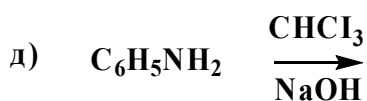
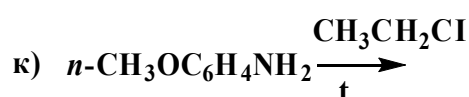
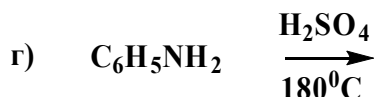
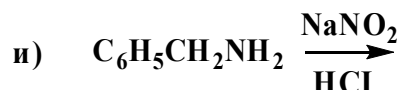
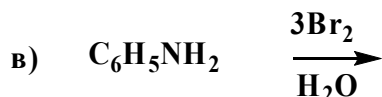
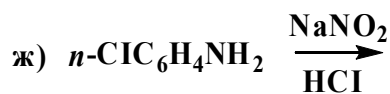
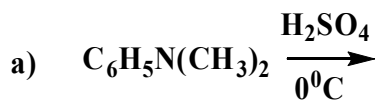
472. Охарактеризуйте влияние следующих групп



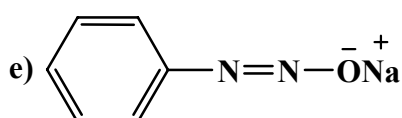
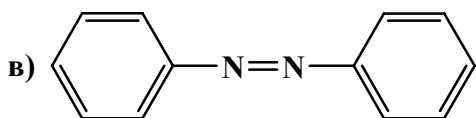
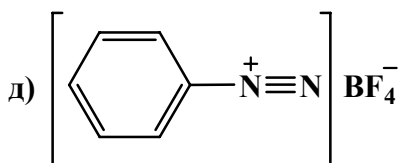
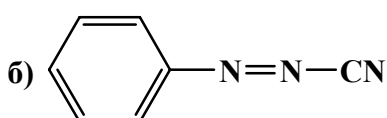
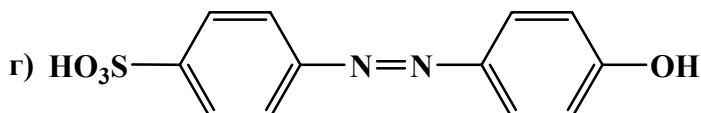
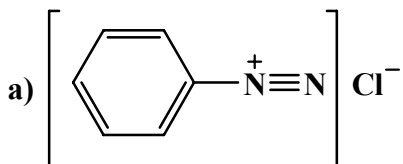
на направление и скорость электрофильного замещения в бензольном кольце. Сравните отношение анилина и ацетанилида к действию: а) брома в полярном растворителе; б) нитрующей смеси; в) серной кислоты на холоду и при нагревании. Какие соединения являются главными продуктами этих реакций?

473. Какую реакцию называют диазотированием? В каких условиях она проводится? Напишите уравнение взаимодействия анилина с нитритом натрия в солянокислой среде. Рассмотрите механизм реакции.

474. Напишите уравнения реакций, назовите исходные и конечные органические соединения:



475. Чем различаются по строению диазо- и азосоединения? К какому из этих классов относятся следующие соединения:



Среди диазосоединений укажите соли диазония. Объясните следующие понятия: азогруппа, диазониевая группа, диазогруппа.

476. Напишите реакцию диазотирования *n*-толуидина с нитритом натрия в солянокислой среде. Приведите механизм этой реакции и ответьте на следующие вопросы: а) почему *n*-толуидин диазотируется быстрее, чем анилин; б) почему реакция ведется при 0-5°C; в) почему на один моль амина берется ~2,5 моль HCl; г) почему в 0,5 М соляной кислоте скорость

диазотирования больше, чем в 0,05 М кислоте; д) какое соединение образуется, если диазотирование вести при недостатке соляной кислоты; е) как по иодокрахмальной бумаге (KI + крахмал) определяют конец диазотирования (приведите уравнения реакций, протекающей на этой бумаге)?

477. Напишите структурные формулы фенилдиазонийхлорида и фениламмонийхлорида. Сравните строение diaзониевой и аммониевой групп. Какими электронными эффектами можно описать их взаимодействие с бензольным кольцом?

478. Сопоставьте строение фенилдиазонийхлорида с циклогексилдиазонийхлоридом и объясните причину относительной устойчивости первой соли в водных растворах на холоду и быстрое разложение с выделением азота второй в тех же условиях.

479. Приведите структурные формулы: а) азобензола; б) 4-нитро-4'-диметиламиноазобензола; в) 3-карбоксит-4-оксиазобензола. Назовите все соединения, указанные в задаче № 475.

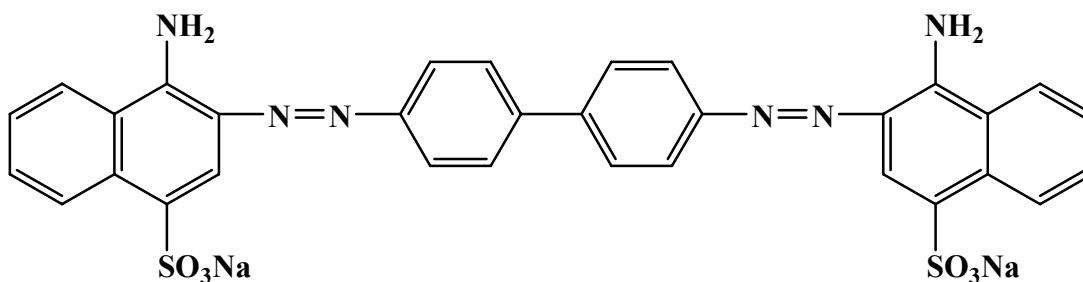
480. Напишите реакции *n*-толилдиазонийхлорида с указанными ниже реагентами (в воде при 0°C). Назовите образующиеся соединения: а) NaOH (изб.); б) CH<sub>3</sub>COOH; в) NaCN; г) Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>; д) NaBF<sub>4</sub>.

481. Назовите вещества, образующиеся при нагревании водного раствора *o*-толилдиазоний хлорида в присутствии следующих соединений: а\*) CH<sub>3</sub>OH; б\*) KI; в) CuCl; г\*) CuCN; е) H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>; ж\*) CH<sub>3</sub>COONa + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Для реакций, отмеченных звездочкой, приведите механизмы.

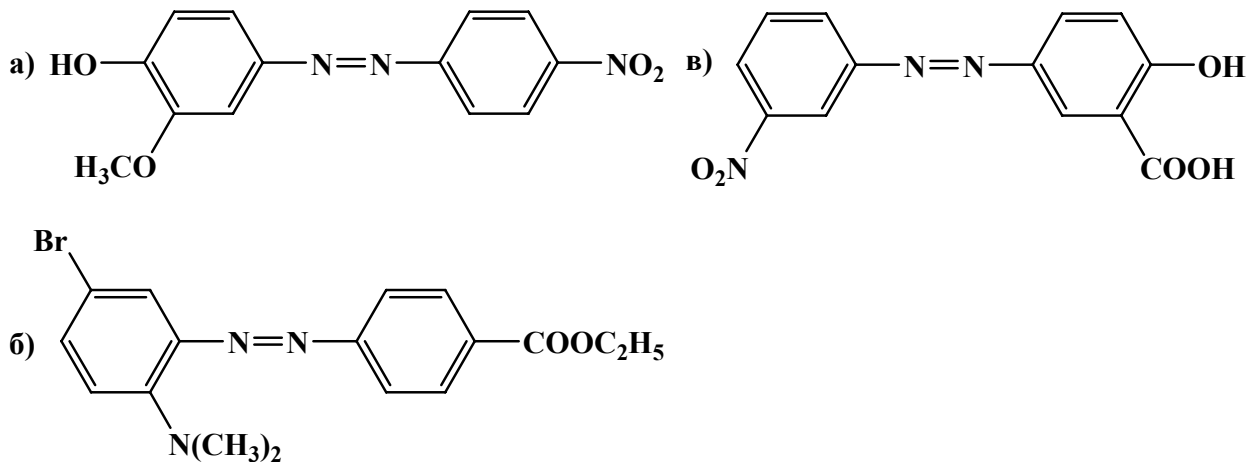
482. На примере *n*-бромфенилдиазонийхлорида покажите, как можно осуществить замену diaзониевой группы на следующие группы: а) -H; б) -OH; г) -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; г) -Cl; д) -Br; е) -I; ж) -F; з) -CN. Приведите схемы реакций, укажите условия, назовите образующиеся соединения.

483. Какую реакцию называют азосочетанием? Приведите схемы азосочетания *n*-нитрофенилдиазонийхлорида с фенолом и диметиланилином. Укажите условия. Назовите продукты. Рассмотрите механизмы реакций. Объясните, почему наибольшая скорость сочетания с фенолом наблюдается в слабощелочной среде, а с диметиланилином в слабокислой.

484. Приведите схему синтеза из нитробензола и нафталина красителя “конго красный”:



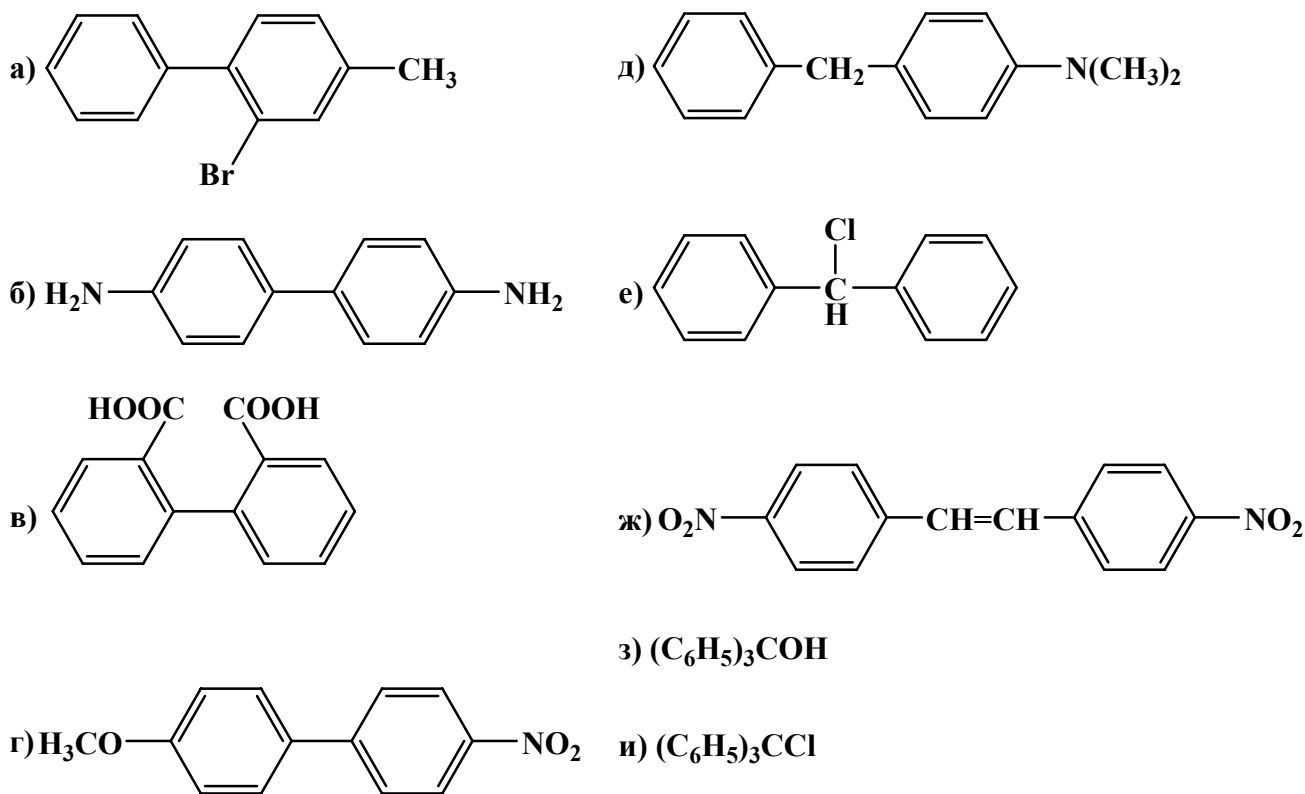
485. Из каких диазо- и азосоставляющих можно синтезировать следующие азокрасители? Напишите реакции, укажите рН азосочетания и назовите полученные соединения.



Объясните, почему этот краситель используется в качестве рН-индикатора.

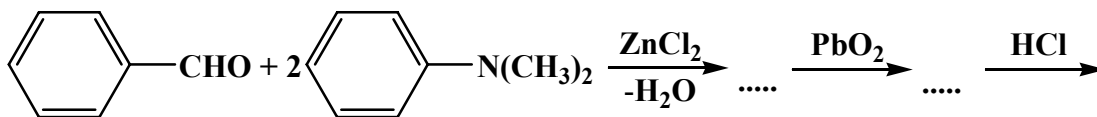
486. Приведите структурные формулы углеводородов: а) бифенила; б) *n*-терфенила (1,4-дифенилбензола); в) дифенилметана; г) *симм*-дифенилэтана; д) *симм*-дифенилэтилена (стильбена); е) толана (дифенилацетилен); ж) трифенилметана; з) гексафенилэтана.

487. Назовите соединения:

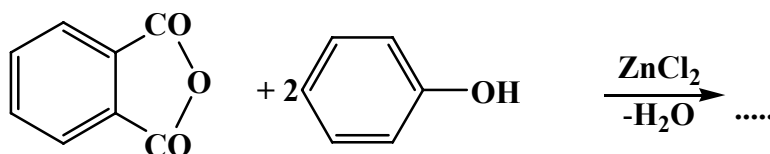


488. Осуществите синтезы трифенилметановых красителей:

а) малахитового зеленого



б) фенолфталеина



Объясните, почему фенофталеин дает красную окраску в слабощелочных средах, а в кислых, нейтральных и сильно щелочных он бесцветен.

489. Сформулируйте основные положения теории цветности органических соединений. Что такое хромофорные и ауксохромные группы? Объясните следующие факты: а) 1,2-дифенилэтилен бесцветен ( $\lambda_{\text{макс}}=319$  нм), а 1,10-дифенил-1,3,5,7,9-декапентаен окрашен в оранжевый цвет; б) *n*-нитрофенолят ион в воде дает интенсивно окрашенный желтый раствор ( $\lambda_{\text{макс}}=400$  нм), а при подкислении окраска раствора слабеет ( $\lambda_{\text{макс}}=320$  нм); в) водный раствор *n*-диметиламиноазобензола ярко-желтого цвета ( $\lambda_{\text{макс}}=420$  нм, а при добавлении разбавленной соляной кислоты становится интенсивно красным ( $\lambda_{\text{макс}}=530$  нм).

## ГЛАВА 21

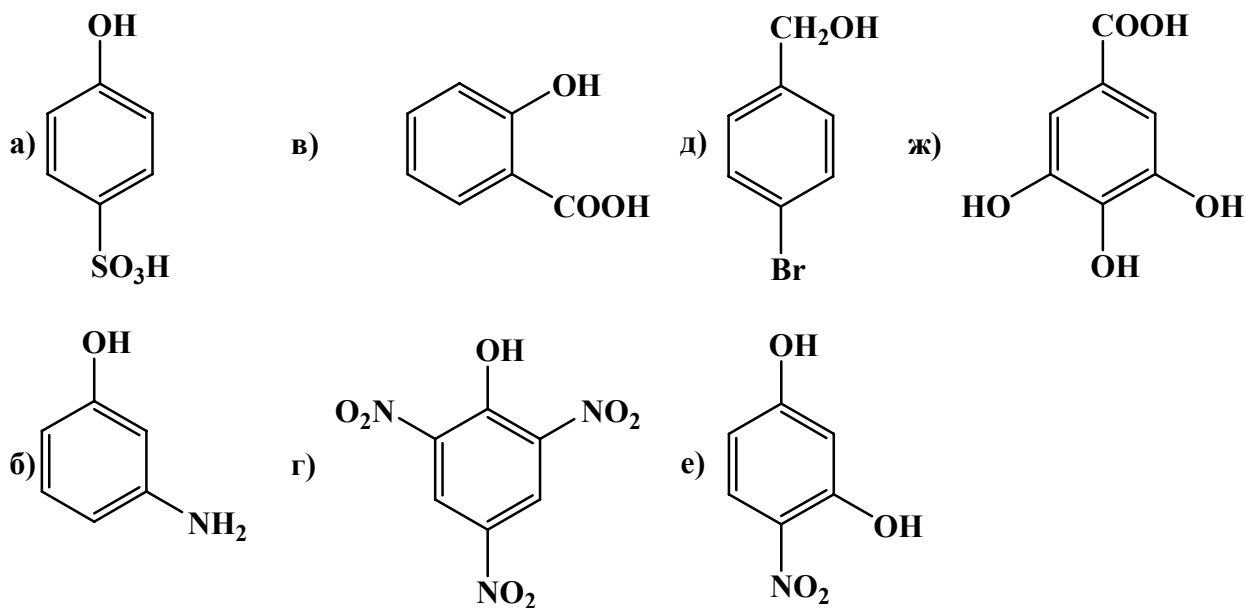
### ФЕНОЛЫ, АМИНОСПИРТЫ, АМИНОФЕНОЛЫ

490. Приведите структурные формулы соединений: а) фенола; б) *o*-крезола (*o*-метилфенола); в) гидрохинона; г) пирокатехина (1,2-дигидроксибензола); д) резорцина (1,3-дигидроксибензола); е) флороглюцина (1,3,5-тригидроксибензола); ж) бензилового спирта; з)  $\beta$ -фенилэтилового спирта. Отметьте фенолы и ароматические спирты.

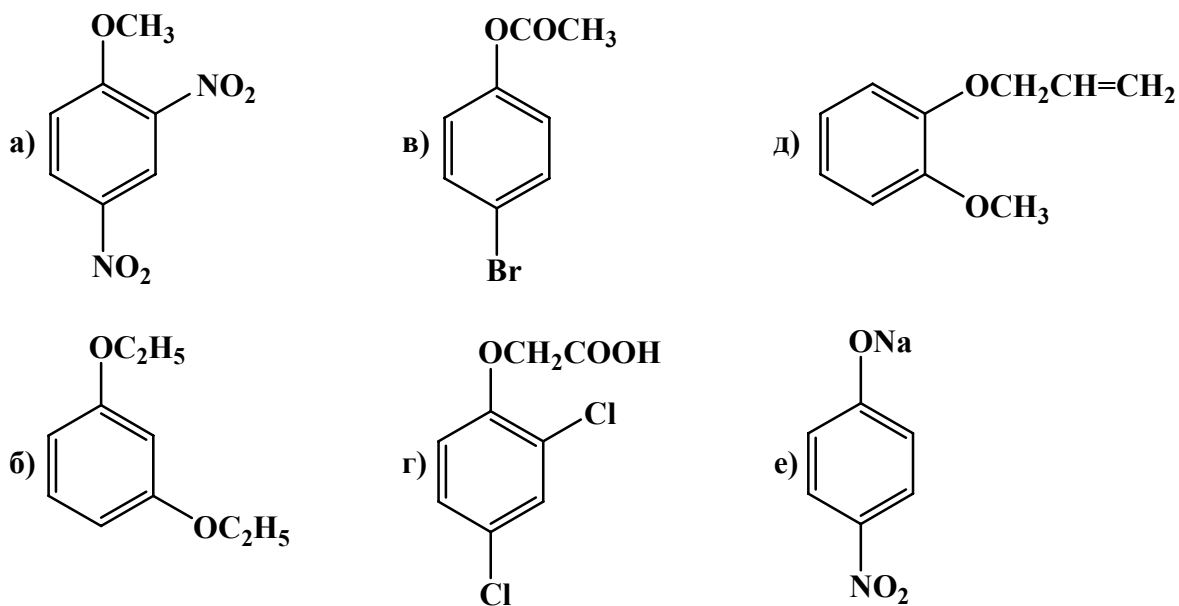
491. Напишите структурные формулы соединений: а) *m*-хлорфенола; б) 2,4-динитрофенола; в) 2,4,6-трибромфенола; г) 2,4-фенолдисульфокислоты; д) *n*-гидроксибензилового спирта; е) хлоргидрохинона (2-хлор-1,4-дигидроксибензола).

492. Приведите структурные формулы соединений: а) анизола (метилфенилового эфира); б) фенетола (этилфенилового эфира); в) дифенилового эфира; г) аллилфенилового эфира; д) фенилацетата; е) фенилбензоата; ж) феноксиуксусной кислоты; з) фенолята натрия.

493. Назовите соединения:



494. Назовите соединения:



495. Рассмотрите строение молекулы фенола. С помощью электронных эффектов опишите взаимное влияние бензольного кольца и гидроксильной группы. Объясните, почему характерный для виниловых спиртов переход в более устойчивую таутомерную кетоформу не имеет место у фенола.

496. Объясните следующие факты: а) фенол заметно растворим в воде (9 г на 100 г воды); б) фенол кипит при более высокой температуре (182°C), чем толуол (111°C).

497. Напишите уравнение диссоциации фенола в воде. Объясните, почему константа этого равновесия ( $K_a \approx 10^{-10}$ ) на несколько порядков больше, чем

для аналогичного процесса у бензилового спирта ( $K_a \approx 10^{-16}$ ). Сравните кислотные свойства фенола, уксусной ( $K_a \approx 10^{-10}$ ) и угольной ( $K_a \approx 10^{-10}$ ) кислот. Дайте объяснения имеющимся различиям.

498. Предскажите влияние электронодонорных и электроноакцепторных заместителей в бензольном кольце на кислотные свойства фенолов. Расположите следующие фенолы в порядке возрастания их кислотности: а) фенол; б) *m*-хлорфенол; в) *n*-нитрофенол; г) *m*-крезол; д) *n*-метоксифенол; е) 3,4-динитрофенол. Дайте объяснения.

499. В каждой группе расположите соединения в порядке возрастания их кислотности: а) серная кислота, угольная кислота, фенол, вода; б) фенол, бензиловый спирт, бензойная кислота; в) фенол, *n*-нитрофенол, *m*-нитрофенол, 2,4-динитрофенол, 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота). Дайте объяснения.

500. Напишите реакции *n*-крезола с реагентами: а) NaOH ( $H_2O$ ); б)  $CH_3MgI$  ( $H_2O$ ); в)  $C_2H_5ONa$ ; г)  $FeCl_3$  ( $H_2O$ ). Какая из этих реакций является качественной для обнаружения фенольного гидроксила в ароматическом соединении?

501. Какие из соединений: а) фенол; б) бензиловый спирт; в) *o*-крезол; г)  $\beta$ -фенилэтиловый спирт; д) анизол (метоксибензол); е) салициловая кислота будут давать цветную реакцию при действии водного раствора  $FeCl_3$ ?

502. Охарактеризуйте отношение фенола, *n*-нитрофенола и пикриновой кислоты (2,4,6-тринитрофенола) к действию: а) NaOH ( $H_2O$ ); б)  $Na_2CO_3$  ( $H_2O$ ); в)  $C_2H_5ONa$  ( $C_2H_5OH$ ). Напишите реакции. Назовите образующиеся соединения.

503. 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 реагента взять *трет*-бутилбромид?

504. При помощи каких реагентов можно осуществить *O*-ацилирование фенола? Фенолята натрия? Приведите схемы реакций. Объясните, почему при нагревании фенола с уксусной кислотой фенилацетат практически не образуется. Можно ли получить фенилацетат нагреванием фенола с хлористым ацетилом (1:1) в присутствии  $AlCl_3$ ?

505. Напишите реакции *n*-крезола со следующими реагентами: а) NaOH ( $H_2O$ ); б)  $C_2H_5ONa$  ( $C_2H_5OH$ ), затем  $CH_3CH_2Br$ ; в)  $(CH_3O)_2SO_2$  (KOH,  $H_2O$ ); г)  $ClCH_2COOH$  (KOH,  $H_2O$ ); д)  $(CH_3CO)_2O$ ; е)  $C_6H_5COCl$  (NaOH,  $H_2O$ ). Назовите образующиеся соединения.

506. Сравните химические свойства фенола и бензилового спирта. Как относятся эти соединения к действию реагентов: а) Na; б) NaOH ( $H_2O$ ); в)  $CH_3COOH$  ( $H_2SO_4$ ); г)  $PCl_5$ ; д)  $CH_3COCl$ ? Приведите схемы протекающих реакций.

507. Опишите простейшие химические пробы, позволяющие различить: а) *n*-крезол, бензиловый спирт и анизол; б) бромбензол, анилин и фенол; в) фенилацетат, *n*-гидроксиацетофенон, бензойную кислоту. Как можно химически разделить смеси указанных соединений на индивидуальные вещества?



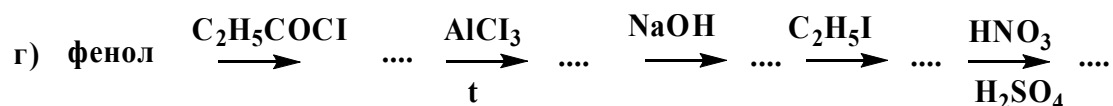
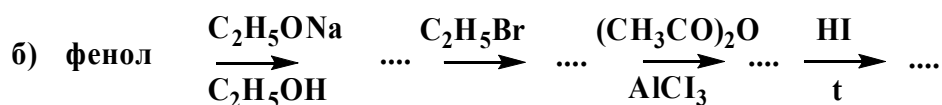
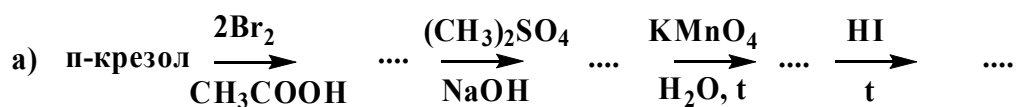
508. Какое соединение образуется при гидрировании фенола на никелевом катализаторе? Сравните химические свойства фенола и продукта его гидрирования. Приведите реакции, с помощью которых можно различить и разделить эти соединения.

509. Сравните реакционную способность бензола и фенола в реакциях электрофильного замещения. Приведите реакции: а) нитрования; б) бромирования; в) сульфирования; г) нитрозирования фенола. Действием каких реагентов и в каких условиях осуществляются эти реакции?

510. Объясните следующие факты: а) галогенирование фенола идет в отсутствие катализатора; б) бромирование фенола в  $\text{CCl}_4$  приводит к смеси *o*- и *n*-бромфенолов, а бромирование в воде – к 2,4,6-трибромфенолу в) сульфирование при комнатной температуре дает преимущественно *o*-фенолсульфоокислоту, а при  $100^\circ\text{C}$  – *n*-фенолсульфоокислоту.

511. Напишите реакции фенола со следующими реагентами: а)  $\text{H}_2$ , Ni при  $200^\circ\text{C}$ ; б)  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; в)  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; г)  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (разб.); д)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $100^\circ\text{C}$ ; е)  $\text{Br}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; ж)  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; з)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ , затем  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ; и)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ); к)  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$  ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ). Назовите образующиеся соединения.

512. Назовите соединения, образующиеся в ходе следующих превращений:

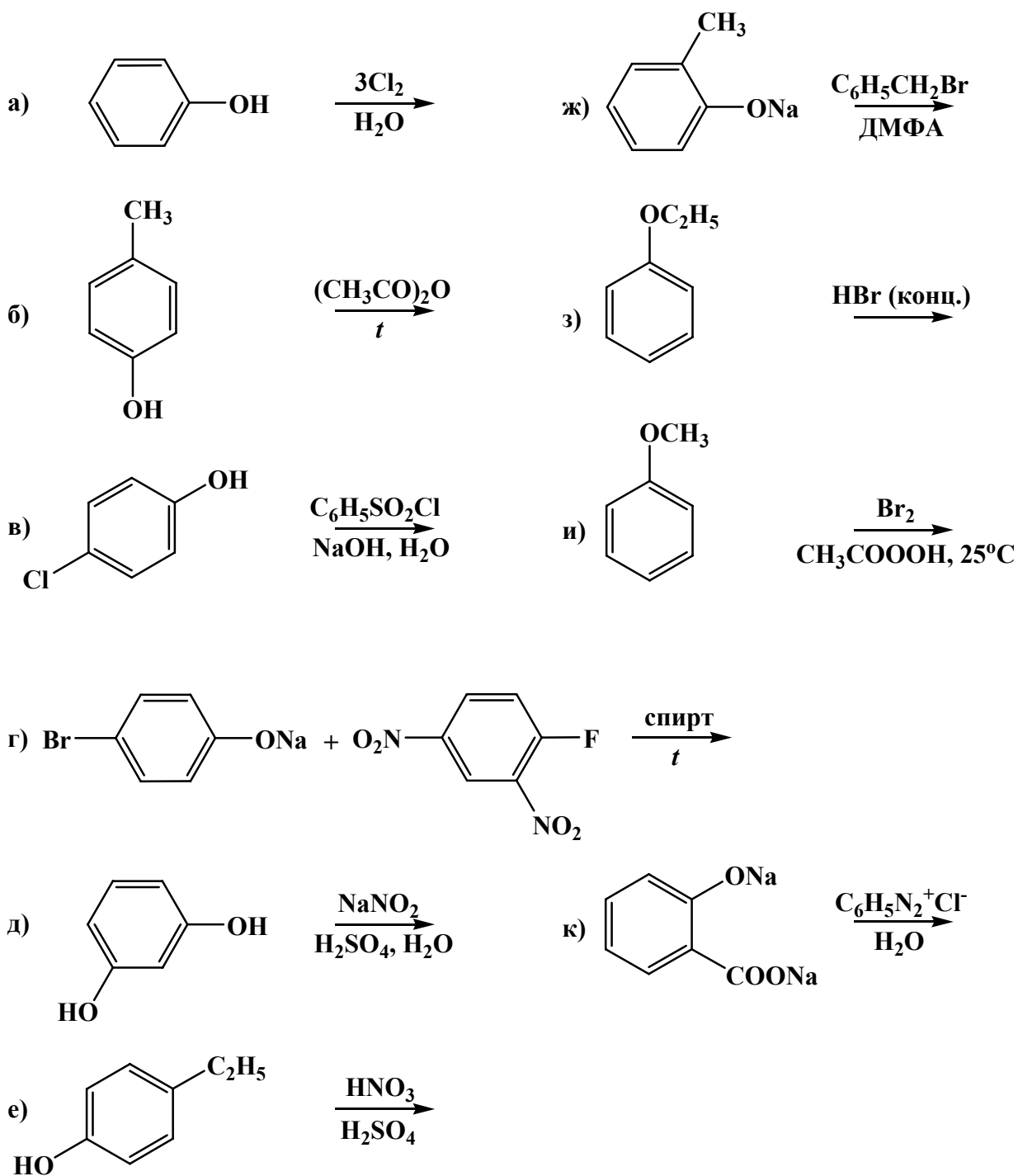


513. Приведите реакции, протекающие между *n*-аминофенолом и следующими реагентами: а)  $\text{HCl}$ ; б)  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; в)  $\text{CH}_3\text{I}$ ; г)  $\text{CH}_3\text{COCl}$ ; д)  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; е)  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; ж)  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Назовите продукты.

514. Установите строение соединения  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ , которое дает цветную реакцию с  $\text{FeCl}_3$ , метилируется диметилсульфатом в щелочной среде. При окислении продукта метилирования образуется *n*-метоксибензойная кислота.

515. 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 состава  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$ ; в) реагирует при нагревании с концентрированной бромистоводородной кислотой с образованием вещества  $\text{C}_7\text{H}_7\text{BrO}$ . Исследуемое соединение можно получить из салицилового альдегида.

516. Напишите реакции, назовите продукты:



## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ «АНИЛИН, АЗА- И ДИАЗАСОЕДИНЕНИЯ, ФЕНОЛЫ, АМИНОСПИРТЫ, АМИНОФЕНОЛЫ».

1. Напишите реакции следующих аминов с уксусной кислотой: бутиламина, анилина, бензиламина, *n*-толуидина, коламина, *n*-аминофенола, сульфаниловой кислоты, *N*-метиланилина, циклогексиламина. Назовите полученные соли. С помощью какой реакции из солей можно выделить амины? Какие реакции позволяют различить бутиламин и анилин, коламин и *n*-аминофенол, *N*-метиланилин и анилин, циклогексиламин и анилин?
2. Опишите синтез фенитидина (*n*-этоксанилина) из *n*-хлорнитробензола, далее из фенитидина получите парацетамол (*n*-оксифенилацетамид) и фенацетин (*n*-этоксифенилацетамид).
3. Получите *n*-нитроанилиновый красный исходя из *n*-нитроанилина и  $\beta$ -нафтола, напишите механизм реакции. Поясните, почему полученный продукт окрашен в красный цвет?
4. Напишите реакции галоидирования, нитрования, сульфирования по ароматическому ядру, ацилирования и алкилирования по функциональной группе для фенола и анилина.
5. Для коламина и *n*-аминофенола напишите реакции, подтверждающие наличие двух функциональных групп. С помощью каких реакций можно различить эти соединения?

## ГЛАВА 22

### АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ, КЕТОНЫ, КИСЛОТЫ

517. Приведите структурные формулы следующих соединений: а) бензальдегида; б) *n*-толуилового альдегида; в) метилфенилкетона (ацетофенона); г) дифенилкетона (бензофенона).
518. Приведите структурные формулы соединений: а) *n*-нитробензальдегида; б) *o*-гидроксibenзальдегида (салицилового альдегида); в) 3-фенилпропаналя (коричного альдегида); г) 3-метокси-4-гидроксibenзальдегида (ванилина); д) бензальацетона.
519. Сравните отношение к нуклеофильным реагентам *n*-толуилового альдегида и ацетофенона. Приведите их реакции со следующими реагентами (если есть взаимодействие): а\*)  $\text{NaHSO}_3$ ; б)  $\text{CH}_3\text{MgBr}$ , затем  $\text{H}_2\text{O}$ ; в)  $\text{HCN}$  ( $\text{NaOH}$ ); г\*)  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ( $\text{H}^+$ ); д\*)  $\text{NH}_2\text{OH}$ ; е)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ ; ж)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ . Для случаев, отмеченных звездочками, приведите механизмы. Назовите продукты.
520. Расположите указанные ниже соединения в ряд по уменьшению их способности вступать в реакции нуклеофильного присоединения: а) бензальдегид; б) муравьиный альдегид; в) пропионовый альдегид; г) ацетон; д) ацетофенон; е) бензофенон; ж) фенилбензилкетон. Дайте объяснения.

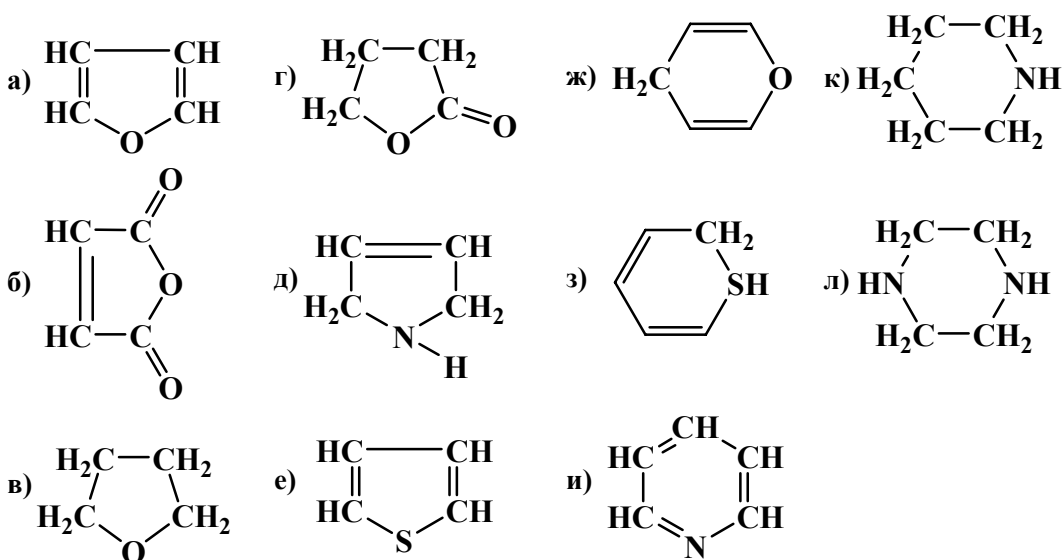
521. Какие из альдегидов: а) муравьиный; б) фенилуксусный; в) *n*-толуиловый способны вступать в альдольную конденсацию? В реакцию Канницаро? Укажите условия этих превращений. Приведите их механизмы.
522. Какой процесс называют перекрестной реакцией Канницаро? Назовите соединения, образующиеся при действии концентрированной щелочи на следующие смеси альдегидов: а) бензилальдегид + формальдегид; б) *n*-толуидиновый альдегид + формальдегид; в) *n*-метоксибензальдегид + формальдегид. Объясните, почему в указанных условиях всегда окисляется формальдегид, а восстанавливается ароматический альдегид.
523. Напишите реакции нитрования и бромирования в ядро бензальдегида и ацетофенона. Укажите условия. Назовите продукты. Объясните ориентирующее действие имеющихся заместителей.
524. Напишите структурные формулы кислот: а) бензойной; б) *n*-толуиловой; в) фенилуксусной; г) коричной; д) 1,2-бензолдикарбоновой (фталевой); е) 1,3-бензолдикарбоновой (изофталевой); ж) 1,4-бензолдикарбоновой (терефталевой). Отметьте ароматические и жирноароматические кислоты.
525. Приведите структурные формулы замещенных кислот: а) салициловой (*o*-гидроксibenзойной); б) антралиловой (*o*-аминобензойной); в) анисовой (*n*-метоксибензойной).
526. Напишите структурные формулы функциональных производных карбоновых кислот: а) бензоилхлорид; б) нитрил фенилуксусной кислоты; в) этиловый эфир *n*-нитробензойной кислоты; г) ангидрид *o*-хлорбензойной кислоты; д) амид *n*-метоксибензойной кислоты; е) фениловый эфир салициловой кислоты; ж) диамид изофталевой кислоты; з) имид фталевой кислоты (фталимид); и) ангидрид фталевой кислоты; к) монометиловый эфир терефталевой кислоты; л) фталимид калия. Получите эти соединения любым способом и напишите их щелочной и кислый гидролиз.
527. Охарактеризуйте влияние заместителей на кислотные свойства замещенных бензойных кислот. Расположите приведенные ниже кислоты в порядке возрастания их кислотности (в скобках дано значение  $pK_a$ ): а) бензойная (4,21); б) *n*-аминобензойная (4,85); в) *n*-нитробензойная (3,4); г) *m*-нитробензойная (3,49); д) *n*-метоксибензойная (4,5); е) *n*-хлорбензойная (4,0). Дайте объяснения. Какое явление называется “*орто*-эффектом”? Как можно объяснить значительную кислотность салициловой (*o*-оксибензойной) кислоты (2,98)?
528. Напишите реакции бензойной кислоты с реагентами: а) KOH; б) CaO; в) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; г) NH<sub>3</sub> (H<sub>2</sub>O); д) PCl<sub>5</sub>; е) SOCl<sub>2</sub>; ж) Br<sub>2</sub> (FeBr<sub>3</sub>); з) HNO<sub>3</sub> (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); и) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (SO<sub>3</sub>); к) *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH (H<sup>+</sup>); л) CH<sub>3</sub>MgI.
529. Напишите реакции салициловой кислоты со следующими реагентами: а) NaHCO<sub>3</sub> (H<sub>2</sub>O); б) NaOH (H<sub>2</sub>O); в) (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O; г) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (H<sup>+</sup>); д) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>; е) PCl<sub>5</sub>, затем C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ONa.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ «АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ, КЕТОНЫ, КИСЛОТЫ».

1. Сравните реакционную способность бензальдегида и ацетальдегида, ацетофенона и ацетона.
2. Напишите синтез салициловой кислоты из бензола (несколько стадий). Опишите реакционную способность салициловой кислоты, получите из нее ацетилсалициловую кислоту. Для ацетилсалициловой кислоты реакции кислого и щелочного гидролиза.
3. Получите *n*-аминобензойную кислоту из бензола. Поясните, по какой причине эта кислота не имеет цвиттер-ионного строения? Опишите реакционную способность *n*-аминобензойной кислоты, получите ее этиловый эфир (анестезин), новокаин. Напишите синтез новокаинамида из хлорангирида *n*-нитробензойной кислоты.
4. Получите сульфаниловую кислоту из анилина, опишите ее цвиттер-ионное строение. Опишите реакционную способность сульфаниловой кислоты. Получите из анилина амид сульфаниловой кислоты (стрептоцид).

## ГЛАВА 23 ГЕТЕРОЦИКЛЫ

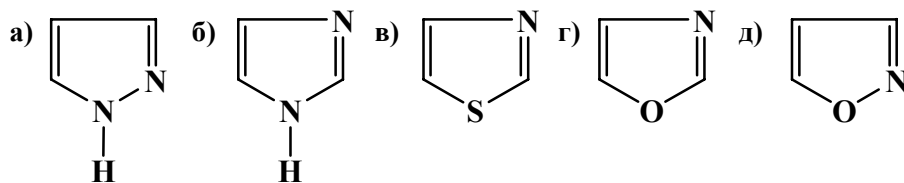
530. Назовите соединения:



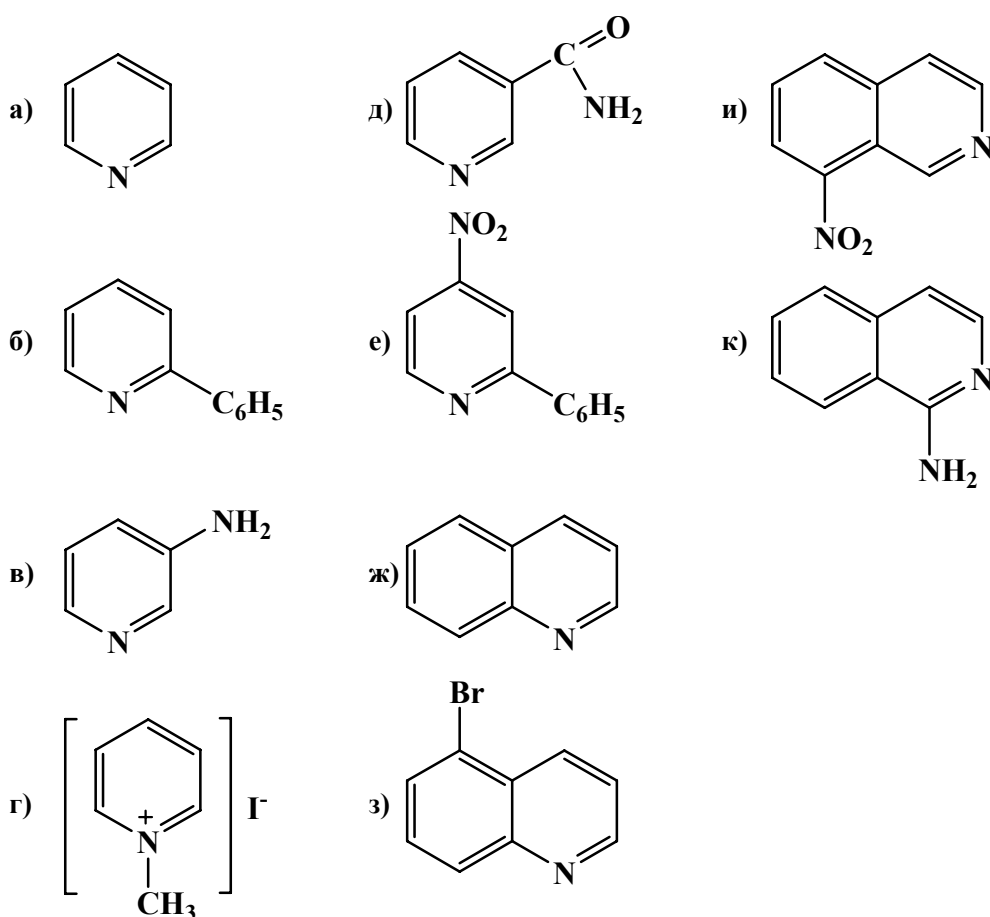
531. Напишите структурные формулы: а)  $\alpha$ -метилфурана; б) 2-бром-4-метилфурана; в) фурфурола; г) 5-нитрофурфурола; д) *N*-метилпиррола; е) 2-карбокспиррола; ж)  $\alpha$ -тиофенсульфо кислоты; з)  $\alpha$ -ацетилтиофена; и) бензо[*b*]фурана; к) бензо[*b*]тиофена; л) индола.

532. Напишите структурные формулы: а) хлористого пиридиния; б) *N*-оксида пиридина; в) 5-нитроникотиновой кислоты; г) 2-аминопиридина; д)  $\gamma$ -пиридона; е) 2-метилхинолина; ж) 8-гидроксихинолина; з) 5-нитроизохинолина.

533. Назовите следующие соединения:



534. Назовите следующие соединения:

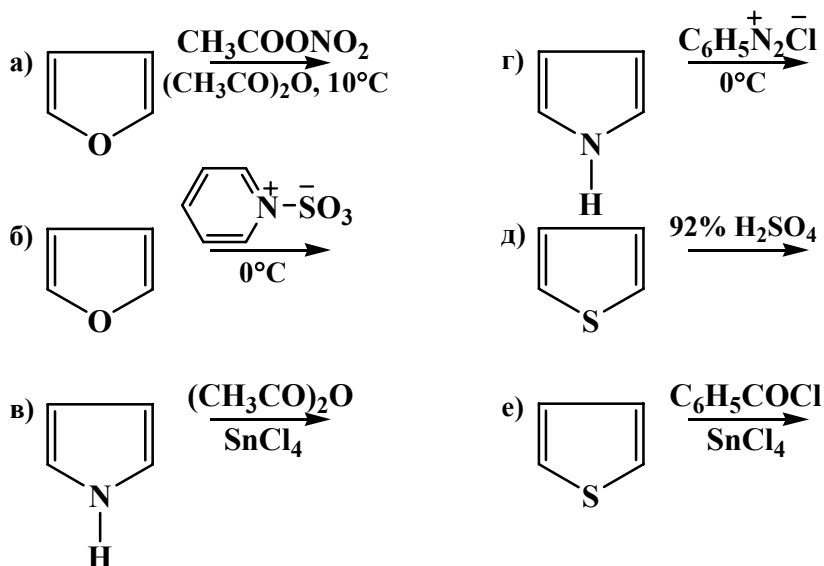


535. Какими структурными особенностями обусловлен ароматический характер фурана, пиррола и тиофена? Какой тип гибридизации гетероатомов в молекулах этих соединений? Сопоставьте ароматичность фурана, пиррола и тиофена и сравните ее с ароматичностью бензола.

536. Объясните, почему пиррол является очень слабым основанием ( $K_b \sim 2,5 \cdot 10^{-14}$ ), но обладает кислотностью ( $K_a \sim 10^{-16}$ ) более сильной, чем аммиак ( $K_a \sim 10^{-35}$ ). Оцените *s*-характер связи N–H пиррола по сравнению с аммиаком. Изобразите строение пирролат-аниона с помощью резонансных структур.

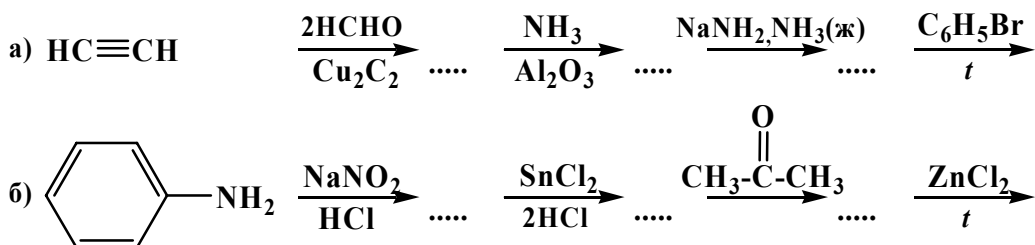
537. Рассмотрите строение молекулы пиридина. Каков тип гибридизации атомов углерода и азота? Охарактеризуйте ароматичность пиридина. Опишите распределение  $\pi$ -электронной плотности. Почему пиридин в отличие от бензола имеет дипольный момент (2,2 D)?
538. Объясните пониженную основность пиридина ( $K_b \sim 2,0 \cdot 10^{-9}$ ) по сравнению с триметиламином ( $K_b \sim 0,6 \cdot 10^{-4}$ ). Сравните взаимодействие пиридина и пиррола с сильными кислотами на холоду. Почему для пиридина не наблюдается осмоления, характерного в этих условиях для пиррола?
539. Приведите реакции частичного и полного гидрирования фурана, пиррола и тиофена. Назовите полученные соединения, охарактеризуйте их свойства. Сравните отношение к действию кислот фурана, пиррола и продуктов полного гидрирования этих соединений. Почему фуран и пиррол проявляют ацидофобность (неустойчивость к кислотам)?
540. Охарактеризуйте отношение пиррола, фурана и тиофена к действию электрофильных реагентов. Приведите механизм реакции электрофильного замещения в общем виде. Сравните устойчивость карбокатионов ( $\sigma$ -комплексов), образующихся при атаке электрофила ( $E^+$ ) в положении 3 и 2. Сделайте вывод о преимущественном направлении этих реакций. С какими соединениями бензольного ряда можно сравнить фуран, пиррол и тиофен по их способности вступать в реакции электрофильного замещения?
541. Фуран, пиррол и тиофен в реакции электрофильного замещения вступают легче, чем бензол, однако фуран и пиррол (но не тиофен) для проведения этих реакций требуют использования специальных модифицированных электрофильных реагентов (ацетилнитрат, пиридинсульфотриоксид и др.). Объясните эти факты, приведите реакции фурана и пиррола с указанными реагентами.
542. Напишите реакции: а) нитрования пиррола; б) сульфирования пиррола; в) бромирования пиррола; г) сульфирования фурана; д) ацетилирования тиофена. Действием каких реагентов и в каких условиях можно провести эти реакции?
543. У какого соединения: фурана, пиррола или тиофена более сильно выражены свойства сопряженного диена? Напишите для него реакции присоединения брома и хлора и реакцию Дильса-Альдера с малеиновым ангидридом.
544. Приведите реакции пиррола с реагентами: а)  $CH_3MgI$ ; б)  $NaNH_2$ ; в)  $NaNH_2$ , затем  $CH_3I$ , затем  $t$ ; г)  $CH_3MgI$ , затем  $CO_2$ ; д)  $CH_3MgI$ , затем  $CH_3COCl$ , затем  $t$ . Назовите полученные соединения.
545. Предложите схемы получения: а) фуран  $\rightarrow$  5-нитро-2-ацетилфуран; б) пиррол  $\rightarrow$  метиловый эфир пиррол-2-карбоновой кислоты; в) тиофен  $\rightarrow$  5-нитротииофен-2-карбоновая кислота; г) индол  $\rightarrow$  1-метилиндол-3-сульфокислота; д) фурфурол  $\rightarrow$  фурилакриловая кислота.
546. Приведите: а) схемы получения фурана, пиррола и тиофена из янтарного диальдегида; б) схему взаимного превращения фурана, пиррола и тиофена по Ю.К. Юрьеву.

547. Напишите следующие реакции, назовите исходные и полученные соединения:



548. Какие гетероциклические соединения образуются при нагревании ацетилацетона: а) с фосфорным ангидридом; б) карбонатом аммония; в) сульфидом фосфора? Приведите реакции.

549. Осуществите следующие превращения, назовите полученные соединения:



550. Напишите реакции пиридина со следующими соединениями: а) соляной кислотой; б) серной кислотой на холоду; в) иодистым метилом; г) триоксидом серы; д) пероксидом водорода. Назовите полученные соединения.

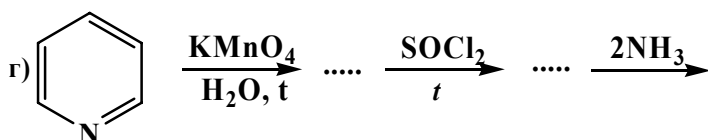
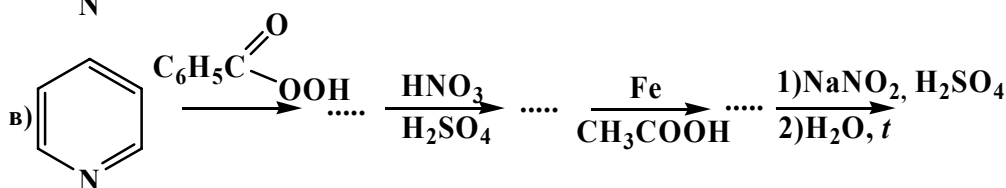
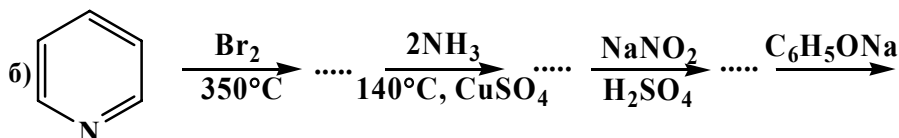
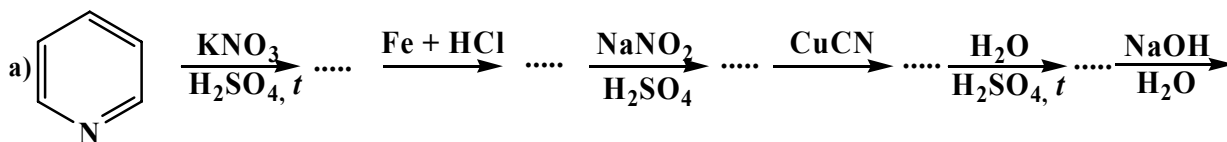
551. Напишите схему каталитического гидрирования пиридина. Сравните пиридин и пиперидин по основности, отношению к иодистому метилу, уксусному ангидриду, азотистой кислоте. Приведите реакции.

552. Отметьте сходства и различия в свойствах пиридина и бензола. Объясните малую активность пиридина в реакциях электрофильного замещения и повышенную активность в реакциях нуклеофильного замещения. Приведите следующие реакции пиридина: а) бромирование; б) нитрование; в) сульфирование; г) взаимодействие с амидом натрия; д) взаимодействие с едким натром. В каких условиях протекает каждая реакция? В какое положение вступают замещающие группы? Дайте объяснения.



553. С какими из приведенных ниже соединений реагирует пиридин? Приведите схемы возможных реакций: а) HBr; б) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0°C; в) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, SO<sub>3</sub>, 350°C; г) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, 300°C; д) Br<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>; е) Br<sub>2</sub>, 350°C; ж) KMnO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O; з) CH<sub>3</sub>COOH; и) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br; к) (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O; л) CH<sub>3</sub>COCl, AlCl<sub>3</sub>; м) KOH, H<sub>2</sub>O; н) KOH (т), O<sub>2</sub>, t; о) NaNH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> (ж), затем 130°C.

554. Заполните схемы превращений, назовите полученные соединения:



555. Приведите схемы получения из пиридина: а) 3-бромпиридина; б) 2-, 3- и 4-аминопиридинов; в) никотиновой кислоты ( $\beta$ -пиридинкарбоновой); г) 2-фенилпиридина; д) 2-пиридона.

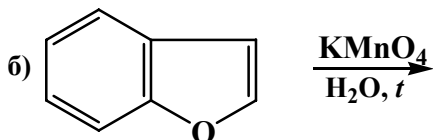
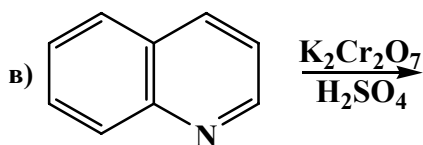
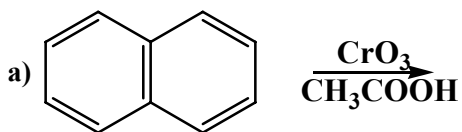
556. Напишите схему получения хинолина по способу Скраупа. Приведите все стадии синтеза. Из каких соединений можно осуществить этим путем синтез: а) 2-метилхинолина; б) 8-гидроксихинолина; в) 6-метокси-8-нитрохинолина?

557. Охарактеризуйте химические свойства хинолина: основность, отношение к нуклеофильным и электрофильным реагентам. Напишите реакции хинолина со следующими соединениями: а) соляной и серной кислотами на холоду; б) иодистым метилом; в) нитрующей смесью; г) амидом натрия. Назовите полученные соединения. Приведите механизм реакций (в) и (г). В какое положение вступают замещающие группы и почему?

558. Расположите в порядке возрастания реакционной способности в условиях электрофильного замещения: бензол, нафталин, тиофен, пиридин. Напишите реакции бромирования каждого соединения. Укажите условия их проведения.

559. Следующие соединения расположите в порядке уменьшения основности: а) пиридин; б) пиперидин; в) пиррол; г) анилин; д) аммиак; е) метиламин. Приведите объяснения.

560. Рассмотрите отношение к действию окислителей: а) бензола; б) нафталина; в) фурана; г) пиррола; д) пиридина; е) хинолина. Напишите следующие реакции:


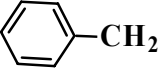
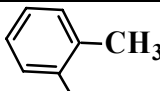
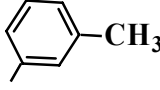
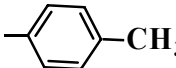
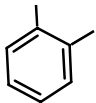

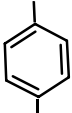
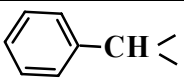
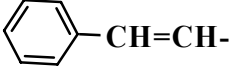
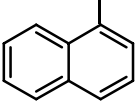


### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ «ГЕТЕРОЦИКЛЫ».

1. Сравните реакционную способность фурана, пиррола и тиюфена в реакциях нитрования и сульфирования.
2. Напишите все стадии синтеза амидопиррина, анальгина и бутадiona исходя из ацетоуксусного эфира.
3. Почему пиридин, пиперидин, пирролидин, пиразол, имидазол, хинолин и изохинолин обладают свойствами оснований? Напишите реакции этих соединений с соляной и уксусной кислотами.
4. Сравните свойства пиридина, пиперидина и пирролидина как циклических аминов. С помощью какой реакции их можно различить?
5. Получите изомерные пиридинкарбоновые кислоты из соответствующих пиколинов. Для никотиновой кислоты напишите реакции со следующими реагентами: а)  $\text{HBr}$ ; б)  $\text{KOH}$ ; в)  $\text{NH}_3$ , t; г)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ , t; д)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}^+$ ; е)  $\text{CH}_3\text{I}$ .
6. Приведите формулы пиримидиновых и пуриновых оснований, входящих в состав ДНК и РНК в виде соответствующих таутомерных форм. Сравните строение рибонуклеозида и рибонуклеотида (на примере урацила), укажите принципиальное отличие в структуре, определитесь к какому классу производных относятся нуклеозиды и нуклеотиды. Чем отличаются рибонуклеозиды и 2'-дезоксирибонуклеозиды, приведите примеры?
7. Приведите структурные формулы алкалоидов пиридинового и изохинолинового рядов. На примере анабазина подтвердите, что этот алкалоид является основанием и амином.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

**Таблица 1. Названия важнейших углеводородных радикалов.**

<i>Строение</i>	<i>Название</i>	<i>Строение</i>	<i>Название</i>
$\text{CH}_3-$	метил		фенил
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-$	этил		бензил
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	<i>n</i> -пропил		<i>o</i> -толил
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	изопропил		<i>m</i> -толил
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	<i>n</i> -бутил		<i>n</i> -толил
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-$	изобутил		<i>o</i> -фенилен
$\text{CH}_3-\underset{\text{ }}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	<i>втор</i> -бутил		<i>m</i> -фенилен
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	винил		<i>n</i> -фенилен
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	аллил		бензильден
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$	пропаргил		стирил
			$\alpha$ -нафтил


**Таблица 2. Порядок уменьшения старшинства и обозначение основных функциональных групп в названиях соединений.**

<i>Класс соединения</i>	<i>Формула функциональной группы</i>	<i>Префикс</i>	<i>Суффикс или окончание</i>
Карбоновые кислоты	-COOH	Карбокси	-овая
Альдегиды	-CHO	Оксо	-аль
Кетоны	-CO-	Оксо	-он
Спирты	-OH	Окси (гидрокси)	-ол
Амины	-NH <sub>2</sub>	Амино	-амин
Алкены	-C=C-	-	-ен
Алкины	-C≡C-	-	-ин
Галогенопроизводные	-Br, -I, -F, -Cl	Бром-, иод-, фтор, -хлор	-
Нитропроизводные	-NO <sub>2</sub>	Нитро-	-

**Таблица 3. Характеристики ковалентных связей.**

<i>Тип связи</i>	<i>Длина связи, нм</i>	<i>Энергия связи, кДж/моль</i>
C-C	0,154	347
C-H	0,111	414
C-Br	0,194	276
C-Cl	0,176	330
C-I	0,213	238
C-N	0,147	293
C-O	0,143	343
C-S	0,181	259
C-Si	0,187	243
C=C	0,134	619
C=N	0,127	615
C=O	0,121	707
C=S	0,160	431
C≡C	0,120	812
C≡N	0,115	879

**Таблица 4. Правила старшинства заместителей в R,S-номенклатуре.**

<i>Правило</i>	<i>Примеры</i>
1. Если с асимметрическим атомом С связаны 4 различных атома, то старшим является атом с <b>большим</b> атомным номером.	$I > Br > Cl > S > P > F > N > C > H$
2. Если старшинство групп нельзя определить с помощью правила №1, то необходимо провести аналогичное сравнение следующих атомов в группе.	а) $-CH_2-Cl > -CH_2OH > -CH_2CH_3$ б) $-C(CH_3)_3 > -CH(CH_3)_2 > -CH_2CH_3 > -CH_3$ в) $CH_3-O-\underset{ }{CH}-CH_2-CH_3 > HO-\underset{ }{CH}-CH_2CH_3$
3. Если группа содержит двойную (тройную) связь, то ее атомы следует удвоить (утроить). Так, $CH_2=CH-$ эквивалентна $\begin{array}{c} -CH-CH_2 \\   \quad   \\ C \quad C \end{array}$  $-C=O$ эквивалентна $\begin{array}{c} H \\   \\ -C-O \\   \\ O \end{array}$  $-C\equiv N$ эквивалентна $\begin{array}{c} N \\ / \\ -C-N \\ \backslash \\ N \end{array}$   эквивалентна $\begin{array}{c} CH \\   \\ -C-C \\   \\ CH \end{array}$	а) $CH_3-\underset{ }{CH}-CH_2-CH_3 > -CH=CH_2 > CH_3$ б) $-COOCH_3 > COOH > -CONH_2 > CHO$ в) $-C\equiv N > C_6H_5 > -C\equiv CH > CH=CH_2$
4. Старшинства изотопов убывает с уменьшением их массы.	$T > D > H$

**Таблица 5. Электроотрицательность элементов.**

Li	1,0	Be	1,5	B	2,0	H	2,1	C <sub>sp3</sub>	2,5	N	3,0	O	3,5	F	4,0
Na	0,9	Mg	1,2	Al	1,5			C <sub>sp2</sub>	2,8	P	2,1	S	3,0	Cl	3,0
K	0,8	Ca	1,0					C <sub>sp</sub>	3,1			Se	3,0	Br	2,8
Rb	0,8	Sr	1,0					Si	1,8					I	2,5
Cs	0,7	Ba	0,9												

Таблица 6. Значения pKa некоторых спиртов.

<i>Спирт</i>	<i>pKa</i>	<i>Спирт</i>	<i>pKa</i>
H <sub>2</sub> O	15,7	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	14,3
CH <sub>3</sub> OH	16,0	H-C≡C-CH <sub>2</sub> OH	13,5
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	18,0	F <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> OH	12,2
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	19,0	(F <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> COH	9,3
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	14,8	(F <sub>3</sub> C) <sub>3</sub> COH	5,4

Таблица 7. Значения pKa замещённых фенолов (pKa фенола = 9,98).

<i>Заместитель</i>	<i>pKa</i>	<i>Заместитель</i>	<i>pKa</i>	<i>Заместитель</i>	<i>pKa</i>
<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	10,18	<i>m</i> -CH <sub>3</sub>	10,01	<i>o</i> -CH <sub>3</sub>	10,20
<i>n</i> -F	9,96	<i>m</i> -F	9,28	<i>o</i> -F	8,82
<i>n</i> -Cl	9,20	<i>m</i> -Cl	8,80	<i>o</i> -Cl	8,12
<i>n</i> -Br	9,25	<i>m</i> -Br	8,85	<i>o</i> -Br	8,39
<i>n</i> -I	9,20	<i>m</i> -I	8,89	<i>o</i> -I	8,47
<i>n</i> -NH <sub>2</sub>	10,68	<i>m</i> -NH <sub>2</sub>	8,16	<i>o</i> -NH <sub>2</sub>	9,70
<i>n</i> -NO <sub>2</sub>	7,16	<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	8,30	<i>o</i> -NO <sub>2</sub>	7,22
<i>n</i> -OH	9,70	<i>m</i> -OH	8,52	<i>o</i> -OH	10,00
2,4-динитро	4,03	2,4,6-тринитро	0,20		

Таблица 8. Значения pKa карбоновых кислот.

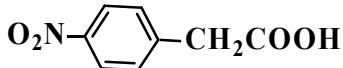

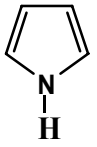
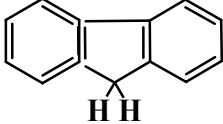

<i>Кислота</i>	<i>pKa</i>	<i>Кислота</i>	<i>pKa</i>
HCOOH	3,75	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	4,88
CH <sub>3</sub> COOH	4,76	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	4,52
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	4,86	CH <sub>3</sub> CH(Cl)CH <sub>2</sub> COOH	4,06
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCOOH	4,87	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(Cl)COOH	2,90
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOOH	5,05	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	4,26
ICH <sub>2</sub> COOH	3,16		3,85
BrCH <sub>2</sub> COOH	2,90	HOCH <sub>2</sub> COOH	3,83
ClCH <sub>2</sub> COOH	2,87	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COOH	3,58
FCH <sub>2</sub> COOH	2,57	H-C≡C-COOH	1,84
Cl <sub>2</sub> CHCOOH	1,25	CH <sub>3</sub> -C≡C-COOH	2,65
Cl <sub>3</sub> CCOOH	0,66	HOOC-COOH	1,27
F <sub>3</sub> CCOOH	0,20	HOOC-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -COOH	4,21
HOOC-CH <sub>2</sub> -COOH	2,86	HOOC-CH=CH-COOH (trans)	3,02
NC-CH <sub>2</sub> -COOH	2,47	HOOC-CH=CH-COOH (cis)	1,02
O <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> -COOH	2,26		
CH <sub>3</sub> -CH=CH-COOH (trans)	4,69		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH=CH-COOH (trans)	4,44		

Таблица 9. Значения  $pK_a$  замещенных бензойных кислот ( $pK_a$  бензойной кислоты 4,21).

Заместитель	$pK_a$	Заместитель	$pK_a$	Заместитель	$pK_a$
<i>n</i> -NO <sub>2</sub>	3,43	<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	3,49	<i>o</i> -NO <sub>2</sub>	2,17
<i>n</i> -F	4,14	<i>m</i> -F	3,87	<i>o</i> -F	3,27
<i>n</i> -Cl	3,98	<i>m</i> -Cl	3,83	<i>o</i> -Cl	2,92
<i>n</i> -Br	3,96	<i>m</i> -Br	3,81	<i>o</i> -Br	2,85
<i>n</i> -I	3,92	<i>m</i> -I	3,86	<i>o</i> -I	2,85
<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	4,37	<i>m</i> -CH <sub>3</sub>	4,27	<i>o</i> -CH <sub>3</sub>	3,91
<i>n</i> -OCH <sub>3</sub>	4,47	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub>	4,09	<i>o</i> -OCH <sub>3</sub>	3,09
<i>n</i> -OH	4,59	<i>m</i> -OH	4,08	<i>o</i> -OH	2,98
<i>n</i> -NH <sub>2</sub>	4,85	<i>m</i> -NH <sub>2</sub>	4,72	<i>o</i> -NH <sub>2</sub>	4,80

Таблица 10. Приближенные значения  $pK_a$  СН-, NH-, SH- кислот.

Кислота	$pK_a$	Кислота	$pK_a$
CH(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	0,17	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SH	6,52
CH <sub>3</sub> COSH	3,41	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	8,60
CH <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	3,60	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	9,00
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	4,62	NH <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	9,25
OCH-CH <sub>2</sub> -CHO	5,0	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> SH	9,43
CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	5,10	HCN	10,14
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	10,22	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C≡C-H	21,0
CH <sub>3</sub> SH	10,33	H-C≡C-H	25,0
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SH	10,60	CH <sub>3</sub> CN	25,0
CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	10,70	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	25,0
NC-CH <sub>2</sub> -CN	11,20	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	27,0
CH <sub>2</sub> (COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	13,30	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> CH	30,70
	14,50	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	33,0
CH <sub>3</sub> COCHCl <sub>2</sub>	15,00	CH <sub>3</sub> SOCH <sub>3</sub>	34,80
	16,50	NH <sub>3</sub>	35,0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>3</sub>	19,10	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH	36,0
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	20,00	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	36,0
	20,50	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	36,0
CH <sub>4</sub>	57,0		37,0
		CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	44,0

## Рекомендуемая литература

1. Шабаров Ю.С. Органическая химия. Т. 1 и 2 – М. – Химия - 1996 г.
2. Терней А. Современная органическая химия, т. I, II – М. – Мир – 1981г.
3. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. – Мир, - 1974 г.
4. Т.Н. Борисова, А.В. Варламов, Е.А. Сорокина, Л.Г. Воскресенский, Е.В. Никитина. Основы органической химии. Москва, РУДН, 2007.