Н.А. АБАКУМОВА, Н.Н. БЫКОВА

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ИЗДАТЕЛЬСТВО ТГТУ

УДК 547(075)
ББК Г2я73
А132

Р е ц е н з е н т ы :
Профессор кафедры органической и биологической химии
ТГУ им. Г.Р. Державина
А.И. Панасенко

Доцент кафедры ПЗОС, кандидат химических наук
Г.Б. Володина

А132

Абакумова, Н.А.

Органическая химия : учебное пособие / Н.А. Абакумова, Н.Н. Быкова. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. – 100 с. – 100 экз. – ISBN 978-5-8265-0712-4.

Приведен краткий обзор теоретических основ различных типов химических превращений органических веществ, описан механизм наиболее часто встречающихся в производстве реакций. Даны варианты контрольных заданий, содержащие вопросы, соответствующие программе курса «Органическая химия», в том числе расчетные задачи и схемы превращений.

Предназначено для студентов заочного отделения специальностей 240401, 261201.

УДК 547(075)
ББК Г2я73

ISBN 978-5-8265-0712-4

© ГОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет (ТГТУ), 2008
Министерство образования и науки Российской Федерации

ГОУ ВПО "Тамбовский государственный технический университет"

Н.А. АБАКУМОВА, Н.Н. БЫКОВА

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Утверждено Ученым советом университета
в качестве учебного пособия
для студентов заочного отделения специальностей 240401, 261201

Тамбов
♦ Издательство ТГТУ ♦
2008

Учебное издание

АБАКУМОВА Нина Алексеевна
БЫКОВА Наталья Николаевна

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Редактор З.Г. Чернова
Инженер по компьютерному макетированию М.А. Филатова

Подписано в печать 20.06.2008.
Формат 60 × 84/16. 5,81 усл. печ. л. Тираж 100 экз. Заказ № 295.

Издательско-полиграфический центр
Тамбовского государственного технического университета,
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14

ВВЕДЕНИЕ

Настоящее учебное пособие по органической химии предназначено для студентов химических специальностей заочной формы обучения. Оно может использоваться студентами очной формы обучения в качестве дополнительной литературы при самостоятельной подготовке к занятиям по органической химии.

В начале пособия приведена программа курса «Органическая химия», которая соответствует государственному стандарту высших учебных заведений. Затем приведены рекомендации по выполнению контрольных работ, которые дадут возможность более рационально подойти к их решению.

Теоретические основы органической химии, изложенные в данном учебном пособии, содержат сведения по самым главным моментам программы: номенклатуре и изомерии органических веществ, основным методам синтеза, широко применяемым в промышленности, а также основные правила органической химии.

С целью более углубленного рассмотрения вопросов химических превращений органических веществ, а также ориентирующего влияния заместителей в бензольном кольце, приведены механизмы соответствующих процессов.

Многочисленные примеры конкретных реакций, имеющих отношение главным образом к технологии органического синтеза, позволят студентам более легко и качественно справиться с решением контрольных заданий.

В учебном пособии представлены варианты контрольных работ, включающие задания по номенклатуре, изомерии органических соединений, по их методам получения, химическим свойствам и практическому применению. Задания в виде схем превращений органических соединений иллюстрируют генетическую связь различных классов веществ.

ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Без достижений науки, в частности химии, невозможен современный научно-технический прогресс. Химия – одна из фундаментальных естественно-научных дисциплин, она изучает материальный мир, законы его развития, химическую форму движения материи. Знание химии необходимо для плодотворной творческой деятельности инженера любой специальности. Необходимо прочно усвоить законы и теоретические основы органической химии, овладеть техникой химических расчетов, выработать навыки самостоятельного выполнения химических экспериментов и обобщения наблюдаемых фактов. Знание органической химии будущему инженеру необходимо для успешного последующего изучения общенаучных и специальных дисциплин, для формирования научно-технического мировоззрения, воспитания бережного отношения к природе.

Основной вид учебных занятий студентов-заочников – самостоятельная работа над учебным материалом. В курсе органической химии она слагается из следующих элементов: изучение дисциплины по учебникам и учебным пособиям, выполнение контрольных заданий, выполнение лабораторного практикума, индивидуальные консультации, посещение лекций; сдача зачета по лабораторному практикуму; сдача экзамена по всему курсу.

Работа с книгой. Изучать курс рекомендуется по темам, предварительно ознакомившись с содержанием каждой из них по программе. При первом чтении старайтесь получить общее представление об излагаемых вопросах. При повторном изучении темы усвойте все теоретические положения, принципы составления уравнений реакций. Вникайте в сущность того или иного вопроса. Изучение любого вопроса на уровне отдельных явлений способствует более глубокому и прочному усвоению материала.

Для лучшего усвоения изучаемого материала, необходимо иметь рабочую тетрадь и заносить в нее формулировки законов и основных понятий органической химии, новые незнакомые термины и названия, формулы и уравнения реакций и т.д. Изучение курса органической химии должно обязательно сопровождаться выполнением упражнений и решением задач, так как это – один из лучших методов прочного усвоения, проверки и закрепления теоретического материала.

Студент должен усвоить: а) современные представления о строении органических соединений и зависимости свойств веществ от их строения; б) типовые механизмы реакций превращений органических соединений; в) основы классификации органических соединений; г) международные правила названий основных классов органиче-

ских веществ; д) правила безопасной работы в химической лаборатории; е) основы синтеза основных классов веществ и возможные способы получения полимеров; ж) генетическую связь между различными классами веществ.

Контрольные задания. В процессе изучения курса органической химии студент должен выполнить два контрольных задания. Решения задач и ответы на теоретические вопросы должны быть коротко, но четко обоснованы, нужно приводить весь ход решения и необходимые математические преобразования.

Контрольная работа должна быть правильно и аккуратно оформлена: для замечаний рецензента надо оставлять широкие поля, писать четко и ясно, номера и условия задач переписывать в том порядке, в каком они указаны в задании. В конце работы следует дать список использованной литературы с указанием года издания. Работы должны быть датированы, подписаны студентом и представлены на рецензирование.

Если контрольное задание не зачтено, его нужно выполнить повторно в соответствии с указаниями рецензента и представить на рецензирование вместе с незачтенным заданием. Исправления следует выполнять в конце тетради, а не в рецензированном тексте. Варианты контрольных заданий приведены на страницах 56 – 96.

Контрольное задание, выполненное не по своему варианту, преподавателем не рецензируется и не засчитывается как сданное. Варианты контрольных заданий студенты получают на установочных занятиях у ведущих преподавателей.

Лабораторные занятия. Для более глубокого изучения органической химии как науки, основанной на эксперименте, студенты выполняют лабораторный практикум. Он развивает навыки научного экспериментирования, исследовательский подход к изучению предмета, логическое мышление. Лабораторный практикум студенты выполняют в период лабораторно-экзаменационной сессии.

Консультации. В случае затруднений при изучении курса следует обращаться за консультацией в университет к преподавателю, читающему лекции и рецензирующему контрольные работы.

Лекции. В помощь студентам читаются лекции по важнейшим разделам курса, на которых излагаются не все вопросы, представленные в программе, а рассматриваются принципиальные понятия и закономерности, составляющие теоретический фундамент курса органической химии. На лекциях даются также методические рекомендации для самостоятельного изучения студентами остальной части курса.

Зачет. Выполнив лабораторные и контрольные работы, защитив их, студенты сдают зачет или экзамен. Для этого надо уметь изложить ход выполнения опытов, объяснить результаты работы и выводы из них, уметь составить уравнения реакций. Студенты, сдающие зачет, предъявляют лабораторный журнал с пометкой преподавателя о выполнении всех работ, предусмотренных планом практикума.

Экзамен. К сдаче экзамена допускаются студенты, которые выполнили контрольные задания и сдали зачет по лабораторному практикуму.

ПРОГРАММА

1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРОЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Предмет органической химии. Применение органических соединений, теория строения органических соединений А.М. Бутлерова. Типы химических связей в органических соединениях, электронные эффекты (мезомерный и индуктивный) и их влияние на реакционную способность веществ. Виды изомерии органических соединений. Гомолитический и гетеролитический разрыв связей. Классификация реагентов и реакций. Примеры реакций различных типов.

Классификация органических соединений, понятие о функциональной группе. Основные классы органических соединений. Номенклатура органических соединений. Генетическая связь между различными классами органических соединений.

2. УГЛЕВОДОРОДЫ

2.1. ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКАНЫ)

Определение, общая формула, гомологический ряд, изомерия, номенклатура. Способы получения алканов. Свойства: горение, реакции радикального замещения (механизм и реакции хлорирования, нитрования, сульфирования). Зависимость свойств от строения. Применение алканов.

2.2. ЭТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКЕНЫ)

Определение, общая формула, изомерия (скелетная, по положению двойной связи, цис- и транс-изомерия, межклассовая), номенклатура.

Строение молекулы этилена: характер связей, особенности π-связи.

Способы получения алкенов: дегидратация спиртов, дегидрогалогенирование галогеналканов, дегидрирование. Правило Зайцева.

Свойства алкенов: зависимость от строения молекул, реакции присоединения, правило Марковникова, механизм электрофильного присоединения, примеры реакций гидрирования, гидрогалогенирования, гидратации, горения, окисления, радикального замещения, полимеризации. Качественные реакции. Применение алкенов.

2.3. ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКАДИЕНЫ)

Определение, общая формула, классификация, номенклатура. Особенности строения диеновых углеводородов с сопряженными связями на примере бутадиена-1,3.

Способы получения (способ Лебедева, дегидратация гликолей и дегидрогалогенирование дигалогенуглеводородов).

Свойства диеновых: реакции электрофильного присоединения водорода, галогенов, галогеноводородов, реакции полимеризации. Понятие о каучуках и резине. Строение каучуков. Применение диеновых.

2.4. АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКИНЫ)

Определение, общая формула, гомологический ряд, изомерия, номенклатура. Строение молекулы ацетилена: тип гибридизации атома углерода, характер связей.

Способы получения алкинов: карбидный способ, дегидрогалогенирование дигалогенуглеводородов, алкилирование ацетилена).

Свойства алкинов: зависимость от строения молекулы; кислотные свойства ацетилена (образование ацетиленидов), реакции присоединения, реакция Кучерова, полимеризации, горения, окисления. Качественные реакции Применение алкинов.

2.5. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)

Признаки ароматичности, классификация, изомерия, номенклатура. Особенности строения молекулы бензола.

Способы получения аренов: переработка природного сырья, дегидрирование алканов и циклоалканов, тримеризация ацетилена, декарбоксилирование солей ароматических кислот, реакция Вюрца-Фиттига.

Свойства: зависимость от строения молекулы, реакции замещения (хлорирование, нитрование, сульфирование, алкилирование, ацилирование), реакции радикального замещения, окисления, присоединения.

Правила ориентации в бензольном ядре. Заместители I и II рода. Совпадающая и несовпадающая ориентации, примеры.

Применение аренов и их производных

3. ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

3.1. СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

Спирты: определение, классификация (по числу гидроксильных групп, природе углеводородного радикала, характеру атома углерода), номенклатура. Предельные одноатомные спирты и многоатомные, непредельные спирты: гомологический ряд, строение молекул, правило Эльтекова, изомерия, способы получения, физические и химические свойства, водородная связь, реакции гидроксильной группы, реакции окисления, дегидратации, дегидрирования, полимеризации непредельных спиртов. Качественные реакции на одноатомные и многоатомные спирты. Применение спиртов.

Фенолы. Определение, классификация, номенклатура, строение молекулы. Свойства фенолов: кислотный характер, реакции электрофильного замещения, взаимодействие с формальдегидом (реакция поликонденсации). Применение.

Фенолформальдегидные смолы.

3.2. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Определение, общая формула, гомологические ряды альдегидов и кетонов, изомерия, номенклатура.

Способы получения (окисление алканов, аренов, спиртов; гидратация алкинов; гидролиз геминальных дигалогенуглеводородов; превращения производных карбоновых кислот, оксосинтез).

Свойства, зависимость от строения молекул; реакции нуклеофильного присоединения, замещения кислорода в карбонильной группе, окисление, восстановление, замещение водорода в α-положении, реакции конденсации. Качественные реакции. Применение. Хиноны.

3.3. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Определение, классификация (по количеству функциональных групп, природе углеводородного радикала). изомерия (структурная, по положению функциональной группы, межклассовая, оптическая). Номенклатура.

Строение функциональной группы и молекул муравьиной, уксусной и бензойной кислот.

Способы получения: гидролиз галогенпроизводных, окисление алканов (аренов), спиртов, карбонильных соединений, оксосинтез, синтез на основе металлорганических соединений.

Свойства: кислотные (взаимодействие с натрием, растворами щелочей, аммиака); замещение гидроксильной группы карбоксила; декарбоксилирование; замещение водорода в α-положении. Применение. Муравьиная кислота и ее особенности. Уксусная кислота. Акриловая, пальмитиновая, стеариновая, салициловая кислоты, аспирин.

Производные карбоновых кислот: ангидриды, галогенангидриды, амиды, нитрилы, сложные эфиры.

4. ГАЛОГЕНУГЛЕВОДОРОДЫ

Определение, классификация (по строению углеводородного радикала, характеру атома углерода, природе и количеству атомов галогена), номенклатура. Способы получения: прямое галогенирование углеводородов, замещение функциональной группы в спиртах и карбонильных соединениях.

Свойства: зависимость от природы галогена и строения углеводородного радикала; реакции нуклеофильного замещения, взаимодействие с металлами, реакции элиминирования. Применение.

5. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА

Нитросоединения. Классификация, номенклатура. Способы получения.

Свойства: зависимость от строения молекулы; реакции по нитрогруппе (восстановление), взаимодействие со щелочами, галогенирование. Применение.

Амины. Классификация (по природе и количеству углеводородных радикалов, аминогрупп, характеру атома углерода), номенклатура. Строение молекулы анилина.

Способы получения. Свойства: реакции с азотистой кислотой (диазотирование), алкилирование, ацилирование, окисление. Анилин. Применение.

Соли диазония и азосоединения.

6. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ

Тиолы. Строение, номенклатура, получение из галогенуглеводородов и спиртов, химические свойства.

Тиофенолы. Особенности строения. Способы получения и химические свойства.

Сульфиды, строение и номенклатура, получение и свойства

Сульфоновые кислоты. Строение и номенклатура, получение и свойства. Применение.

7. ПОЛИМЕРЫ

Природные и синтетические полимеры. Полимеризация. Поликонденсация. Структура и свойства полимеров. Натуральные и синтетические каучуки.

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

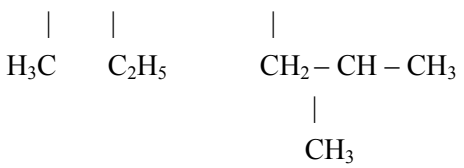
1. НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

При составлении названия по формуле, а также при написании формулы по названию следует придерживаться следующей последовательности:

1. Определить главную функциональную группу и выбрать для нее обозначение в суффиксе.
2. Выбрать и назвать родоначальную структуру (главную цепь, основную циклическую систему). Это можно сделать только после выполнения предыдущего пункта, так как главная функция должна быть составной частью родоначальной структуры (непосредственно примыкать к ее углеродному скелету).
3. Определить степень насыщенности, используя для ее указания суффиксы *ан, ен, ин*, а в циклическом и гетероциклическом рядах в определенных случаях также префиксы *дигидро, тетрогидро* и т.п.
4. Установить характер имеющихся заместителей (боковые цепи, младшие характеристические группы), расположить их обозначения в алфавитном порядке в префиксной части названия.
5. Определить умножающие приставки, имея в виду, что они *не влияют* на алфавитное расположение префиксов.
6. Провести нумерацию родоначальной структуры, придавая главной функции наименьший из возможных номеров. Цифры, обозначающие положение отдельных элементов структуры, поставить *перед* префиксами и *после* суффиксов, к которым они относятся. Такое расположение цифр (локантов) соответствует традициям русской номенклатуры: оно дает наглядные, легко расшифровываемые названия в отличие от английской практики, где цифры часто оторваны в названии от тех структурных элементов, к которым они относятся.
7. Правилам IUPAC отечественная практика не противоречит, поскольку там оговорено, что « исключительно из соображений единообразия настоящие правила написаны в соответствии с принятыми в « Кемикал абстрактс» орфографией, расположением цифровых индексов … Правила не должны рассматриваться как рекомендации комиссии в этих отношениях». Отдельные составные части могут в необходимых случаях получить свою самостоятельную нумерацию.
8. Скомпоновать название, используя необходимые разделительные знаки.

Рассмотрим несколько примеров, которые пояснят предложенную схему. Примеры расположены по возрастающей сложности.

1. $CH_3 - CH - CH - CH_2 - CH - CH_2 - CH_2 - CH_2$.



Функции, обозначаемой суффиксом, нет.

Главная цепь: 8 С – атомов (*окт.*), причем из нескольких возможных цепей такой длины выбрана та, к которой примыкает наибольшее число боковых цепей.

Степень насыщенности: кратных связей нет (*ан*).

Заместители: метил, пропил, этил.

Умножающие приставки: метильных групп две (*ди*).

Нумерация: слева направо, что дает последовательность локантов 2, 3, 5, 7 – меньшую, чем была при нумерации справа (2, 4, 6, 7).

Название в целом: 2,7-диметил-5-пропил-3-этилоктан.

2. $CH_3 - \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH = \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}} - CH_3$.

Функции, обозначаемой суффиксом, нет.

Главная цепь: 6 С – атомов (*гекс*).

Степень насыщенности: двойная связь (*ен*).

Заместители: метил, хлор.

Умножающие приставки: атомов хлора два (*ди*).

Нумерация: справа налево (атомы хлора расположены симметрично относительно концов цепи, двойная связь должна получить меньший номер).

Название в целом: 4-метил-2, 5-дихлоргексен-2.

3.

$$CH_3 - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle F}{\underset{|}{CH}} - \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} = \underset{\displaystyle CH_2 - CH_3}{\underset{|}{C}} - COOH$$

Старшая функция: карбоксил.

Главная цепь: 7 С – атомов (неправильно было бы выбрать более длинную цепь, например из 9 С – атомов, так как она не включала бы ни главную, ни дополнительную функцию).

Степень насыщенности: двойная связь (*ен*).

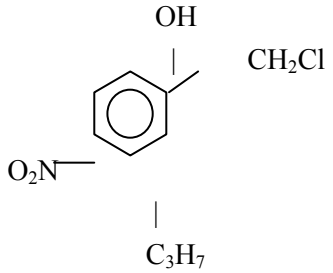
Заместители: гидроксил, метил, фтор, этил.

Умножающие приставки: две этильных группы (*ди*).

Нумерация: справа налево (карбоксил, как старшая функция, получает номер 1).

Название в целом: 7-гидрокси-3-метил-4-фтор-2,6-диэтилгептен- 2-овая кислота.

4. Для циклических, и в частности для ароматических соединений, основой названия может служить либо цикл, либо боковая цепь – в зависимости от того, где расположена старшая функция, например:



Старшая функция: гидроксил.

Родоначальная структура: фенол (это тривиальное название сохранено и в IUPAC).

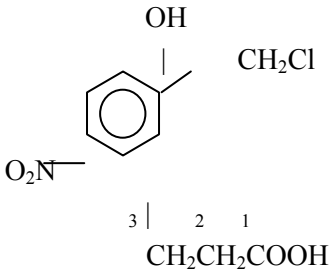
Заместители: хлорметил, пропил, нитрогруппа.

Умножающих приставок нет.

Нумерация: в ядре от ОН – группы по часовой стрелке.

Название: 5-нитро-4-пропил-2-хлорметилфенол.

5.



Старшая функция: карбоксил.

Родоначальная структура: пропановая кислота.

Заместитель: 4′-гидрокси-2′-нитро-5′-хлорметилфенил.

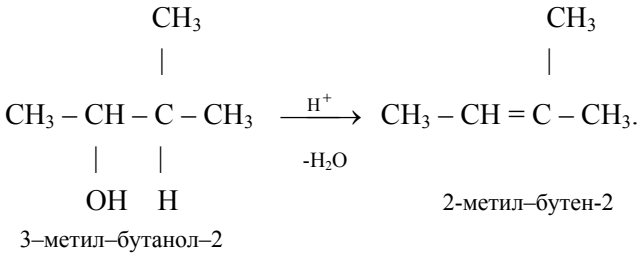
Нумерация: самостоятельная в боковой цепи и в ядре.

Название: 3(4′-гидрокси-2′-нитро-5′-хлорметилфенил)пропановая кислота.

2. ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Правило А.М. Зайцева

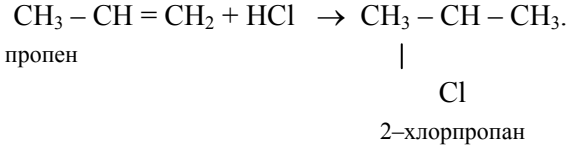
Атом водорода наиболее легко отщепляется от наименее гидрогенизированного атома углерода, т.е. от вторичного или третичного. Например, при дегидратации спиртов:



3–метил–бутанол–2 2-метил–бутен-2

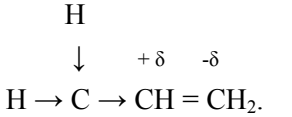
Правило В.В. Марковникова

В реакциях ионного присоединения к несимметричным алкенам (при обычных условиях) водород присоединяется по месту разрыва двойной связи к наиболее гидрогенизированному (связанному с наибольшим числом водородных атомов) атому углерода. Например, присоединение галогенводородов к алкенам:



пропен 2–хлорпропан

С позиции электронной теории правило Марковникова можно объяснить следующим образом. Атомы углерода в Sp^3- и Sp^2-гибридном состоянии имеют различную электроотрицательность. Поэтому под влиянием метильной группы, проявляющей +J-эффект, электронная плотность перераспределяется следующим образом:



↑
H

Сдвиг электронного облака π-связи происходит в сторону крайнего ненасыщенного углеродного атома. При взаимодействии такой молекулы с галогенводородом присоединение идет по схеме

$$CH_3 \rightarrow \overset{+\delta}{CH} = \overset{-\delta}{CH_2} + \overset{+}{H}\overset{-}{Br} \rightarrow CH_3 - CHBr - CH_3.$$

Правило Марковникова можно объяснить и по-другому. В результате двухстадийного электрофильного присоединения в качестве промежуточных продуктов могут образоваться два различных по устойчивости карбкатиона:

$$CH_3 - CH = CH_2 \xrightarrow{+H^+} \begin{cases} \rightarrow CH_3 - {}^{+}CH - CH_3 \ (I) \xrightarrow{+Br^-} CH_3 - CHBr - CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \text{2–бромпропан} \\ \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2^{+} \ (II) \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2 - Br \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \text{1-бромпропан} \end{cases}$$

Их них наиболее устойчив J, так как суммарный положительный индуктивный эффект (+J-эффект) двух метильных групп выше, чем +J-эффект одной этильной группы:

$$CH_3 \rightarrow {}^{+}CH \leftarrow CH_3 \qquad\qquad CH_3 \rightarrow CH_2 \rightarrow CH^{+}_2$$

В более общем виде прпавило Марковникова можно сформулировать следущим образом: в реакциях электрофильного присоединения электрофил присоединяется к более гидрированному атому углерода, а нуклеофил – менее гидрированному.

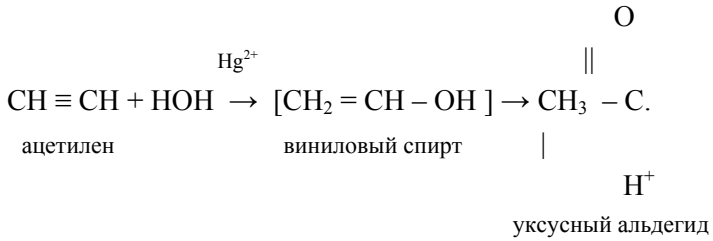
1. Присоединение по правилу Марковникова

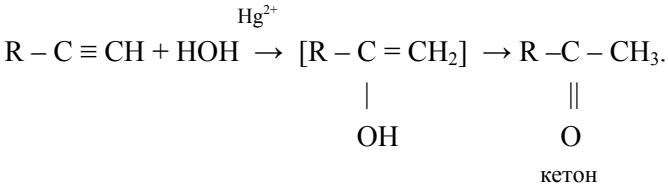
Алкен	Реагент		Продукт реакции
	катионная часть	анионная часть	
$CH_2 = CH - R$	$H - Cl$		$CH_3 - CHCl - R$
	$H - O\,SO_3H$		$CH_3 - \underset{\displaystyle OSO_3H}{\underset{\vert}{CH}} - R$
	$H - OH$		$CH_3 - CH(OH) - R$
	$H - CN$		$CH_3 - CH(CN) - R$
	$H - OC_2H_5$		$CH_3 - \underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{\vert}{CH}} - R$
	$H - O - COCH_3$		$CH_3 - \underset{\displaystyle O-COCH_3}{\underset{\vert}{CH}} - R$
	$Cl - OH$		$CH_2Cl - CH(OH) - R$
	$J - Cl$		$CH_2J - CHCl - R$

Правило А.П. Эльтекова

Спирты, в которых гидроксил находится непосредственно при углеродном атоме с двойной связью, неустой-

чивы и при получении сразу же изомеризуются в более устойчивые альдегиды или кетоны. Например, при гидратации алкинов (реакция М.Г. Кучерова, 1881):



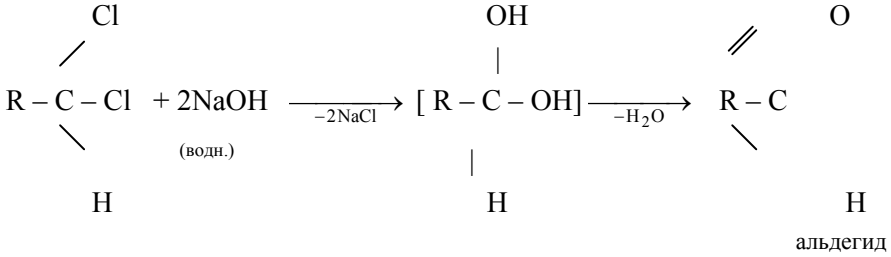


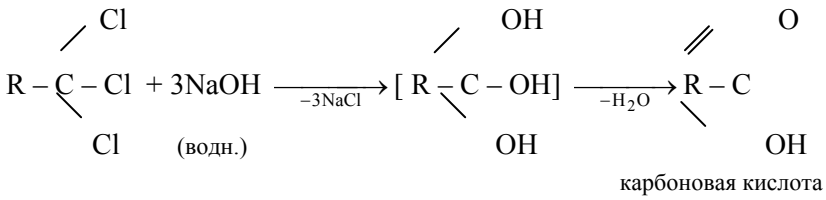
Если же заменить активный гидроксильный водород на алкильный радикал или кислотный остаток (ацил), то образовавшиеся простые или сложные эфиры таких непредельных спиртов довольно устойчивые соединения:

$CH_2 = CH - O - C_2H_5$ — винилэтиловый эфир; $CH_2 = CH - O - CO - CH_3$ — винилацетат.

Правило Эрленмейера

Соединения с двумя гидроксильными группами при одном атоме углерода неустойчивы: с отщеплением воды они образуют альдегиды и кетоны. Если гидроксильных групп три, то они превращаются в карбоновые кислоты. Например, при гидролизе дигалогенпроизводных и тригалогенпроизводных соединений:





Правила ориентации в бензольном кольце

Закономерности, определяющие направление реакций замещения в бензольном кольце, называются правилами ориентации.

1. В незамещенном бензоле реакционная способность всех атомов углерода одинакова. Заместитель может занять место любого атома водорода.
2. В монозамещенных производных бензола место вступления второго заместителя определяется характером первого.

По влиянию на реакционную способность бензольного кольца все заместители делят на две группы.

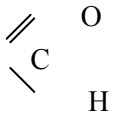
1. Заместители (ориентанты) первого рода:

OH, OR, OCOR, SH, NH_2, NHR, Alk, Hal.

Эти заместители смещают электронную плотность в сторону кольца, т.е. обладают электронодонорными свойствами. Облегчая вхождение электрофильных реагентов в бензольное кольцо, они ориентируют новый заместитель в орто- и пара-положения. Такие заместители называются орто- и пара-ориентантами. Они активируют

бензольное кольцо (за исключением галогенов, у которых – $J > +C$). При действии нуклеофильных реагентов реакция замещения идет с трудом, а реагент становится в мета-положение.

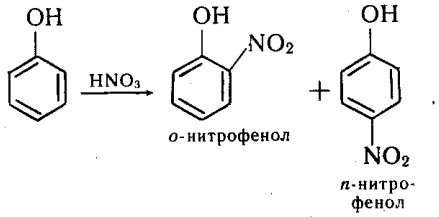
2. Заместители (ориентанты) второго рода:

NO_2, SO_3H, $C \equiv N$,  , COR, COOH, CCl_3.

Эти заместители смещают электронную плотность от бензольного кольца, т.е. обладают электроноакцепторными свойствами. Они дезактивируют бензольное кольцо, затрудняя вхождение электрофильных реагентов и ориентируя вновь входящий заместитель в мета-положение (мета-ориентанты). В то же время заместители второго рода облегчают реакции с нуклеофильными реагентами, способствуя в этом случае орто- и пара-ориентации.

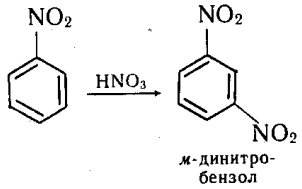
Приведем примеры таких реакций:

1. Заместитель первого рода, реагент – электрофильный:

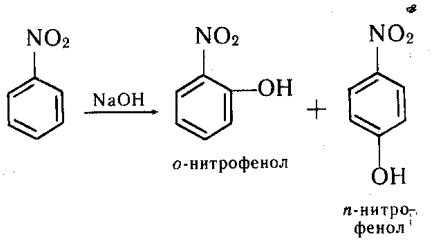


2. Заместитель первого рода, реагент – нуклеофильный. Должен образовываться продукт с *м*-ориентацией второго заместителя. Однако такие реакции протекают с трудом (затрудняющее действие заместителя).

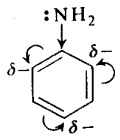
3. Заместитель второго рода, реагент – электрофильный:



4. Заместитель второго рода, реагент – нуклеофильный:

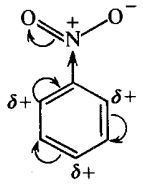


Объяснить различное направляющее действие этих заместителей можно следующим образом. При взаимодействии заместителя с бензольным кольцом проявляются два эффекта: индуктивный (I) и эффект сопряжения (*C*). Например, в молекуле анилина π-электронная плотность под влиянием электронодонорной группы (NH_2 – заместитель I рода) перераспределена следующим образом:



В результате сопряжения неподеленная пара электронов атома азота вступает во взаимодействие с делокализованными π-электронами бензольного кольца и смещается в его сторону. При этом +*J*-эффект также изменяет электронную плотность в кольце в результате поляризации σ-связи N–C. Все это приводит к тому, что преимущественно в *о*- и *п*-положениях бензольного кольца повышается электронная плотность.

При введении в бензольное кольцо заместителей II рода (например, нитрогруппы – NO_2) электронная плотность в системе смещается в обратном направлении – в сторону заместителя. В этом случае два эффекта (*–J* и *–C*) действуют в одном направлении:

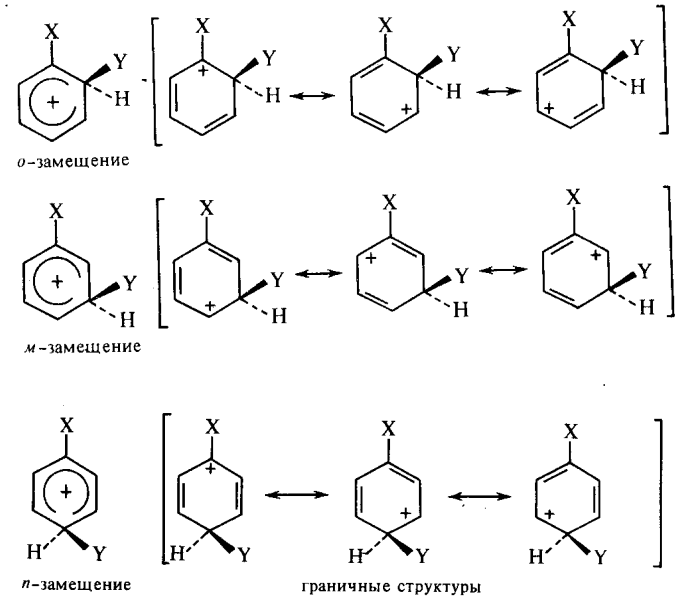


Поэтому электронная плотность в бензольном кольце, наоборот, уменьшается преимущественно в *о*- и *п*-положениях.

Ясно, что электрофильные реагенты будут стремиться атаковать *о*- и *п*-положения в анилине и *м*-положение в нитробензоле.

Направление заместителей при замещении в бензольном кольце (в зависимости от природы заместителя, уже находящегося в цикле) связывают с энергетической устойчивостью образующегося при реакции электрофильного замещения σ-комплекса.

При взаимодействии монозамещенного бензола с электрофильным реагентом возможно образование следующих граничных структур σ-комплекса:



Если заместитель X обладает *+I* или *+ C*-эффектом (заместитель I рода), то ориентация нового заместителя (Y) в *о*- и *п*-положения будет выгодной, так как при этом создаются условия для частичной компенсации положительного заряда комплекса за счет электронного влияния заместителя X (путем сопряжения). Другими словами, σ-комплекс в этом случае будет более стабильным.

Если заместитель Y в σ–комплексе находится в *м*-положении, то заместитель X не участвует в компенсации положительного заряда (сопряжение отсутствует).

В случае заместителя второго рода (*–I* или *– C*-эффекты) наиболее выгодной структурой будет такая, когда заместитель Y расположен в м-положении. Тогда из-за отсутствия сопряжения становится невозможной дополнительная «откачка» электронной плотности в сторону заместителя X, т.е. не происходит увеличения положительного заряда в σ–комплексе.

В тех случаях, когда заместитель проявляет одновременно *–I-* и *+ C*-эффекты (например, галогены), замещение идет преимущественно в *о*- и *п*-положения, так как решающее влияние оказывает *C*-эффект.

Вхождение третьего заместителя определяется силой двух уже имеющихся в бензольном кольце:

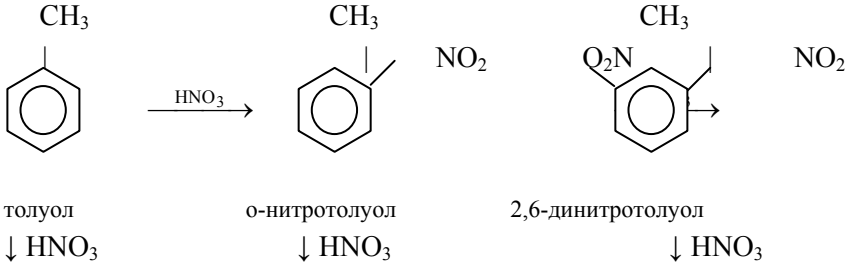
а) ориентанты первого рода сильнее ориентантов второго рода;

б) по силе ориентирующего действия заместители располагаются в ряды Голлемана:

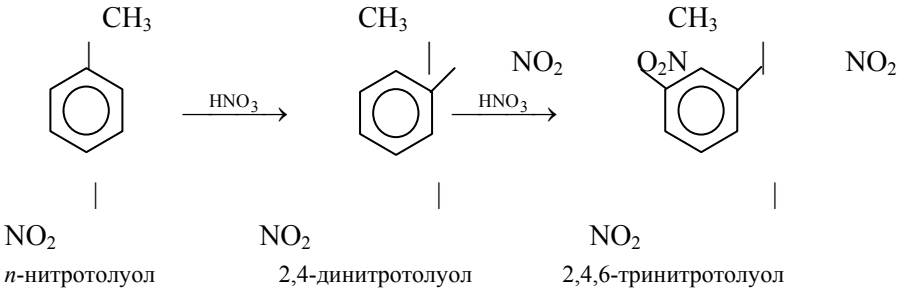
- заместители I рода:
  $NH_2 > OH > OR > NHCOCH_3 > OCOCH_3 > > Br > Cl > F > R$;
- заместители II рода:

$$NO_2 > COOH > SO_3H.$$

Рассмотрим применение правил ориентации на примере нитрования толуола:



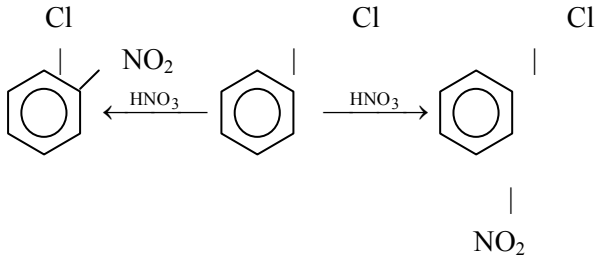
↓ HNO_3 ↓ HNO_3 ↓ HNO_3



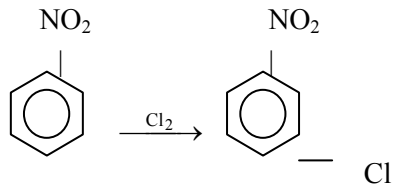
Поскольку метильная группа относится к числу ориентантов первого рода, она направляет вступающую нитрогруппу в *пара* или *орто*-поло-жение. При дальнейшем нитровании *п*-нитротолуола оба уже имеющихся в ядре заместителя *согласованно* направляют вступающую нитрогруппу в *орто-положение* к метильной (оно одновременно оказывается *мета*-положением относительно имеющейся в ядре первой нитрогруппы), образуется 2, 4-динитротолуол. При дальнейшем нитровании *орто*-нитротолуола обе имеющиеся в ядре группы также действуют согласованно – их ориентирующее действие направлено в положения 4 и 6; таким образом образуется снова 2, 4-динитротолуол и наряду с ним 2, 6-динит-ротолуол.

При введении третьей нитрогруппы все имеющиеся заместители снова ориентируют согласованно, и в конечном итоге образуется 2, 4, 6-тринитротолуол. Это соединение является одним из наиболее известных взрывчатых веществ (тротил, тол). Отметим, кстати, что и другие соединения, содержащие в молекуле несколько нитрогрупп, взрывчаты.

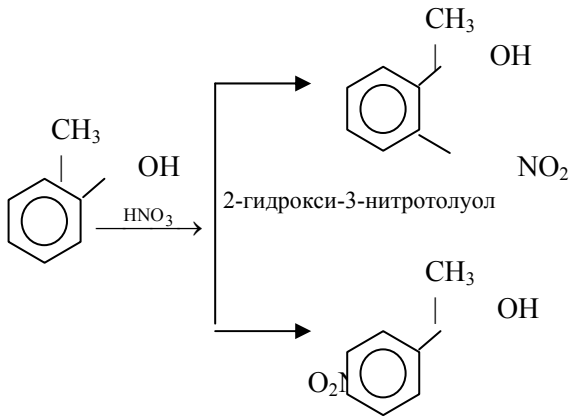
Используя правила ориентации, можно получать необходимые изомеры двух и вообще полизамещенных ароматических соединений. Предположим, например, что нам нужны все три изомерных хлорнитробензола. Взяв в качестве исходного вещества хлорбензол и подвергнув его нитрованию, получим *орто*- и *пара*-изомеры:



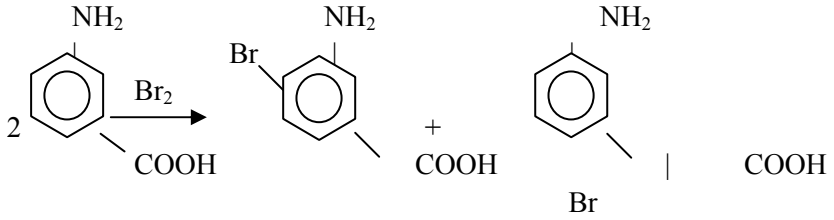
Мета – нитрохлорбензол этим путем получить нельзя. Для его получения надо воспользоваться реакцией хлорирования нитробензола:



Следует иметь ввиду, что правила ориентации определяют лишь главное направление реакции; обычно образуется также немного не предусмотренного правилами изомера. При введении третьего заместителя в двухзамещенный бензол имеющиеся в ядре заместители могут действовать не только согласованно, но также и *несогласованно.* В этих случаях надо учитывать относительную ориентирующую силу заместителей (выше ориентанты первого и второго рода перечислялись в порядке падающей силы ориентирующего действия). Так, например, при нитрировании *о* – крезола, имеющего два заместителя первого рода, преобладает ориентирующее действие гидроксильной группы:



В соединениях, имеющих одновременно ориентанты первого и второго рода, при несогласованной ориентации решающее влияние оказывают первые, например:



При несогласованной ориентации обычно образуются смеси многих изомеров.

3. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

3.1. ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

Галогенированием называется процесс введения в молекулу органического соединения атомов галогена с образованием связи углерод-галоген. Галогенированию подвергаются как углеводороды, так и различные их производные.

Методы введения галогена в органические соединения могут быть разделены на две группы:

1) прямое галогенирование – замещение водорода галогеном, присоединение галоген водородов и галогенов к кратным связям;

2) непрямое галогенирование – замещение на галоген гидроксильной группы, кислорода в карбонильных соединениях и диазогруппы в ароматических соединениях.

3.1.1. Прямое галогенирование

1. ***Замещение***

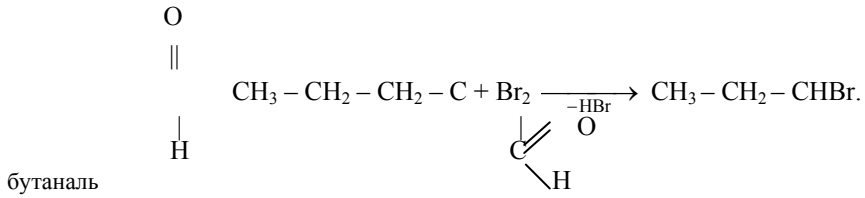
Замещение водорода на галоген характерно для алканов:

$$R - H + Hal_2 \rightarrow R - Hal + H\,Hal.$$

Наиболее широко применяемая реакция – хлорирование элементарным хлором. Реакция ускоряется действием света, нагреванием, введением веществ, способных давать свободные радикалы, так как реакция носит характер радикального замещения.

При хлорировании гомологов метана легче всего замещение водорода происходит при третичном углеродном атоме, труднее при вторичном и всего труднее при первичном. Бромирование протекает значительно медленнее, чем хлорирование. Йод с предельными углеводородами не реагирует.

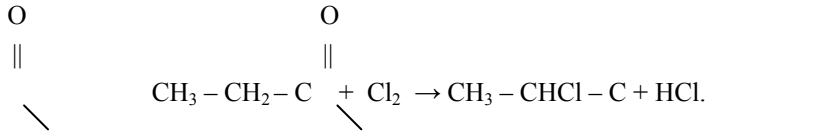
Наличие карбонильной группы облегчает замещение водорода на бром и хлор, поэтому альдегиды и кетоны галогенируются очень легко. Галоген замещает водород у углеродного атома, находящегося в α-положении по отношению к карбонильной группе:



бутаналь

2-бромбутаналь

Медленно идет замещение водорода в α-положении по отношению к карбоксильной группе. Во многих случаях требуется применять катализаторы (фосфор или серу).



пропановая кислота 2-хлорпропановая кислота

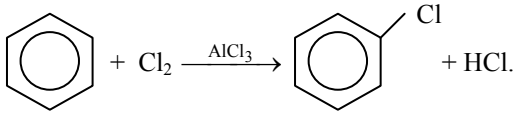
В алкенах при высокой температуре происходит замещение водорода атомом галогена с сохранением двойной связи. Реакция протекает по радикальному механизму:

$$CH_2 = CH - CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{400...500\ ^oC} CH_2 = CH - CH_2Cl + HCl.$$

пропен 3–хлорпропен-1

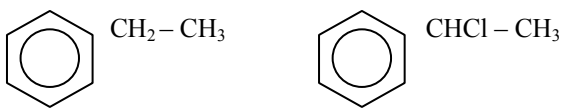
В промышленном масштабе широко проводится хлорирование бензола и толуола. В настоящее время замещение хлора в ароматических хлоропроизводных является одним из основных методов введения заместителей в ароматическое кольцо.

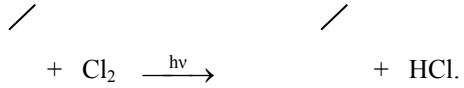
Хлорирование и бромирование ведут в присутствии катализаторов – треххлористого железа, треххлористого алюминия и др.:



бензол хлорбензол

При хлорировании ароматических углеводородов, имеющих боковые цепи, на свету или при нагревании происходит замещение водорода у α–углеродного атома.





этилбензол 1-хлор-1-фенилэтан

2. *Присоединение*

Галогенводороды легко присоединяются к двойным связям по правилу Марковникова. Легче всего присоединяется йодистый водород, труднее всего - хлористый водород. Для ускорения реакции с HCl применяют нагревание и катализаторы – соли железа, кобальта, никеля или алюминия.

$$CH_2 = CH_2 + HCl \rightarrow CH_3 - CH_2Cl.$$

этилен хлорэтан

К соединениям с тройной связью галогеноводороды присоединяются также по правилу Марковникова:

$$\overset{3}{CH_3} - \overset{2}{C} \equiv \overset{1}{CH} + HCl \rightarrow CH_3 - CCl = CH_2;$$

пропин 2-хлор-пропен-1

$$CH_3 - C \equiv CH + 2HCl \rightarrow CH_3 - CCl_2 - CH_3$$

2, 2-дихлорпропан

Присоединение галогеноводородов к сопряженным диеновым соединениям идет в двух направлениях:

$CH_2 = CH - CH = CH_2 + HBr$ — (1,3-бутадиен)

- $CH_3 - CH = CH - CH_2Br$; 1,4-присоединение
- $CH_3 - CHBr - CH = CH_2$. 1,2-присоединение

Присоединение галогенов по кратным связям происходит без катализаторов:

$$CH_3 - CH = CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_3 - CHBr - CH_2Br;$$

пропен 1,2-дибромпропан

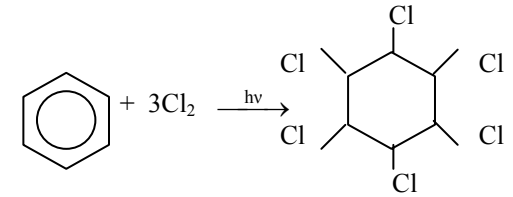
$$CH_3 - C \equiv CH + Br_2 \rightarrow CH_3 - CBr = CHBr;$$

пропин 1,2-дибромпропен-1

$CH_2 = CH - CH = CH_2 + Br_2$ — (дивинил)

- $CH_2Br - CHBr - CH = CH_2$; 1,2-присоединение
- $CH_2Br - CH = CH - CH_2Br$. 1,4-присоединение

При интенсивном освещении бензол присоединяет хлор и бром, образуя гексахлор или гексабромциклогексан:



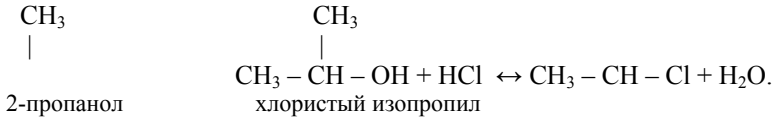
бензол гексахлорциклогексан

3.1.2. Непрямое галогенирование

Замещение на галоген гидроксильной группы достигается действием галогенводородных кислот, галогенидов фосфора,

хлористого и бромистого тионила, т.е. таких соединений, которые, кроме галогена, содержат атомы или группы атомов, способные связать гидроксильную группу.

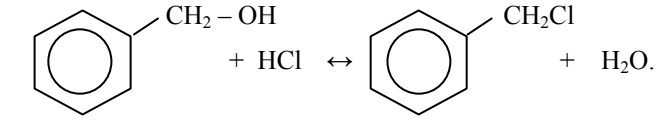
Взаимодействие спиртов с галогеноводородами обратимо, поэтому используют концентрированные кислоты либо сухие галогенводороды:



2-пропанол — хлористый изопропил

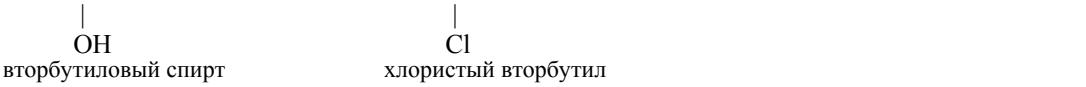
В зависимости от строения спирта и природы галогена скорость реакции бывает различной. Замещение гидроксила легче всего происходит в третичных спиртах, потом во вторичных и труднее всего – в первичных. Реакцию с первичными спиртами проводят в присутствии водоотнимающих веществ (безводный хлористый цинк, безводный сульфат натрия и др).

Взаимодействие ароматических спиртов с галогенводородами протекает легче, чем с алифатическими спиртами:



бензиловый спирт — хлористый бензил

Значительно легче и необратимо протекают реакции с соединениями фосфора и серы:



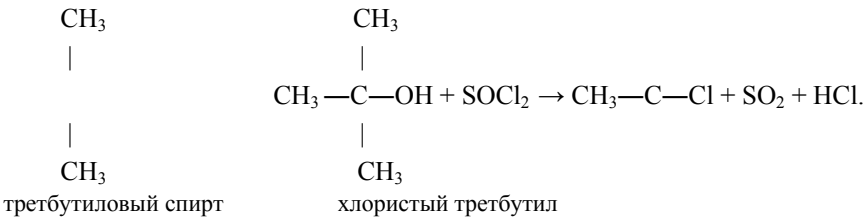
втормутиловый спирт — хлористый вторбутил

Для получения из спиртов йодистых и бромистых галогеналкилов применяются соответствующий галоген и фосфор:

$$2P + 3J_2 \rightarrow 2PJ_3;$$

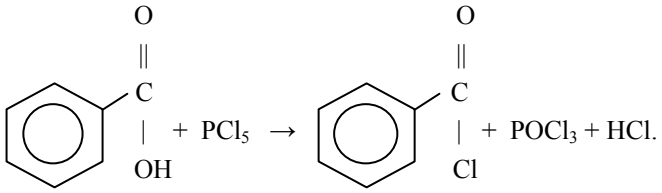
$$3ROH + PJ_3 \rightarrow 3RJ + H_3PO_3.$$

Довольно часто для получения галогеналкилов применяют бромистый и хлористый тионилы ($SOCl_2$, $SOBr_2$):



третбутиловый спирт — хлористый третбутил

При замещении гидроксила карбоксильной группы на галоген образуются галогенангидриды карбоновых кислот. Наиболее часто применяются хлорангидриды:



бензойная кислота — бензоилхлорид

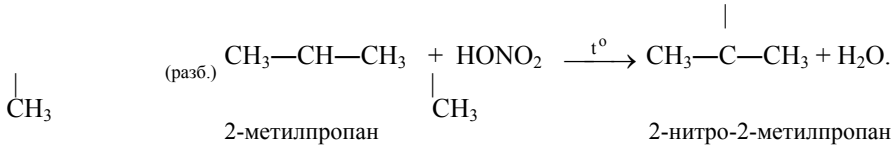
3.2. НИТРОВАНИЕ

Нитрованием называется введение нитрогруппы $-NO_2$ в органические соединения, сопровождающееся возникновением связи C – N.

Введение нитрогруппы осуществляется замещением водорода нитрогруппой, либо присоединением нитрогрупп по кратным углерод – углеродным связям, либо замещением на нитрогруппу какого-либо атома или функциональной группировки (галогена, сульфогруппы).

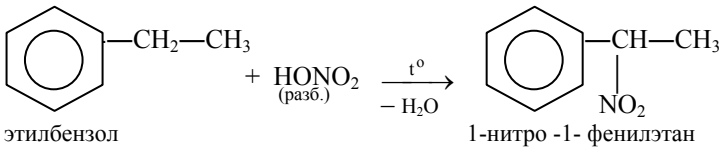
Прямое замещение водорода нитрогруппой производится с помощью нитрующих агентов. В качестве нитрующих агентов применяются азотная кислота различной концентрации, нитрующая смесь (смесь концентрированных азотной и серной кислот), окислы азота.

Жидкофазное нитрование алканов, циклоалканов и жирноароматических углеводородов и их производных проводят разбавленной азотной кислотой (12…20 %) при повышенной температуре (100…150 °С) и небольшом давлении. Легче всего происходит замещение водорода у третичного атома углерода:

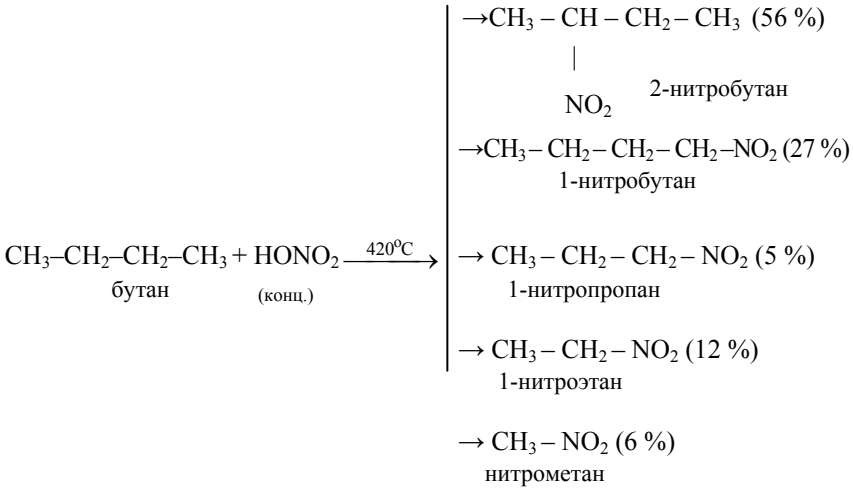


Реакция была открыта и изучена М.И. Коноваловым (1888 – 1894).

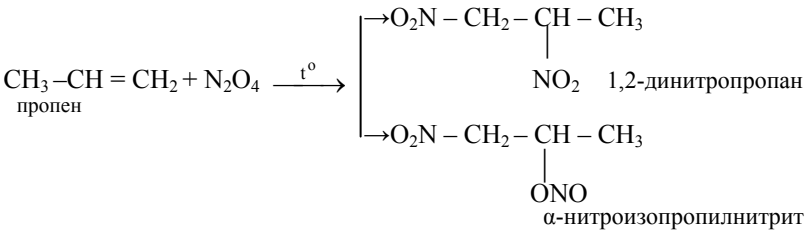
Жирноароматические углеводороды нитруются в α-положение боковой цепи:



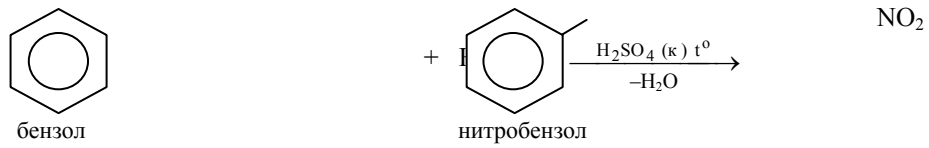
Дальнейшим развитием реакции М.И. Коновалова явилось парофазное нитрование, при котором используются наряду с концентрированной азотной кислотой и окислы азота (NO_2, N_2O_4). Парофазное нитрование проводят при большом избытке углеводорода, нормальном давлении и температуре 400…500 °С. Это наиболее важный технический метод получения низших нитроалканов и нитроциклоалканов. В этом процессе, наряду с нитрованием, происходит окисление углеводородов, в результате которого образуются спирты, альдегиды, кетоны, кислоты и двуокись углерода. Так, например при нитровании *н*-бутана получается смесь следующего состава:



Алкены и алкины также нитруются по радикальному механизму, например:



Нитрование ароматических соединений проводят нитрующей смесью. Это типичная реакция электрофильного замещения в кольце носит необратимый характер

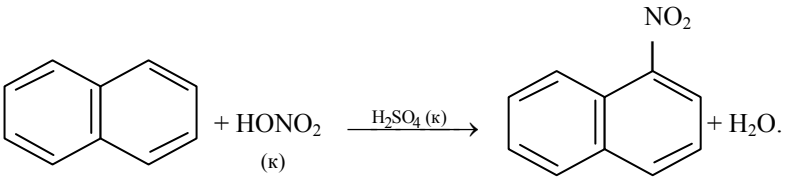


Выделяющаяся вода разбавляет нитрующую смесь, что способствует течению побочных процессов окисления, сопровождающихся образованием окислов азота.

При нитровании ароматических нитросоединений вступление нитрогруппы в ароматическое кольцо происходит в соот-

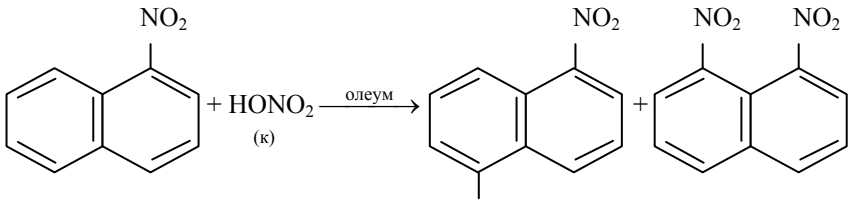
ветствии с правилами ориентации в бензольном кольце.

Нафталин нитруется в более мягких условиях, чем бензол, с образованием главным образом α-нитронафталина:



нафталин α-нитронафталин

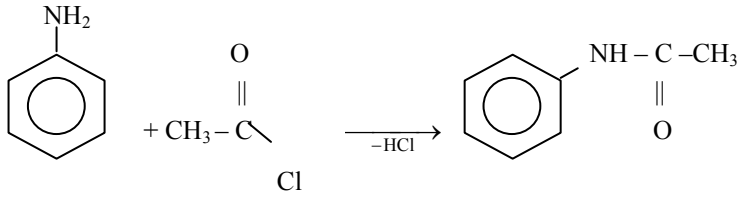
Введение второй группы в нафталин требует более жестких условий – нитрующая смесь составляется из концентрированной азотной кислоты и олеума.



1-нитронафталин 1,5-динитронафталин 1,8-динитронафталин

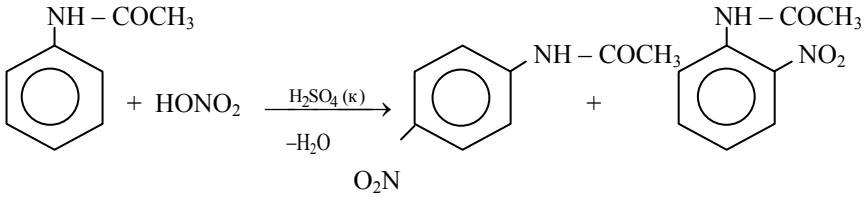
При нитровании аминов нитрующей смесью, не содержащей окислов азота (во избежание окисления и диазотирования), образуются *м*-нитро-амины. Происходит это потому, что амины с сильными кислотами образуют соли, аммонийные группы которых ориентируют нитрогруппу в *м*-положение.

Для получения *о*- и *п*-нитроаминов необходимо предварительно «защитить» аминогруппу путем ацилирования с помощью кислот, ангидридов и галогенангидридов кислот:



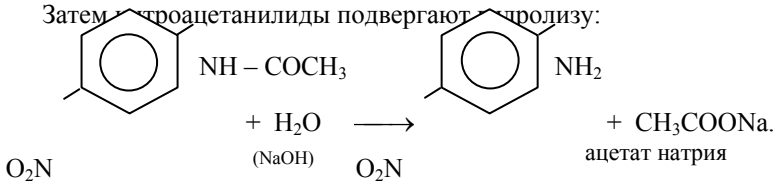
анилин хлорангидрид уксусной кислоты ацетанилид

Ацилированные амины легко взаимодействуют с нитрующей смесью при низкой температуре (3…5 °С):



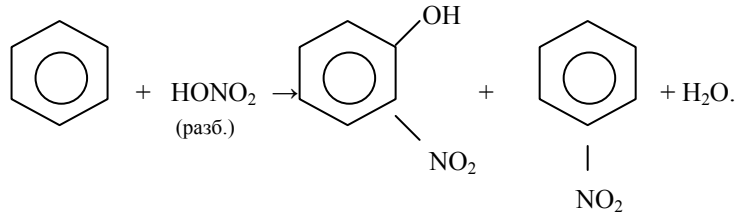
(92 %) *п*-нитроацетанилид *о*-(8 %)

Затем нитроацетанилиды подвергают гидролизу:



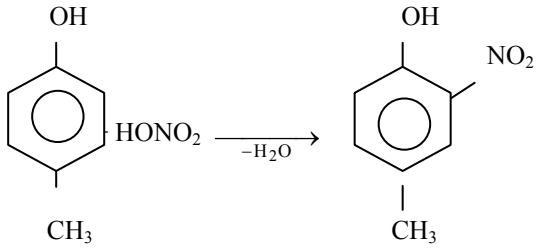
п-нитроанилин

Для нитрования фенола, ализарина и некоторых других ароматических соединений используют разбавленную азотную кислоту на холоде:



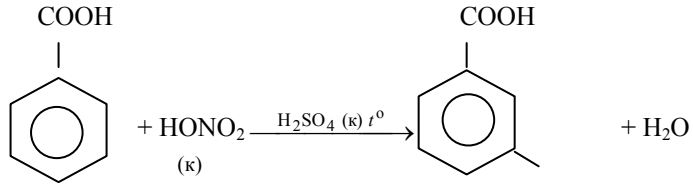
фенол *о*-нитрофенол *п*-нитрофенол

Гомологи фенола нитруются в растворителях. Так, например, *п*-крезол нитрируется разбавленной азотной кислотой в бензоле:



п-крезол 2-нитро-4-метилфенол

Нитрование карбонильных и карбоксильных производных проводят нитрующей смесью:



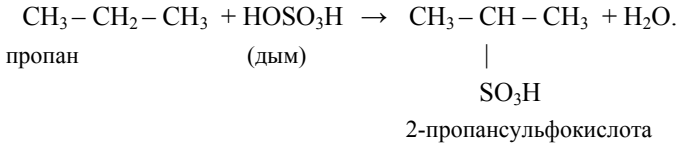
бензойная кислота *м*-нитробензойная кислота

3.3. СУЛЬФИРОВАНИЕ

Сульфированием называется реакция замещения водорода сульфогруппой $-SO_3H$ с образованием сульфокислоты.

В качестве сульфирующих агентов используются концентрированная серная кислота, олеум.

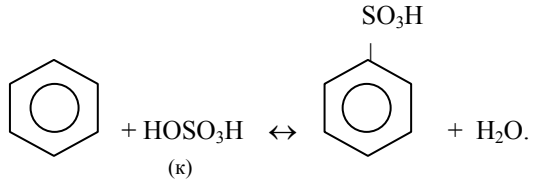
На холоде концентрированная серная кислота с алканами не реагирует, а при нагревании окисляет их. При слабом нагревании дымящая серная кислота сульфирует алканы:



пропан (дым) 2-пропансульфокислота

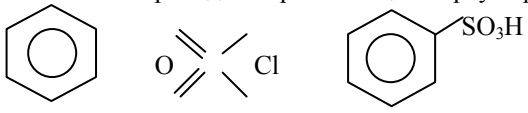
Алкансульфокислоты с цепью из 14…20 атомов углерода нашли применение для получения синтетических моющих средств.

Особенно большое значение имеет реакция сульфирования соединений ароматического ряда. В этом случае реакция носит обратимый характер, является примером типичной реакции электрофильного замещения и протекает по уравнению:



бензол бензолсульфоновая кислота

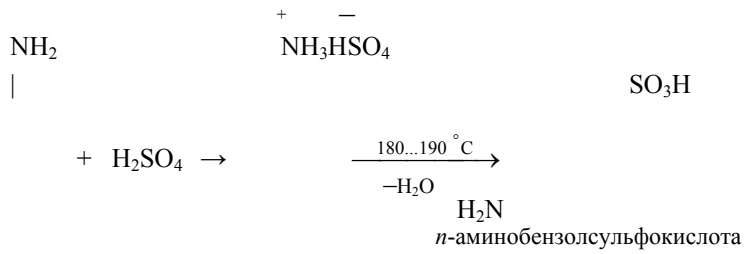
Сульфирование можно проводить при помощи хлорсульфоновой кислоты:



В случае избытка хлорсульфоновой кислоты основным продуктом реакции является хлорангидрид сульфокислоты:

бензолсульфохлорид

Сульфированием можно получить сульфаниловую кислоту:



n-аминобензолсульфокислота

3.4. ОКИСЛЕНИЕ

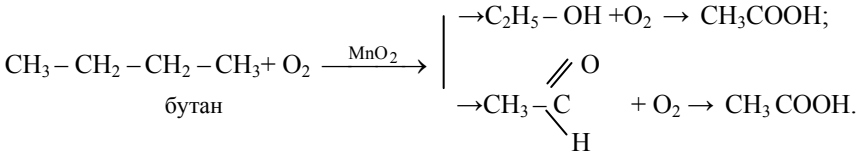
Реакции окисления широко используются в органической химии как для получения различных кислородсодержащих соединений, так и для определения строения органических веществ. Окисление органических соединений можно проводить кислородом воздуха и различными окислителями.

3.4.1. Окисление кислородом воздуха

Кислород воздуха является наиболее доступным и дешевым окислителем.

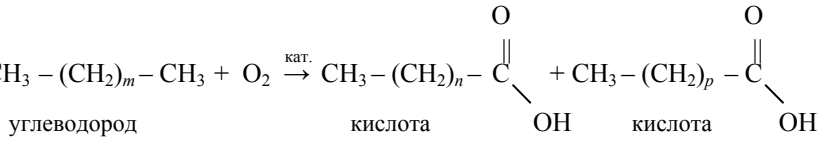
Алканы очень устойчивы к действию таких сильных окислителей, как $KMnO_4$ и хромовая смесь. Окисление их проводят кислородом воздуха при повышенной температуре. Низшие парафины окисляются в газовой фазе (350…400 °С), образуя смесь низших спиртов, альдегидов, кетонов и кислот. За последнее время все большее значение приобретает окисление органических соединений кислородом воздуха в присутствии катализаторов (оксиды или соли металлов с переменной валентностью: Pb, Mn, Cu и др.).

Например, уксусную кислоту в промышленности получают окислением бутана:



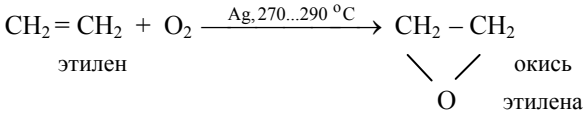
При окислении высших алканов в присутствии MnO_2 при 100…160 °С образуется сложная смесь, в которой преобладают высшие жирные кислоты.

Так, например, окисление смеси высших углеводородов нефти можно представить схемой:



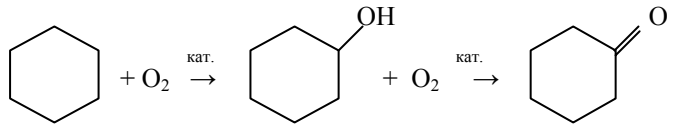
Окисление сопровождается разрывом углеродных цепей, образующиеся кислоты содержат меньшее число углеродных атомов, чем исходные углеводороды.

Каталитическое окисление непредельных углеводородов применяется для получения α-окисей:



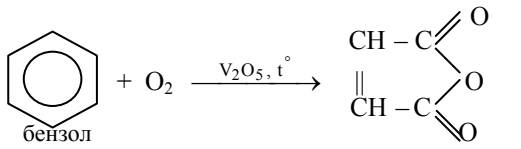
Направление реакций зависит от природы катализатора:

Циклоалканы окисляются воздухом в жидкой фазе (140…150 °С) в присутствии солей кобальта или марганца:



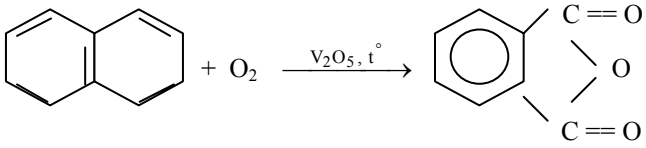
циклогексан циклогексанол циклогексанон

Ароматические углеводороды очень стойки по отношению к различным окислителям. но кислород воздуха в присутствии V_2O_5 окисляет бензол в малеиновый ангидрид с хорошим выходом:



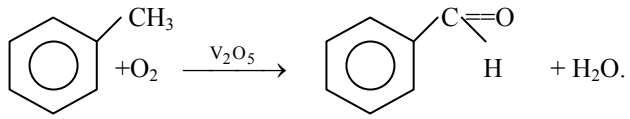
бензол малеиновый ангидрид

Нафталин окисляется во фталевый ангидрид:



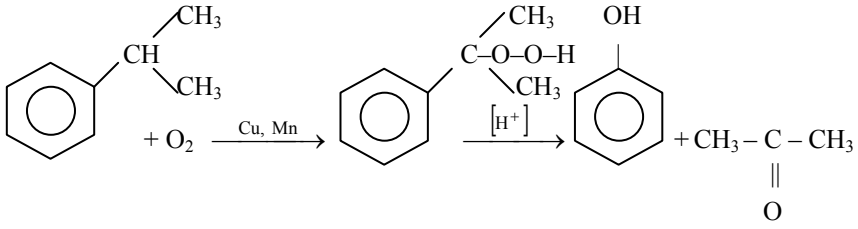
нафталин фталевый ангидрид

Большое практическое значение имеет каталитическое окисление ароматических углеводородов с боковой цепью. При пропускании паров толуола и других гомологов бензола в смеси с кислородом над V_2O_5 при 400…500 ºС образуются соответствующие альдегиды:



толуол бензальдегид

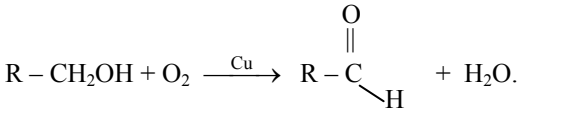
В настоящее время для получения фенола используется жидкофазное окисление кумола кислородом воздуха в присутствии медных или марганцевых катализаторов. Образующуюся гидроперекись кумола разлагают серной кислотой на фенол и ацетон:



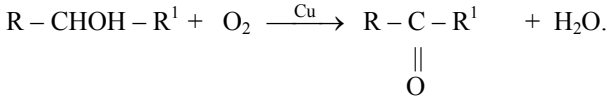
изопропилбензол (кумол) фенол ацетон

При пропускании паров спирта в смеси с воздухом над металлическим катализатором (Cu, Zn) при высокой температу-

ре (450…600 °С) происходит образование альдегидов и кетонов:

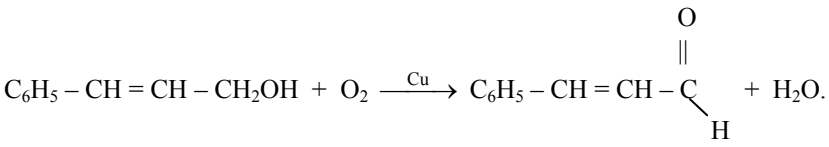


спирт альдегид



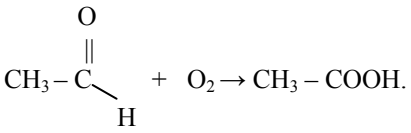
кетон

При этом двойная связь может не затрагиваться:



3-фенилпропенол-1 3-фенилпропеналь
(коричный альдегид)

Многие жирные и ароматические альдегиды окисляются при стоянии на воздухе:



уксусный альдегид уксусная кислота

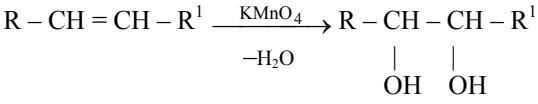
Этот метод применяется в технике для окисления уксусного альдегида в уксусную кислоту.

3.4.2. Применение окислителей

Существует большой выбор соединений, применяемых в качестве окислителей: перманганат калия, хромовый ангидрид и хромовая смесь, азотная кислота, двуокись свинца и двуокись селена, перекись водорода и многие другие. Направление и интенсивность действия окислителя на органические соединения зависят от характера окисляемого вещества, природы окислителя, температуры, pH среды и т.д.

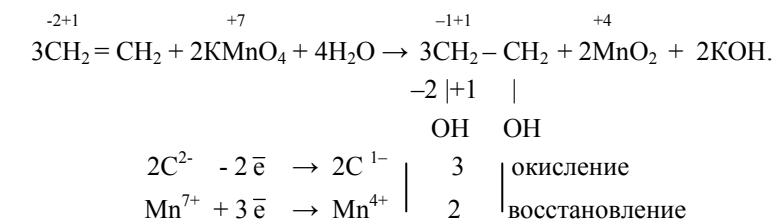
Наиболее часто применяемым окислителем органических соединений является перманганат калия различной концентрации в нейтральной, кислой или щелочной среде.

При действии марганцевокислого калия в нейтральном или щелочном разбавленном водном растворе на этиленовые углеводороды получаются гликоли (двухатомные спирты):

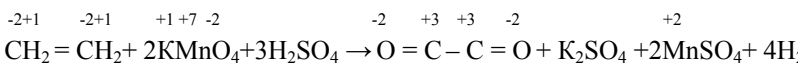


Фиолетовый раствор меняет окраску, выделяется коричневый осадок (MnO_2). Эта реакция была открыта Е.Е. Вагнером (1888) и является качественной на кратные связи.

В частности, для этилена уравнение реакции имеет вид

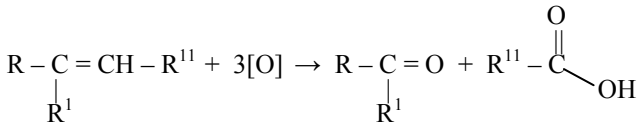


В кислой среде происходит полное обесцвечивание раствора, так как окисление протекает более глубоко:



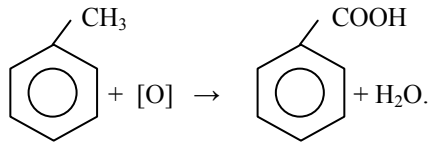
$$2C^{2-} - 10\,\bar{e} \rightarrow 2C^{3+} \quad | \; 1 \; | \quad \text{окисление}$$
$$Mn^{7+} + 5\,\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} \quad | \; 2 \; | \quad \text{восстановление}$$

В зависимости от строения непредельного соединения в этих условиях могут образовываться не только кислоты, но и кетон и кислота:



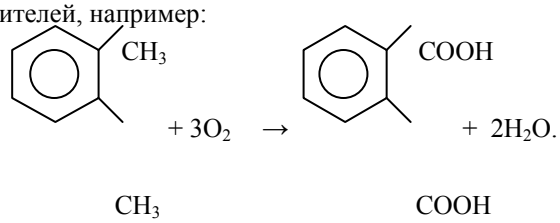
Этот способ дает возможность получать гликоли, кетоны, кислоты, а также устанавливать их строение.

Марганцевокислый калий применяют для окисления боковых цепей в ароматических углеводородах до карбоксильной группы. Это один из наиболее часто применяемых способов получения ароматических кислот:



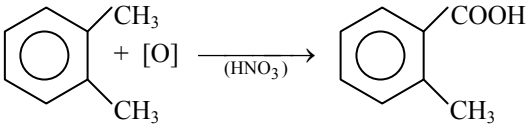
толуол бензойная кислота

Двухосновные ароматические кислоты получают окислением гомологов бензола с соответствующим положением и с числом заместителей, например:

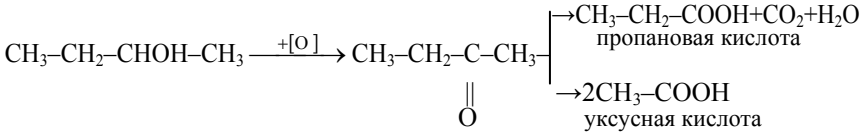


o-ксилол *o*-фталевая кислота

При наличии нескольких боковых цепей разбавленная азотная кислота окисляет только одну алкильную группу, например, из *o*-ксилола получают *o*-толуиловую кислоту:

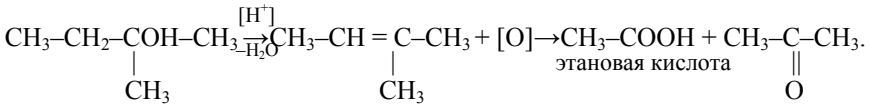


Перманганат калия окисляет до кислот первичные спирты, а также кетоны, образующиеся из вторичных спиртов:



2-бутанол 2-бутанон

Третичные спирты в кислой среде подвергаются дегидратации и образующийся при этом этиленовый углеводород окисляется:



2-метил-2-бутанол 2-метил-2-бутен пропанон

3.5. ВОССТАНОВЛЕНИЕ

В зависимости от характера функциональных групп, подвергаемых восстановлению, применяются различные восстановители.

Для восстановления сопряженных двойных связей (водород присоединяется по концам системы) и карбонильных групп применяют амальгаму натрия. Она восстанавливает альдегиды и кетоны до спиртов:

$$\underset{\text{ацетон}}{CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3} + 2[H] \xrightarrow{Na/Hg} \underset{\text{изопропиловый спирт}}{CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{CH}-CH_3}.$$

Для восстановления альдегидов и кетонов в углеводороды применяют амальгаму цинка в присутствии соляной кислоты:

$$\underset{\text{ацетофенон}}{C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3} + 4[H] \xrightarrow{ZnHg(HCl)} \underset{\text{этилбензол}}{C_6H_5-CH_2-CH_3} + H_2O.$$

Литийалюминийгидрид восстанавливает альдегиды, кетоны и кислоты в спирты:

$$R-COOH + 4[H] \rightarrow R-CH_2-OH + H_2O.$$

В этих условиях нитрилы превращаются в первичные амины, галоген-производные – в соответствующие углеводороды:

$$\underset{\text{этаннитрил}}{CH_3-C\equiv N} + 4[H] \rightarrow \underset{\text{этиламин}}{CH_3-CH_2-NH_2}.$$

Восстановление нитросоединений протекает по-разному в зависимости от характера среды.

Восстановление нитросоединений в кислой среде протекает по следующей схеме:

$$\underset{\text{нитробензол}}{C_6H_5-NO_2} \rightarrow \underset{\text{нитрозобензол}}{C_6H_5-NO} \rightarrow \underset{\text{фенилгидроксиламин}}{C_6H_5-NHOH} \rightarrow \underset{\text{анилин}}{C_6H_5-NH_2}.$$

В качестве восстановителей можно использовать олово или хлорид олова (II).

В нейтральной среде используют цинковую пыль в водном растворе хлорида аммония. Из нитробензола получают фенилгидроксиламин:

$$C_6H_5-NO_2 + 4[H] \rightarrow C_6H_5-NH-OH + H_2O.$$

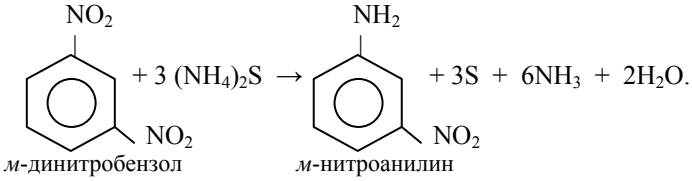
Восстановление в щелочной среде протекает по схеме:

$$\underset{\text{нитробензол}}{2C_6H_5-NO_2} \rightarrow \underset{\substack{\downarrow \\ O \\ \text{азоксибензол}}}{C_6H_5-N=N-C_6H_5} \rightarrow \underset{\text{азобензол}}{C_6H_5-N=N-C_6H_5} \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\text{гидразобензол}}{C_6H_5-NH-NH-C_6H_5} \rightarrow \underset{\text{анилин}}{2C_6H_5-NH_2}.$$

Используют цинк в присутствии щелочей, что дает возможность получить все промежуточные продукты восстановления. Метод применяется в лаборатории и в промышленности.

Более мягким восстановителем – сульфидом натрия и аммония – мож-но восстановить только одну из имеющихся в соединении нитрогрупп:



м-динитробензол *м*-нитроанилин

Алканы можно получить восстановлением галогенопроизводных каталитически возбужденным водородом:

$$\underset{\text{хлористый этил}}{CH_3-CH_2-Cl} + H_2 \xrightarrow{Pd} \underset{\text{этан}}{C_2H_6} + HCl.$$

Присоединение водорода в присутствии катализаторов называется гидрированием. В качестве катализаторов гидрирования применяют никель, платиновую и палладиевую чернь.

Из непредельных углеводородов каталитическим гидрированием получают алканы с тем же числом атомов углерода:

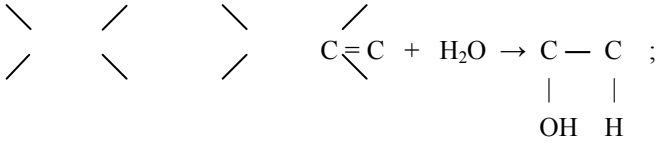
$$R - CH = CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni} R - CH_2 - CH_3.$$

$$\underset{\text{ацетилен}}{CH \equiv CH} + H_2 \xrightarrow{Pd} \underset{\text{этилен}}{CH_2 = CH_2} + H_2 \xrightarrow{Pd} \underset{\text{этан}}{C_2H_6}.$$

3.6. ГИДРАТАЦИЯ

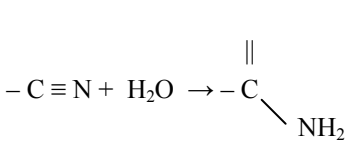
Гидратация – это присоединение воды к органическим соединениям по кратным связям.

Примером гидратации являются следующие процессы:



$$C = C + H_2O \rightarrow \underset{\underset{OH}{|}}{\overset{}{C}} - \underset{\underset{H}{|}}{\overset{}{C}};$$

$$CH_2 = C = O + H_2O \rightarrow CH_3 - COOH;$$



$$-C \equiv N + H_2O \rightarrow -\overset{\overset{O}{\|}}{C}(NH_2)$$

Реакции протекают в кислой среде по электрофильному механизму. Гидратация нитрилов может протекать и в присутствии щелочей (нуклеофильный механизм).

При гидратации ацетиленовых соединений концентрация серной кислоты в зависимости от строения углеводорода и температурных условий реакции может быть 15…85 %.

Очень часто гидратацию алкинов проводят в присутствии солей ртути (реакция М.Г. Кучерова). При этом из ацетилена получается уксусный альдегид, а из других ацетиленовых углеводородов – кетоны. Первая реакция используется в промышленном методе синтеза уксусного альдегида из ацетилена. Масштаб этого производства весьма велик, так как ацетальдегид используется для получения уксусной кислоты, этилацетата и ряда других весьма ценных соединений.

3.7. ДЕГИДРАТАЦИЯ

Дегидратация, или отщепление воды от органических соединений, широко используется в синтезе большого числа соединений. В частности, дегидратацией получают олефины, простые эфиры, производные карбоновых кислот.

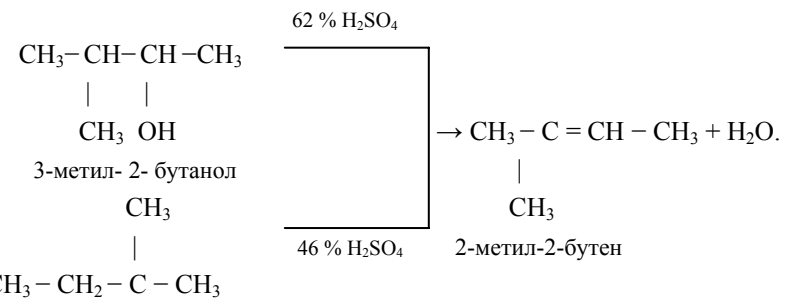
Дегидратация органических веществ большей частью протекает при участии катализаторов. В гомогенной среде дегидратация проводится в присутствии минеральных или органических кислот (серная, фосфорная, щавелевая). Катализаторами гетерогенной дегидратации являются окислы различных металлов (Al_2O_3, ThO_2 и др.).

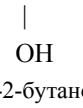
Дегидратация может быть внутримолекулярная и межмолекулярная.

Примером внутримолекулярной дегидратации служит реакция превращения спиртов в алкены, которая проводится 92…96 % серной кислотой при 170 °С:

$$\underset{\text{этиловый спирт}}{CH_3 - CH_2 - OH} \xrightarrow{[H^+],\ t^\circ} \underset{\text{этилен}}{CH_2 = CH_2} + H_2O.$$

Для дегидратации вторичных и третичных спиртов берется менее концентрированная серная кислота при температуре 90…95 °С:

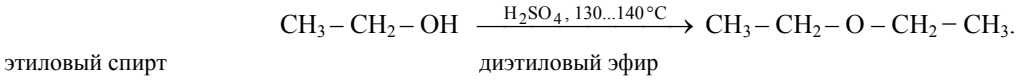




2-метил-2-бутанол

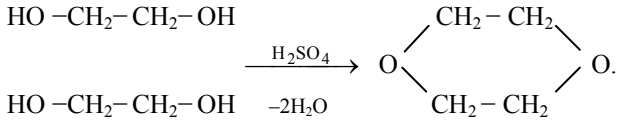
В результате изомеризации могут образовываться и другие алкены, например: 3-метил-1-бутен или 2-метил-1-бутен, а также может происходить полимеризация непредельных углеводородов.

Межмолекулярная дегидратация служит для получения простых эфиров. Дегидратацию в этом случае проводят при более низкой температуре:



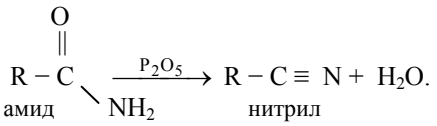
этиловый спирт — диэтиловый эфир

Концентрированная серная кислота используется и для дегидратации α-гликолей. Например, при дегидратации этиленгликоля получается диоксан:



этиленгликоль — диоксан

Одним из методов получения нитрилов является дегидратация амидов, которая проводится с фосфорным ангидридом:



амид — нитрил

Все приведенные реакции дегидратации можно проводить и на гетерогенном катализаторе – Al_2O_3 при более высокой температуре (350…400 °С).

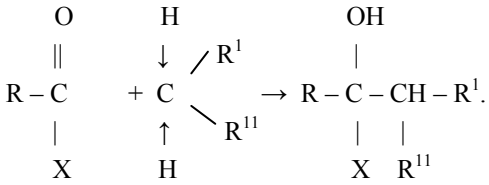
3.8. РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ

Под реакцией конденсации понимают процесс образования новой углерод-углеродной связи, сопровождающийся во многих случаях выделением молекул H_2O, HCl, NH_3 и т.д. Процесс этот может быть как межмолекулярным, так и внутримолекулярным. Реакции конденсации протекают в присутствии основных или кислотных катализаторов.

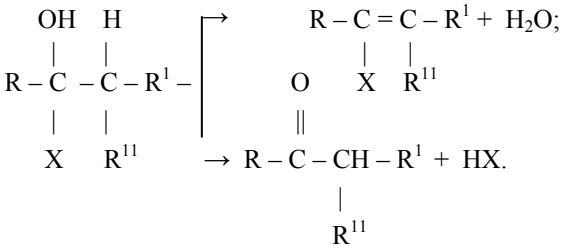
3.8.1. Реакции конденсации, протекающие в присутствии основных катализаторов

Весьма важным видом конденсации является конденсация соединений, содержащих карбонильную группу (альдегиды и кетоны жирного и ароматического ряда, а также сложные эфиры) с соединениями, содержащими подвижные атомы водорода в метильных, метиленовых и метиновых группах.

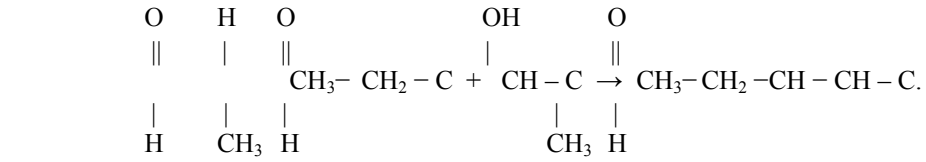
При конденсации этого вида подвижный атом водорода активной метиленовой группы переходит к кислороду карбонилсодержащего компонента и освободившимися валентностями атомы углерода соединяются между собой:



В зависимости от строения продукты конденсации могут отщеплять воду, спирт и другие вещества двояким образом:



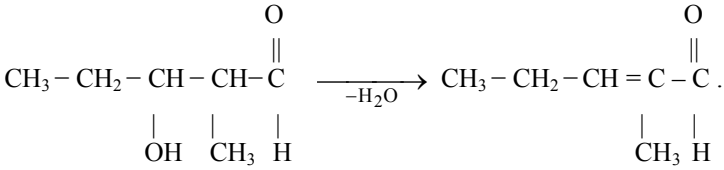
Одним из видов конденсации является конденсация двух одинаковых или разных молекул альдегидов жирного ряда. Так, например, под влиянием разбавленного раствора щелочи пропионовый альдегид претерпевает следующие превращения:



пропаналь 3-гидрокси-2-метилпентаналь

Этот вид конденсации называется альдольной конденсацией.

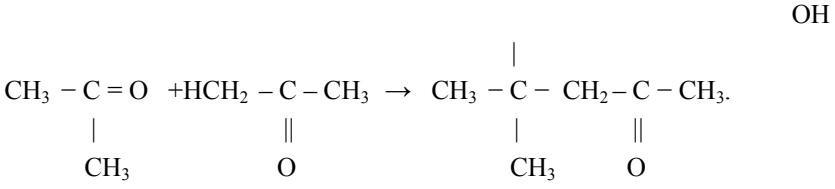
Образовавшийся альдегидоспирт может отщепить молекулу воды и превратиться в непредельный альдегид:



Конденсация двух молекул альдегида с отщеплением воды и образованием ненасыщенного альдегида называется кротоновой конденсацией.

Если в конденсацию вступают различные альдегиды, то источником подвижных водородных атомов является преимущественно наименее гидрогенизированный α-углеродный атом.

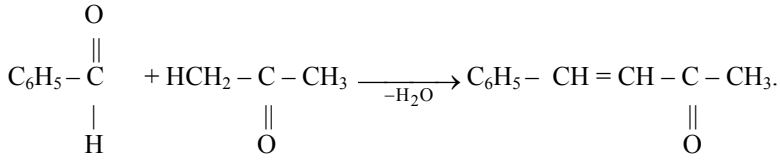
В щелочной среде в конденсацию типа альдольной могут вступать и кетоны:



ацетон 4-гидрокси-4-метил-2-пентанон|

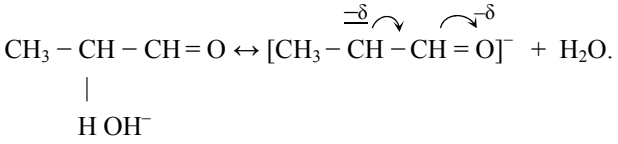
При смешанной конденсации альдегидов и кетонов в реакцию вступает карбонильная группа альдегидов, являющаяся более активной, кетоны же являются донорами атомов водорода.

Частным случаем кротоновой конденсации является конденсация ароматических альдегидов с альдегидами и кетонами жирного и жирноароматического ряда (реакция Кляйзена), например:

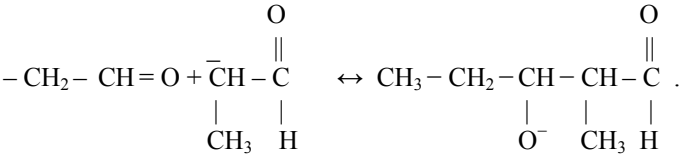


бензальдегид ацетон бензальацетон

Каталитическое влияние щелочи в этой реакции связано с тем, что OH^- способствует образованию органического аниона из альдегида или кетона путем отщепления подвижного атома водорода:

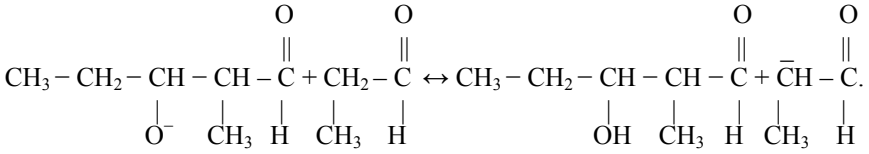


Образующийся анион взаимодействует со второй молекулой альдегида, присоединяясь к положительно заряженному углеродному атому, в результате чего образуется анион альдоля:



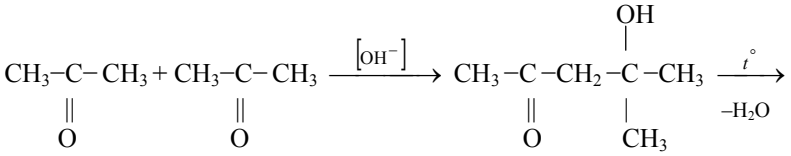
Далее анион альдоля, реагируя со следующей молекулой альдегида, отнимает у нее подвижный атом водорода и пре-

вращает его в анион:

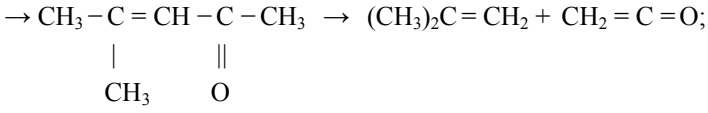


Конденсация альдегидов и кетонов широко применяется в промышленности для получения таких важных продуктов органического синтеза, как кротоновый альдегид, который восстанавливают в бутиловый спирт.

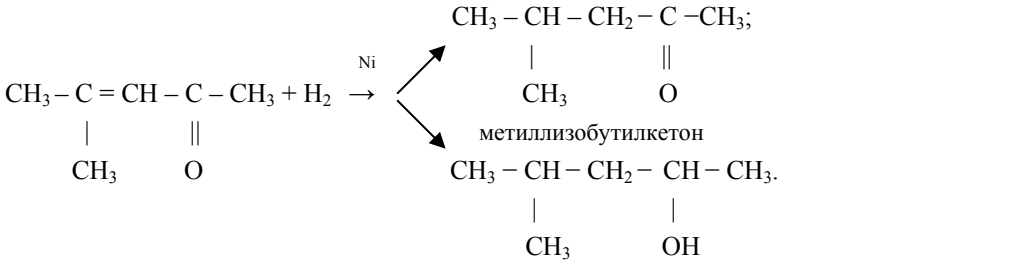
Из ацетона можно получать следующие продукты:



ацетон



4-метил-3-пентен-2-он изобутилен кетен



метиллизобутилкетон

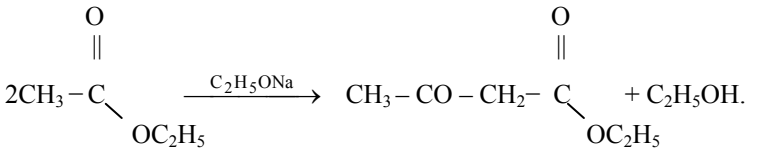
метилизобутилкарбинол

Метилизобутилкетон является ценным растворителем лаков и красок. С помощью этого кетона можно удалять старые лакокрасочные покрытия, а также проводить депарафинизацию нефтепродуктов. Метилизобутилкарбинол применяется как в качестве растворителя, так и в качестве пенообразователя при флотации руд.

Взаимодействие двух одинаковых или разных молекул сложных эфиров, приводящее к образованию эфира α-кетокислот, называется сложно-эфирной конденсацией.

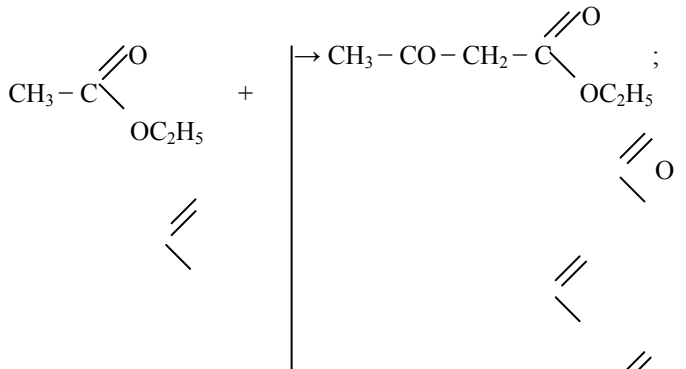
Из конденсирующих агентов наиболее часто применяются алкоголят натрия, спиртовой остаток которого, как правило, тот же, что и спиртовой остаток в молекуле сложного эфира.

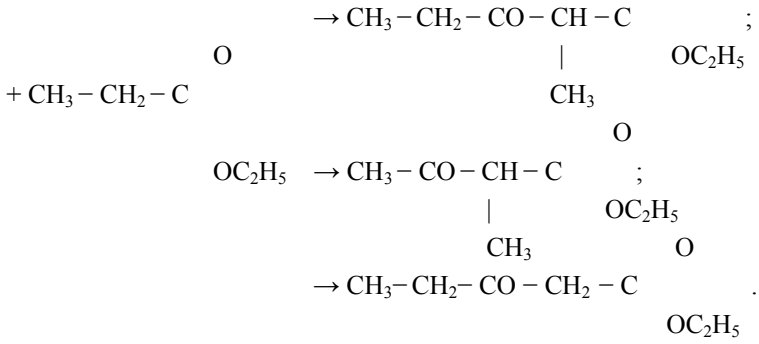
Классическим и простейшим примером сложноэфирной конденсации является образование ацетоуксусного эфира взаимодействием двух молекул уксусноэтилового эфира в присутствии этилата натрия:



этилацетат ацетоуксусный эфир

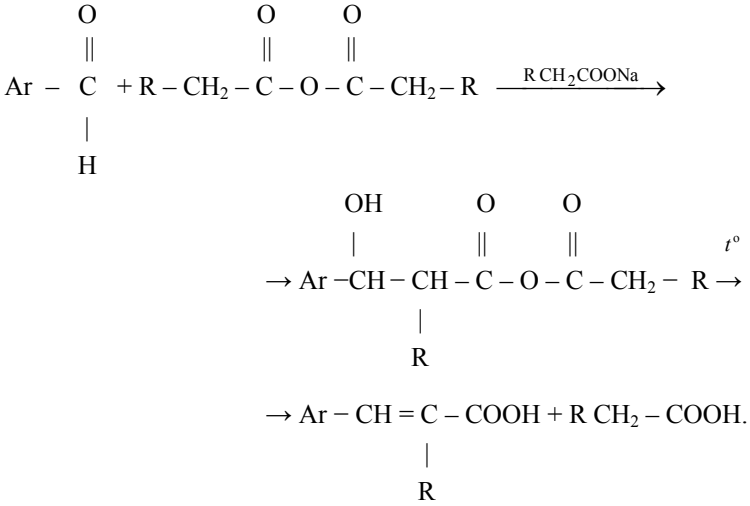
При взаимодействии двух различных эфиров, имеющих атомы водорода у α-углеродных атомов, образуется смесь эфиров четырех β-кетокислот:





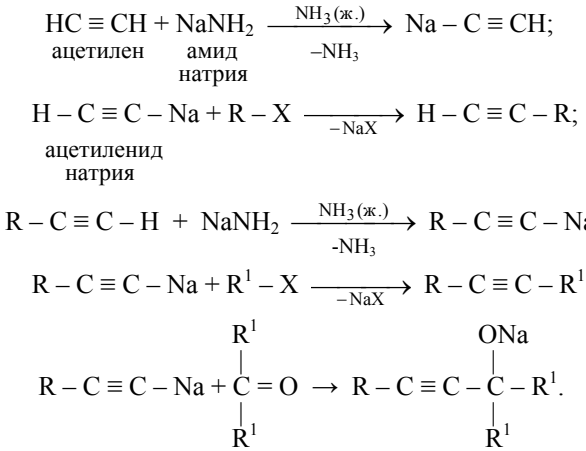
Выделение продукта реакции проводят следующим образом: реакционную смесь нейтрализуют на холоде, чаще всего разбавленной уксусной кислотой, отделяют водный слой от эфирного. Последний сушат и фракционируют. Если получается твердый продукт, то его подвергают кристаллизации.

Конденсация ароматических альдегидов с ангидридами алифатических кислот, приводящая к образованию непредельных бэтта-арил-алкиловых кислот, называется реакцией Перкина. Она проводится при нагревании в присутствии натриевой или калиевой соли соответствующей кислоты.



К реакциям конденсации, протекающим в присутствии основных катализаторов можно отнести и реакцию алкилирования ацетилена. Образование новой углерод-углеродной связи может происходить путем замещения атомов водорода в ацетилене или других алкинах, содержащих водород у атома углерода, связанного тройной связью.

Основные типы превращений:



В качестве побочных продуктов при алкилировании ацетилена или моноацетиленов могут образоваться олефины, амины, а также эфиры, спирты. Олефины возникают благодаря отщеплению галогеноводорода от галогеналкила под влиянием амида натрия, едкого натра, алкоголята натрия. Амины образуются при взаимодействии галогеналкилов с жидким аммиаком, причем первичные и вторичные амины получаются примерно в равных количествах. Эфиры и спирты образуются, если имеется влага, которая обуславливает возникновение едкого натра:

$$CH \equiv C - Na + HOH \rightarrow NaOH + CH \equiv CH;$$

$$R - X + NaOH \rightarrow R - OH + NaX;$$

$$R - OH + CH \equiv CNa \rightarrow R - ONa + CH \equiv CH;$$

$$R - ONa + R^1 - X \rightarrow R - O - R^1 + NaX.$$

Ацетилен и монозамещенные ацетилена при взаимодействии с альдегидами и кетонами образуют ацетиленовые спирты. Так, например, при взаимодействии ацетилена с формальдегидом сначала образуется пропаргиловый спирт, который в свою очередь образует с формальдегидом бутиндиол:

$$HC \equiv CH + H - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - H \rightarrow HO - CH_2 - C \equiv CH.$$

формальдегид пропаргиловый спирт

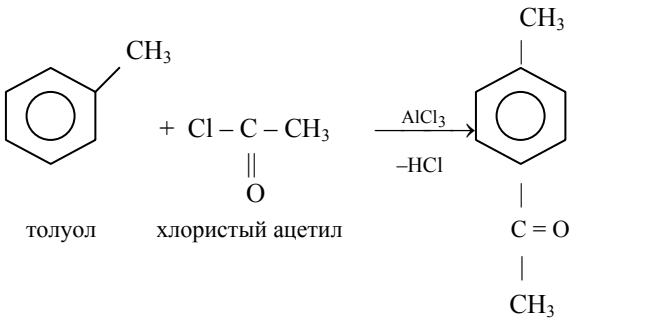
$$HO - CH_2 - C \equiv CH + H - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - H \rightarrow HO - CH_2 - C \equiv C - CH_2 - OH.$$

бутиндиол

3.8.2. Реакции конденсации, протекающие в присутствии кислотных катализаторов

Из реакций конденсации, протекающих в присутствии кислотных катализаторов, широкое применение получила реакция Фриделя-Крафтса. Она заключается во введении в ароматическое кольцо алкильного или ацильного радикала в присутствии катализатора.

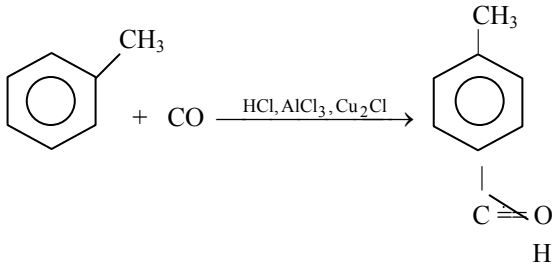
В качестве алкирирующих средств применяются галогеналкилы олефины. Ацилирующими веществами являются ангидриды и галогенангидриды кислот. В качестве катализаторов этих процессов применяют $AlCl_3$, $AlBr_3$, BF_3, H_3PO_4, H_2SO_4, $ZnCl_2$ и др.:



толуол хлористый ацетил метил-*n*-толилкетон

К реакциям конденсации относят и реакцию введения альдегидной группы в ароматическое кольцо (реакция Гаттермана-Коха).

Примером такой реакции может служить образование *n*-толуилого альдегида при пропускании смеси окиси углерода (II) и хлористого водорода в суспензию хлористого алюминия и полухлористой меди в толуоле:



Реакцией Гаттермана-Коха можно вводить альдегидную группу не только в производные бензола, но и в многоядерные ароматические, а также гетероциклические соединения.

3.9. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Полимеризация – это процесс, при котором молекулы исходного низкомолекулярного вещества (мономера) соединяются друг с другом, образуя новое вещество – полимер. Реакция не сопровождается выделением побочных продуктов, следова-

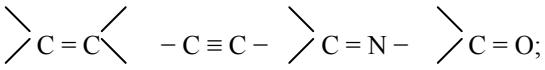
тельно, протекает без изменения элементного состава реагирующих веществ.

В общем виде полимеризация может быть представлена схемой

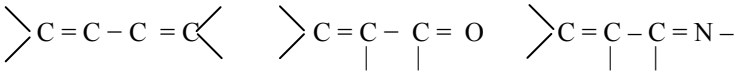
$$n\,A \;\rightarrow\; (\text{–}A\text{–})_n\,,$$

где A – мономер; n – число повторяющихся мономерных звеньев, степень полимеризации. Она может достигать порядка десятков, сотен и тысяч.

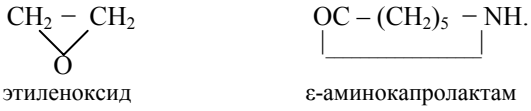
Полимеризоваться способны соединения, содержащие, по крайней мере, одну кратную связь:



две кратные связи:

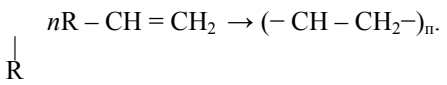


и некоторые соединения, имеющие циклическое строение:

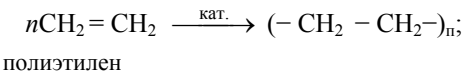


этиленоксид ε-аминокапролактам

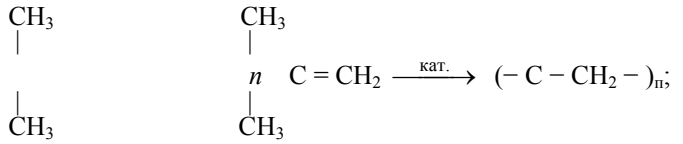
Полимеризацию олефинов можно представить схемой:



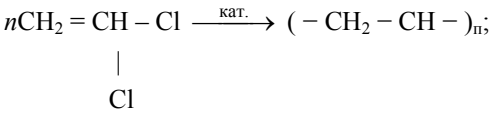
Примеры полимеризации:



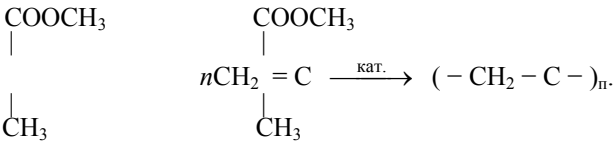
этилен полиэтилен
(мономер) (полимер)



изобутилен полиизобутилен



винилхлорид поливинилхлорид



метилметакрилат полиметилметакрилат
(«органическое стекло»)

Разрыв кратной связи или цикла может произойти под действием катализаторов, свободных радикалов, нагревания, высокого давления, света.

Различают два механизма полимеризации: ионный и радикальный.

3.9.1. Ионная полимеризация

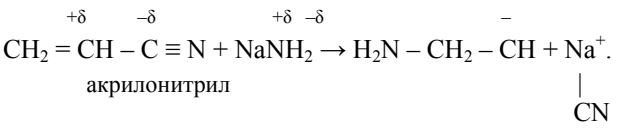
Ионная полимеризация бывает анионного и катионного типа. Если у двойной связи олефина находятся электродонорные заместители, способствующие стабилизации промежуточно образующегося катиона, то применяются инициаторы катионного типа. Если же эти заместители электроноакцепторные и способствуют стабилизации промежуточно образующегося аниона, то применяются инициаторы анионного типа.

Инициаторами катионной полимеризации являются серная кислота, трехфтористый бор, хлористый алюминий, четы-

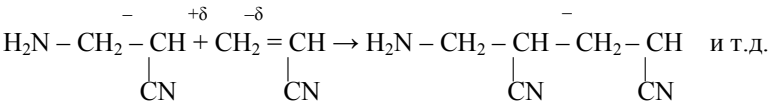
реххлористый титан и др.

Полимеризация протекает в три этапа.

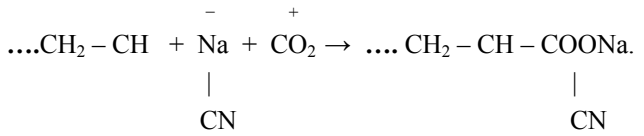
1. *Активация мономера*:



2. *Рост цепи*. Образовавшийся анион присоединяется к положительно заряженному углеродному атому двойной связи следующей молекулы мономера. При этом возникает более сложный анион:



3. *Обрыв цепи* – происходит под влиянием электрофильных реагентов (катионов, полярных молекул), способных присоединяться к растущей цепи:



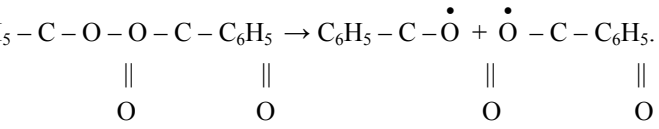
3.9.2. Радикальная полимеризация

Радикальная полимеризация отличается от ионной способом инициирования. К непредельному соединению добавляют инициатор, способный в условиях полимеризации распадаться на свободные радикалы.

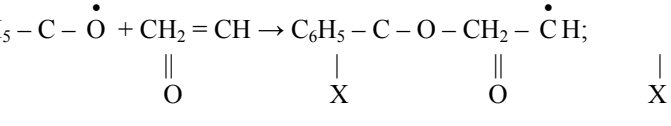
Возникший радикал присоединяется к непредельному соединению с образованием нового радикала, состоящего из остатка инициатора и молекулы мономера. Этот новый радикал легко присоединяется к следующей молекуле мономера и образуется более сложный радикал, т.е. происходит рост цепи. Обрыв цепи происходит в результате рекомбинации радикалов, т.е. соединения двух растущих радикалов. При этом остатки инициатора входят в состав полимера в виде концевых групп. Таким образом, при радикальной (также как и при ионной) полимеризации процесс протекает в три стадии:

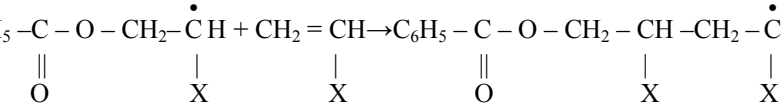
1. *Инициирование*. Свободные радикалы, инициирующие реакцию, могут быть получены под действием тепла (термополимеризация) или под действием света (фотополимеризация).

Одним из наиболее распространенных инициаторов является бензоилпероксид. Он легко распадается на свободные радикалы:

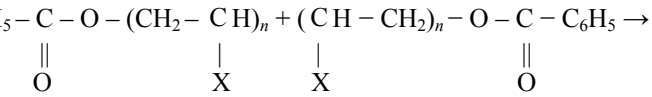


2. *Рост цепи*. Неспаренный электрон радикала образует электронную пару с одним из электронов двойной связи. Последняя разрывается –образуется новый свободный радикал:





3. *Обрыв цепи*. При столкновении макрорадикалов возникает макромолекула полимера, уже неспособная участвовать в дальнейшей реакции:



$$\rightarrow C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-(CH_2-\underset{\underset{X}{|}}{CH})_n-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5.$$

Размер образующейся макромолекулы растет с понижением температуры, уменьшением концентрации радикалов и увеличением концентрации мономера.

3.9.3. Сополимеризация

Если в полимеризации участвуют два мономера или более, то процесс называют сополимеризацией, а продукты полимеризации – сополимерами.

В общем виде этот процесс можно представить схемой:

$$nA + mB \rightarrow -A-A-B-A-A-B-B-A-B-A-A-.$$

Свойства сополимеров изменяются не только в зависимости от природы мономеров, но также от их соотношения, метода сополимеризации, температуры, инициирования и т.д. Обычно сополимеры имеют нерегулярное строение, т.е. в их цепях различные элементарные звенья расположены беспорядочно.

Для получения сополимера с постоянным соотношением мономерных звеньев пользуются различными приемами. Например, сополимеризацию проводят в растворителе, в котором лучше растворим мономер с малой реакционной способностью и ограниченно растворим мономер с большей реакционной способностью. Более реакционно способный мономер только по мере его расходования будет переходить в раствор, так что соотношение реагирующих мономеров сохраняется постоянным.

Сополимеризация широко используется для получения синтетических каучуков:

$$n\underset{\text{1,3-бутадиен}}{CH_2=CH-CH=CH_2}+n\underset{\underset{\text{стирол}}{C_6H_5}}{CH=CH_2}\xrightarrow{\text{кат.}}\underset{\underset{\text{бутадиен-стирольный каучук}}{C_6H_5}}{(-CH_2-CH=CH-CH_2-CH-CH_2-)_n};$$

$$n\underset{\text{дивинил}}{CH_2=CH-CH=CH_2}+n\underset{\underset{\text{акрилонитрил}}{CN}}{CH=CH_2}\xrightarrow{\text{кат.}}\underset{\underset{\text{бутадиен-нитрильный каучук}}{CN}}{(-CH_2-CH=CH-CH_2-CH-CH_2-)_n}.$$

Блоксополимерами называют такие синтетические высокомолекулярные соединения, в макромолекулах которых чередуются отдельные участки цепи (блоки), синтезированные из мономера *A*, и участки, синтезированные из мономера *B*. В отличие от сополимеров, в блоксополимерах чередование звеньев (блоков) упорядочено.

Строение блоксополимера в общем виде:

$$-(A)_m-(B)_n-(A)_m-(B)_n-(A)_m-(B)_n-.$$

Например, из полиоксиэтилена, этиленгликоля и диметилтерефталата при нагревании можно получить блоксополимер полиоксиэтилена и полиэтилентерефталата:

$$HO-[CH_2-CH_2-O]_n-H+mCH_3-OOC-C_6H_4-COOCH_3+$$

$$+mHO-CH_2-CH_2-OH\rightarrow \ldots.$$

$$\ldots.-[CH_2-CH_2-O]_n-[OC-C_6H_4-COOCH_2-CH_2-O]_m.$$

3.10. ПИРОЛИЗ

Пиролизом называют превращение органических соединений под действием высокой температуры.

При пиролизе происходят следующие процессы: расщепление углеводородной цепи молекул; полное или частичное отщепление функциональных групп с образованием неорганических соединений – воды, галогенводородов, аммиака, окиси и двуокиси углерода, сероводорода; отщепление водорода, процессы конденсации и изомеризации. В технике пиролиз применяется для получения высококачественного топлива, масел и химического сырья.

Хорошо изучен и разработан пиролиз углеводородов. Алканы распадаются легко:

$$CH_4 \xrightarrow{t^\circ} C + 2H_2;$$

$$2CH_4 \xrightarrow{t^\circ} C_2H_2 + 3H_2.$$

Преимущественным направлением распада является расщепление молекулы с образованием алкана и олефина (с примерно равным числом углеродов в цепи) и дегидрогенизация с образованием олефина с тем же числом атомов углерода:

$$CH_3 - CH_2 - CH_3 \xrightarrow{700\,^\circ C} \begin{cases} \rightarrow CH_2 = CH_2 + CH_4 & \text{(распад)} \\ \rightarrow CH_3 - CH = CH_2 + H_2 & \text{(дегидрогенизация)} \end{cases}$$

В этих условиях образуются примерно равные количества этилена и пропилена. При 720…800 °С главной становится реакция дегидрогенизации. С повышением температуры выше 800 °С одновременно протекают и другие реакции, например:

$$CH_2 = CH_2 \rightarrow CH \equiv CH + H_2.$$

Ароматические углеводороды при пиролизе наиболее устойчивы. Характерно расщепление длинных боковых цепей с образованием ароматических углеводородов с короткими боковыми цепями. Метильная группа отщепляется с трудом, поэтому бензол и толуол термически наиболее устойчивы.

При пиролизе бензола образуется дифенил, процесс сопровождается выделением водорода:

$$\underset{\text{бензол}}{2C_6H_6} \xrightarrow{700\,^\circ C} \underset{\text{дифенил}}{C_6H_5 - C_6H_5} + H_2.$$

Пиролиз кислородсодержащих соединений происходит в основном с отщеплением функциональных групп. Так, пиролиз спиртов при 500…700 °С сопровождается дегидратацией с образованием олефинов. Особенно легко дегидратации подвергаются третичные спирты (см. раздел гидратация).

Алифатические альдегиды и кетоны при пиролизе отщепляют CO, образуя предельные углеводороды. Наряду с ними получаются олефины и водород. Простейшие кетоны образуют кетены, например, из ацетона получается кетен:

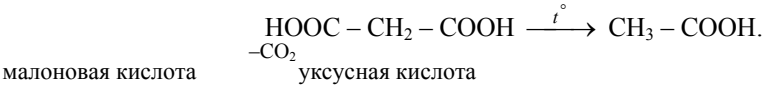
$$\underset{\text{ацетон}}{CH_3 - CO - CH_3} \xrightarrow{650...700\,^\circ C} \underset{\text{кетен}}{CH_2 = CO} + CH_4.$$

Для кислот алифатических и ароматических характерно декарбоксилирование (отщепление CO_2) с образованием углеводородов:

$$\underset{\text{ацетат натрия}}{CH_3 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - ONa} + NaOH \xrightarrow[-Na_2CO_3]{\text{сплав}} \underset{\text{метан}}{CH_4};$$

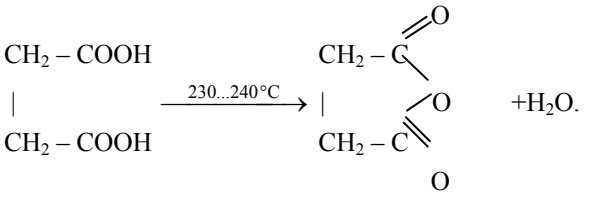
$$\underset{\text{бензоат натрия}}{C_6H_5 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - ONa} + NaOH \xrightarrow[-Na_2CO_3]{\text{сплав}} \underset{\text{бензол}}{C_6H_6}.$$

При нагревании двухосновные кислоты ведут себя различно в зависимости от взаимного расположения карбоксильных групп. Малоновая кислота и ее гомологи легко отщепляют CO_2, образуя соответствующую монокарбоновую кислоту:



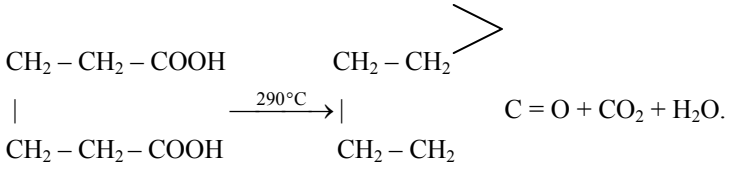
малоновая кислота уксусная кислота

Янтарная, глутаровая кислоты и их гомологи превращаются в циклические ангидриды, при этом выделяется вода:



янтарная кислота ангидрид янтарной кислоты,
сукцинангидрид

Адипиновая кислота и ее гомологи образуют циклические кетоны:



адипиновая кислота циклопентанон

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Органическая химия, оставаясь в своей основе химией синтетической, что выражается в получении новых соединений, в открытии совершенно новых типов органических веществ, неуклонно расширяет свое практическое приложение: растет объем производства, продукты органического синтеза проникают во все новые и новые области жизни человечества.

Если в 1835 г., когда было описано всего несколько сотен органических соединений, Ф. Велер писал, что органическая химия представляется ему «огромной чащей без выхода, без конца, куда не осмеливаешься проникнуть…», то в XX веке один из крупнейших органиков-синтетиков Р. Вудворд писал: «… Органическая химия буквально создала новую природу рядом с прежней. И сделано это было не просто для удовольствия и самосовершенствования химиков-синтетиков: продукты органического синтеза изменили облик и образ жизни общества».

Поэтому, чем с большим умением сегодняшний студент будет использовать знания органической химии, тем лучше он будет понимать окружающий мир, более сознательно сможет оберегать себя и природу от негативных сторон химизации.

ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

Вариант 1

1. Определить структурно-графическую формулу углеводорода с эмпирической формулой C_7H_{16}, если известно, что при получении его по методу Вюрца были обнаружены побочные продукты реакции: бутан и 2,7-диметилкетон.

2. Какой алкен получится из 2-бром-2-метил-бутана? Назвать его и описать химические свойства, написать схему его полимеризации.

3. Написать уравнения реакций ацетилена с синильной кислотой, бутиловым спиртом, водой, бромоводородом.

4. Написать структурно-графические формулы следующих углеводородов: а) 2-метил-бутадиен-1,3; б) гексадиен-1,5; в) 3,3-диметилпентадиен-1,4; г) 2-метил-пентадиен-2,4. Какие из них относятся к диенам с кумулированными, какие с сопряженными и какие с изолированными двойными связями? Составить схему полимеризации вещества а).

5. При дегидрировании этилбензола массой 4,24 г получили стирол. Выход продукта реакции составил 75. Какую массу раствора брома в тетрахлориде углерода может обесцветить полученный стирол, если массовая до-

ля брома в растворе составляет 4 %. (*Ответ*:– 120 г)

6. Какие соединения получаются при распаде углеродной цепи при окислении спиртов: а) 2-метил-бутанола-2; б) 3-этил-пентанола-3; в) 2,3-диметил-гексанола-3. Составить схемы реакций.

7. Как относятся к действию водного раствора щелочи: а) n-крезол; б) резорцин (м-диоксибензол); в) α-нафтол; г) бензиловый спирт; д) 2-фенил-этанол-1. Написать реакции. В каких случаях реакция практически не идет?

8. Написать уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений: ацетальдегид → этанол → этилен → ацетилен → ацетальдегид. Как взаимодействуют между собой две молекулы ацетальдегида?

9. Составить уравнения диссоциации щавелевой кислоты и написать уравнения, на которых основано использование щавелевой кислоты для снятия ржавчины (Fe_2O_3) и карбонатной жесткости.

10. Написать структурно-графические формулы кислот: а) о-бром-бензойной; б) n-аминобензойной; в) м-нитробензойной; г) о-сульфо-бензойной; д) 3-бромфталевой; е) нитротерефталевой.

11. Написать структурно-графические формулы диоксипроизводных валериановой кислоты, назвать их по международной номенклатуре.

12. Какие непредельные углеводороды образуются при нагревании с KOH в спиртовом растворе галогеналкилов: а) 2-хлорбутана; б) 3-бром- 2-метилгексана; в) 2-иодпентана. Назвать полученные вещества по международной номенклатуре.

13. С помощью каких реакций можно осуществить превращения: бензол → нитробензол → анилин → 2,4,6-трибромanилин. Написать уравнения реакций и указать условия их протекания.

14. Написать уравнения реакций сульфирования: а) о-ксилола; б) бромбензола; в) бензойной кислоты; г) 1-хлор-2-нитробензола; д) м-нитробензола.

15. В результате следующих превращений: $Al_4C_3 + HOH \rightarrow X_1$ (t = = 1000 °C, $– H_2$) $\rightarrow X_2 + HOH$ (Hg^{+2}) $\rightarrow X_3 + H_2 \rightarrow X_4 + H_2SO_4$ ($t > 140°$ C) $\rightarrow \rightarrow X_5$ образуются $X_1 – X_5$. Назвать все вещества.

16. В чем различие между реакциями полимеризации и поликондесации. Приведите примеры этих реакций.

Вариант 2

1. Определить структурно-графическую формулу углеводорода общей формулы C_7H_{16}, если известно, что при получении его по способу Вюрца были обнаружены побочные продукты реакции: октан и 2,3-диметилбутан.

2. Написать реакцию взаимодействия : а) брома с 3-метилбутеном-1; б) воды с 2-метилпентеном-2; в) иодистого водорода с изобутиленом. Написать схему полимеризации последнего.

3. Написать реакции образования ацетиленидов при действии на ацетилен: а) аммиачного раствора оксида серебра $[Ag(NH_3)_2]OH$; б) металлического натрия; в) аммиачного раствора однохлористой меди $[Cu(NH_3)_2]Cl$.

4. Написать схемы реакций присоединения одной молекулы брома к диеновым углеводородам: а) пентадиен-1,3; б) 2-метилпентадиен-1,4; в) гексадиен-1,5; г) гексадиен-1,4; д) 3,3-диметилпентадиен-1,4. В каких случаях и почему образуется смесь двух дибромпроизводных? Назвать все продукты присоединения одной молекулы брома. Составить схему полимеризации а).

5. Смесь бензола с циклогексеном массой 4,39 г обесцвечивает бромную воду массой 125 г, с массовой долей брома 3,2 %. Какая масса воды образуется при сжигании в кислороде той же смеси массой 10 г?

(*Ответ*: 9,09 г)

6. Написать структурно-графические формулы спиртов: а) винилового; б) пропен-1-ол-2; в) пропен-1-ол-3; г) пентен-2-ол-2. Какой из них устойчив и может быть получен в свободном виде? В чем заключается правило Эльтекова? Применимо ли оно к указанным соединениям?

7. Написать схему образования феноло-формальдегидной смолы. Как называется протекающая в этом случае реакция образования высокомолекулярных соединений. В чем ее особенность? На фенол подействовали концентрированной серной кислотой. Что получается?

8. При каталитическом гидрировании формальдегида получен спирт, при взаимодействии которого с избыт-

ком металлического натрия образовалось 8,96 литров водорода при н.у. Массовая доля выхода продуктов на каждой стадии синтеза составила 80 %. Определить массу формальдегида, подвергнутого гидрированию. Как взаимодействуют друг с другом две молекулы формальдегида? (*Ответ*: 37,5)

9. При окислении муравьиной кислоты получен газ, который пропустили через избыток раствора гидроксида кальция. При этом образовался осадок массой 20 г. Какова масса муравьиной кислоты? (*Ответ*: 9,2 г)

10. Написать уравнения реакций получения: а) метилового эфира салициловой кислоты; б) ацетилсалициловой кислоты; в) полного уксуснокислого эфира галловой кислоты.

11. Написать уравнения реакций между: а) оксиуксусной кислотой и NaOH; б) α-оксивалериановой кислотой и NH_4OH; в) γ-оксивалериановой кислотой и пропанолом-2; г) серебряной солью оксиуксусной кислоты с йодистым метилом.

12. Какие из галогенпроизводных легко подвергаются гидролизу в водном растворе щелочи: а) 2-хлорбутен-1; б) 3-хлорбутен-1; в) 4-бромбутен-1; г) 4-иод-4-метилпентен-1; д) 5-бром-4-метилгексен-1. Написать уравнения гидролиза.

13. Написать уравнения реакций, необходимые для осуществления следующих превращений:

а) $CH_3COOH \rightarrow X \rightarrow NH_2CH_2COOH$;

б) нитробензол $\rightarrow$ Y $\rightarrow$ хлорид фениламмония.

Назвать вещества X и Y.

14. Толуол сульфируется в 5 раз быстрее бензола с образованием 75 % пара-, 20 % орто- и 5 % мета-изомеров. Сколько получится каждого из изомеров (в граммах), если в реакцию введено 0,5 моль толуола? Какое влияние оказывает метильная группа на скорость сульфирования?

15. В результате следующих превращений: $CO + 2H_2$ (t°, P, катализатор) $\rightarrow$ $X_1 + HBr \rightarrow X_2 + Na \rightarrow X_3 + Cl_2$, hν $\rightarrow$ $X_4 + NaOH$ (водн. р-р) $\rightarrow$ X_5 образуются $X_1 - X_5$, назвать их.

16. Рассчитать содержание хлора в % в хлоропреновом каучуке.

Вариант 3

1. Написать формулы: а) 2,5-диметил-3,3-диэтилгексана; б) 2,4,4,5-тетраметилгептана; в) 2,5,6-триметил-4-этил-октана; г) 3,3,5,6-тетра-метил-7-этил-нонана.

2. Написать реакцию осторожного окисления перманганатом калия в щелочном или нейтральном растворе (реакция Е.Е. Вагнера): а) 2-метил-бутена-2; б) 2,2-диметилпентена-3; в) этилена. Написать полимеризацию последнего.

3. Какие из перечисленных углеводородов способны образовывать ацетилениды: а) гексин-1; б) гексин-3; в) 4-метилпентин-1; г) 4-метил-пентин-2. Написать соответствующие реакции с аммиачным раствором оксида серебра.

4. Написать схемы реакций, протекающих по типу 1,4-присоединения при действии одной молекулы брома на углеводороды: а) пентадиен-1,3; б) гексадиен-2,4; в) 2-метилпентадиен-2,4. Назвать образующиеся вещества. Составить схему полимеризации вещества а).

5. Смесь бензола и стирола некоторой массы обесцвечивает бромную воду массой 500 г с массовой долей брома 3,2 %. При сжигании смеси той же массы выделился оксид углерода (IV) объемом 44,8 л (н.у.). Определить массовые доли бензола и стирола в смеси. Составить схему полимеризации стирола.

(*Ответ*: 60 % C_6H_6, 40 % стирола)

6. При получении синтетического каучука по методу Лебедева этанол пропускают над катализатором, получая бутадиен-1,3 и др. Какова масса бутадиен-1,3 будет получена из спирта объемом 230 л и плотностью 0,8 кг/л, если массовая доля этанола в спирте составляет 95 %. Выход продукта составляет 60 %. (*Ответ*: 61,56 кг)

7. Написать реакции, протекающие при действии: а) 1 молекулы брома на п-фенолсульфокислоту; б) 1 молекулы хлора на о-нитрофенол; в) 1 молекулы азотной кислоты (реакция нитрования) на м-диоксибензол. Объяснить реакции. Назвать образующиеся соединения по международной номенклатуре.

8. Написать реакции типа альдольной и типа кротоновой конденсации для ацетона. Назвать образующиеся соединения по международной номенклатуре. Как взаимодействует ацетон с гидразином?

9. При пропускании хлора в раствор уксусной кислоты с массовой долей кислоты 75% получена хлоруксусная кислота. Определить ее массовую долю в растворе, считая, что избыточный хлор и хлороводород удалены из него. (*Ответ*: 82,5 %)

10. Что образуется при взаимодействии хлористого бензоила с реагентами: а) водой; б) аммиаком; в) фенолятом натрия; г) этиловым спиртом; д) пероксидом натрия; е) ацетатом натрия?

11. Написать реакции взаимодействии: а) α-оксипропионовой кислоты с хлорангидридом уксусной кислоты; б) α-оксипропионовой кмслоты с избытком хлористого водорода; в) серебряной соли α-оксипропионовой кислоты с иодистым этилом; г) γ-оксимасляной кислоты с $Ca(OH)_2$.

12. Какие монобромпроизводные могут быть получены из следующих соединений:

а) $CH_3–CH(CH_3)–C≡C–CH_2–CH_3$; б) $CH≡C–CH_2–CH_3$;

в) $CH_3–CH_2–C≡C–CH_2–CH(CH_3)–CH_3$?

Назвать исходные вещества и образующиеся галогенпроизводные.

13. Установить и написать структурно-графическую формулу вторичного амина, имеющего состав в %: углерода – 61,0; водорода – 15,3; азота – 23,7.

14. Как можно получить м-нитробензолсульфокислоту: нитрованием бензолсульфокислоты или сульфированием нитробензола? Написать уравнение реакции:

1) Бензолсульфокислота + NaOH → 2) Бензолсульфокислота + PCl_5 →

15. Осуществить превращения и назвать вещества: $CO + 2H_2$ (t°, P, катализ) → $X_1 + HCl$ → $X_2 + Na$ → $X_3 + Br_2$, hν → $X_4 + NaOH$ (спирт. р-р) → X_5.

16. Какое вещество получится при озонировании полибутадиена?

Вариант 4

1. Написать структурно-графические формулы изомеров C_6H_{14}: а) нормального строения; б) с двумя третичными атомами углерода; в) с четвертичным атомом углерода; г) два изомера с одним третичным атомом углерода. Назвать каждый изомер по международной номенклатуре.

2. Написать уравнения реакции бутен-1 с серной кислотой с последующим гидролизом образовавшегося соединения. Назвать соединения. Составить схему полимеризации бутен-1.

3. Из какого ацетиленового углеводорода по реакции Кучерова можно получить бутанон-2? Написать соответствующую реакцию.

4. Написать реакции гидрирования (одна молекула H_2) изопрена с образованием всех возможных этиленовых углеводородов. В каких условиях идет гидрирование и в каких присоединениях? Назвать полученные алкены. Как полимеризуется изопрен?

5. Бензол, полученный дегидрированием циклогексана объемом 151 мл и плотностью 0,779 г/мл, подвергли хлорированию при освещении, образовалось соединение массой 300 г. Определить выход продукта реакции.

(*Ответ:* 73,6 %)

6. При нагревании предельного одноатомного спирта с концентрированной бромоводородной кислотой образуется соединение, массовая доля брома в котором составляет 73,4 %. Определить формулу исходного спирта.

7. Написать схему образования полимера при взаимодействии фенола с уксусным альдегидом. Как называется эта реакция образования высокомолекулярного соединения? В чем ее особенность?

8. Написать возможные реакции альдольной и кротоновой конденсации, протекающие в смеси двух альдегидов: уксусного и масляного. Написать реакцию одного из альдегидов с гидроксиламином.

9. Кислота, имеющая состав $C_5H_{10}O_2$, взаимодействует с избытком хлора и образует соединение $C_5H_9ClO_2$. Натриевая соль исследуемой кислоты при нагревании с твердым едким натром образует нормальный бутан. Определить строение этой кислоты.

10. Написать уравнения реакций взаимодействия бензойной кислоты с реагентами: а) хлорид фосфора (V);

б) хлористый тионил $SOCl_2$; в) натрий; г) этиловый спирт (в присутствии H_2SO_4); д) аммиака, с последующим нагреванием.

11. Написать реакции: а) окисления α-оксипропионовой кислоты; б) α-оксивалериановой кислоты с уксусным ангидридом; в) яблочной (2-оксибутандиовой) кислоты и с двумя молекулами этилового спирта; г) δ-оксивалериановой кислоты с $Ba(OH)_2$.

12. Какие непредельные моногалогенпроизводные можно получить из перечисленных соединений путем присоединения хлора и последующего отщепления одной молекулы HCl: а) $CH_2=CH–CH(CH_3)–CH_3$; б) $CH_3–CH=CH–CH_3$; в) $CH_3–CH_2–CH=CH–CH_3$. Назвать по международной номенклатуре исходные углеводороды и образующиеся галогенпроизводные.

13. При восстановлении нитробензола массой 73,8 г получили анилин массой 48 г. Написать уравнение реакции и определить выход продукта.

(*Ответ*: 86 %)

14. Как исходя из бензола, получить: а) м-толуолсульфокислоту; б) 4-бром-3-нитро-бензолсульфокислоту; в) 3-хлор-5-нитро-бензолсуль-фокислоту; г) п-толуол-сульфокислоту? Какова последовательность реакций?

15. Осуществить превращения и назвать вещества: бромэтан + КОН (спирт.) $\rightarrow X_1 + HBr \rightarrow X_2 + Na \rightarrow X_3$ ($AlBr_3$) $\rightarrow X_4$ (t, катализ) $– H_2 \rightarrow X_5$.

16. Написать схему строения сополимера стирола с акрилонитрилом, считая, что образуется полимер с регулярным чередованием мономерных звеньев (соотношение мономеров 1:1)

Вариант 5

1. Определить структурно-графическую формулу соединения $C_{10}H_{22}$, если известно, что оно может быть получено по реакции Вюрца из первичного галогенпроизводного в качестве единственного продукта реакции. Известно, что в состав его молекулы входит четвертичный атом углерода. Написать 5 изомеров этого соединения и назвать их по международной номенклатуре.

2. Написать уравнение реакции окисления бутен-1 дихроматом калия в кислой среде, если продуктами окисления являются кислота (какая), углекислый газ и вода. Использовать любой метод расстановки коэффициентов. Составить схему полимеризации бутен-1.

3. Какой объем ацетилена (н.у.) можно получить из 2,5 г 80 %-ного карбида кальция?

(*Ответ*: 0,7 л)

4. Написать схемы полимеризации по типу 1,4 для следующих диеновых углеводородов: а) дивинил; б) изопрен; в) 2,3-диметилбутадиен-1,3. Обозначить в полимерных цепях звенья исходных мономеров.

5. При бромировании бензола в присутствии бромида железа (III) получили бромоводород, который пропустили через избыток раствора нитрата серебра. При этом образовался осадок массой 7,52 г. Вычислить массу полученного продукта бромирования бензола и назвать этот продукт.

(*Ответ*: 6,28 г)

6. Как из этанола можно получить этиленгликоль? Рассчитать массу этиленгликоля, полученного из 200 г водного этанола, в котором массовая доля спирта составляет 92 %. Получить полиэтиленгликоль. (*Ответ*: 248 г)

7. Какие соединения могут быть получены при действии: а) избытка брома на фенол; б) избытка азотной кислоты на м-крезол; в) избытка азотной кислоты на n-крезол. Объяснить реакции. Назвать образующиеся соединения.

8. Что может быть получено при нагревании: а) пропионовокислого кальция; б) смеси кальциевых солей уксусной и пропионовой кислот; в) смеси кальциевых солей уксусной и изомасляной кислот? Как взаимодействуют полученные вещества: а) с гидроксиламином; б) с гидразином; в) с синильной кислотой?

9. Энергичное окисление этиленовых кислот вызывает расщепление молекулы по месту двойной связи. Установить строение кислоты $C_5H_8O_2$, которая при окислении образует ацетон и щавелевую кислоту. Составить реакцию окисления. Может ли данная кислота полимеризоваться?

10. Написать и сопоставить реакции, протекающие при действии на салициловую кислоту: а) едкого натра; б) карбоната натрия. Какие различия в протекании реакций?

11. Написать формулы кислот:

а) α-окси-β, β-диметилмасляной; б) α-окси-β-метилкапроновой;

в) ε-оксикапроновой; г) α, β, γ-триоксивалериановой.

12. Написать схемы реакций полимеризации:

а) хлористого винила; б) 2-хлорбутадиена-1,3 (хлоропрена).

Как называются образующиеся полимеры?

13. Аминоуксусную кислоту получили из уксусной кислоты массой 24 г с выходом 60 %. Какой объем раствора с массовой долей гидроксида натрия 15 % и плотностью 1,16 г/мл потребуется для нейтрализации аминоуксусной кислоты? *Ответ*: 55,2 мл)

14. Написать уравнения реакций, идущих по схеме:

бензол + Br_2 (Fe) $\rightarrow$ A + H_2SO_4 (дымящ.) $\rightarrow$ B + KOH (раствор) $\rightarrow$ C + KCN (сплавл.) $\rightarrow$ D + H_2O (H^+) $\rightarrow$ E.

15. Осуществить превращения и назвать вещества:

$CH_3Br + Na \rightarrow X_1$ ($t°$, катализ) $\rightarrow X_2 + KMnO_4, H_2O \rightarrow X_3 + 2HBr \rightarrow \rightarrow X_4 + KOH$ (спирт.), $t° \rightarrow X_5$.

16. Написать схему строения синтетического каучука, полученного из 2,3-диметилбутадиена, считая, что он представляет собой продукт 1,4-полимеризации.

Вариант 6

1. Определить структурно-графическую формулу углеводорода $C_{10}H_{22}$, если известно, что он получен из вторичного галогенпроизводного в качестве единственного продукта реакции по методу Вюрца и при его нитровании образуется третичное нитросоединение. Написать соответствующие уравнения реакций; для последнего соединения написать три изомера и назвать по международной номенклатуре.

2. Написать уравнения реакции окисления пентен-2 перманганатом калия в кислой среде, если продуктами окисления являются две карбоновые кислоты. Использовать любой метод расстановки коэффициентов. Составить схему полимеризации пентен-2.

3. Написать уравнения реакций бутин-1 с избытком и с недостатком бромистоводородной кислоты. Какой полимер можно получить во втором случае?

4. Написать схемы реакций, протекающих при присоединении одной молекулы хлора к бутадиену-1,3; назвать образующиеся соединения. Образование какого из них и почему характерно для соединений типа бутадиен-1,3? Какая из реакций называется 1,4-присоединением? Что получается при действии на каждое из образовавшихся соединений еще одной молекулы хлора?

5. Из ацетилена объемом 3,26 л (н.у.) получили бензол объемом 2,5 мл. Каков выход продукта, если плотность бензола равна 0,88 г/мл. (56,4%). Как получают бензол, при каких условиях?

6. Составить схемы превращений:

а) хлорэтан $\rightarrow$ этилен $\rightarrow$ 1,2-дибромэтан $\rightarrow$ этиленгликоль $\rightarrow$ диэтиленгликоль;

б) глицерин $\rightarrow$ 1,2,3-трихлорпропан $\rightarrow$ глицерин $\rightarrow$ нитроглицерин.

7. Написать формулы: а) м-хлорфенол; б) 2-хлор-1-оксибензол; в) 4-нитро-1-оксибензол; г) n-бромбензиловый спирт. На соединение г) действуют металлическим натрием, что получается?

8. Написать схемы получения циклических тримеров, образованных тремя молекулами мономера: а) формальдегида; б) ацетальдегида.

9. Акриловая кислота при окислении перманганатом калия в щелочной среде образует диоксикислоту. Написать уравнение этой реакции, назвать полученную кислоту по международной номенклатуре и составить схему ее полимеризации.

10. Для бензойной кислоты написать реакции: а) сульфирования; б) нитрования; в) бромирования. Объяснить реакции, назвать соединения.

11. Написать структурно-графические формулы монооксикислот, являющихся производными адипиновой кислоты HOOC–$(CH_2)_4$–COOH. Назвать изомеры.

12. Составить формулы изомеров C_4H_7Cl (8 изомеров), назвать их по международной номенклатуре.

13. При нитровании бензола массой 19,5 г образовался нитробензол, выход которого составил 80 %. Какая масса анилина получится при восстановлении нитробензола, если выход анилина составляет 85 %? (*Ответ*: 15,81 г)

14. Написать уравнения реакций взаимодействия бензолсульфокислоты с веществами: а) с КОН (водн. раствор); б) КОН –сплавление; в) H_2O (H^+); г) $Zn + H_2SO_4$; д) KCN (сплавление).

15. Осуществить превращения и назвать вещества:

этен + Cl_2 (CCl_4) → X_1 + KOH (спирт.) → X_2 + H_2O, (Hg^{2+}) → X_3 + O_3 (Mn^{2+}) → X_4 + CH_3OH (H_2SO_4, t°) → X_5.

16. Сколько мономерных звеньев входит в макромолекулу поливинилхлорида с молекулярной массой 35000?

Вариант 7

1. Написать эмпирическую формулу гептанов, вывести все изомерные углеводороды этого состава; сколько их? Назвать каждый изомер по международной номенклатуре и написать реакцию Коновалова для одного из изомеров.

2. Написать схемы реакций жесткого окисления следующих углеводородов: а) гексен-3; б) 2,3-диметил-бутен-1; в) 2-метил-пентен-2; г) 3-метил-пентен-2. Для соединения а) написать цис- и транс-изомеры.

3. Из каких ацетиленовых по реакции Кучерова могут быть получены:
а) 3-метил-пентанон-2; б) 2,5-диметил-гексанон-3. Назвать исходные углеводороды и написать уравнения реакций.

4. Образование каких соединений возможно при действии одной молекулы брома: а) на изопрен; б) на 2,3-диметил-бутадиен-1,3? Написать и объяснить схемы реакций, назвать соединения. Для соединения а) составить схему полимеризации.

5. Гомолог бензола массой 5,3 г сожгли, полученный оксид углерода (IV) занял объем 8,56 л при н.у. Определить формулу гомолога, написать его изомеры.

6. В три пробирки налили следующие вещества: этиленгликоль, пропанол-1, циклогексан. Как, при помощи каких реакций можно различить названные вещества. Составить уравнения этих реакций.

7. Написать схему образования смолы при взаимодействии n-крезола с уксусным альдегидом. Как называется эта реакция образования высокомолекулярного соединения?

8. При окислении некоторого кислородсодержащего органического вещества массой 1,8 г аммиачным раствором оксида серебра получили серебро массой 5,4 г. Какое органическое вещество подвергнуто окислению? Как это вещество реагирует с фенилгидразином NH_2-NH-C_6H_5?

9. Написать уравнения реакций образования производных винилуксусной кислоты: а) калиевой соли; б) хлорангидрида; в) ангидрида; г) этилового эфира; д) амида. Составить схему полимеризации исходного вещества.

10. Написать реакции взаимодействия: а) бензойной кислоты с гидроксидом натрия; б) n-бромбензойной кислоты с гидроксидом кальция; в) фталевой кислоты с гидроксидом бария; г) терефталевой кислоты с 1 молекулой КОН. Что получится?

11. Назвать соединения: а) CH_2OH–COOH; б) CH_3–CHOH–COOH; в) CH_2OH-CH_2–COOH; г) CH_3–CHOH–CH(CH_3)–COOH; д) CH_3–CHOH–CHOH–COOH; в) CH_2OH–CHOH–CHOH–COOH.

12. Написать формулы: а) 5-бром-4-метил-пентен-1; б) 2-хлор- 3-метил-пентен-1; в) 2-хлор-бутадиен-1,3; г) 1-иод-пентадиен-2,4. Какое из этих соединений называется хлоропреном?

13. При действии избытка раствора гидроксида натрия на раствор хлорида фениламмония массой 250 г получили анилин, на бромироваие которого затратили бром массой 72 г. Массовая доля хлорида фениламмония в растворе составляет 10 %. Определить выход анилина (*Ответ*: 77,7 %)

14 Какие вещества образуются при действии на n-толуол-сульфокислоту: а) нитрующей смеси; б) метанола; в) амида натрия; г) гидроксида натрия (водный раствор); д) воды (в прис. H_2SO_4); е) цианида натрия (сплавление).

15. Осуществить превращения и назвать вещества:
CH_2Br–CH_2Br + KOH (спирт) X_1 (С активир, t°) → X_2 + HNO_3, H_2SO_4, t° = 60 °C → X_3 + H_2 (катализ) → X_4 + PCl_5 → X_5.

16. Какие галогенсодержащие полимеры известны? Написать формулы и охарактеризовать их свойства.

Вариант 8

1. Написать в развернутом виде структурно-графические формулы следующих углеводородов и назвать их по международной номенклатуре:

а) $CH_3CH(C_2H_5)(CH_2)_3CH(CH_3)_2$; б) $CH_3(CH_2)_2CH(CH_3)_2$. Написать реакцию Коновалова для этих соединений и по два изомера.

2. Как получить алкены: а) из бромистого изопропила; б) из бромистого бутила? Написать уравнения реакций, назвать образующиеся алкены и составить схемы их полимеризации.

3. Написать реакцию М.Г. Кучерова для следующих алкинов: а) этин; б) бутин-1; в) 4,4-диметилпентин-1; г) 3-метил-бутин-1. К каким классам соединений относятся образующиеся вещества?

4. Написать схему строения полибутадиена, получающегося при полимеризации бутадиена–1,3; в полимере чередуются звенья, образовавшиеся в результате 1,4-присоединения и звенья, образовавшиеся в результате 1,2-присоединения.

5. При сжигании гомолога бензола массой 0,92 г в кислороде получили оксид углерода (IV) , который пропустили через избыток раствора гидроксида кальция, образовался осадок массой 7 г. Определить формулу углеводорода и назвать его.

6. Написать уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения: а) $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_5OH$; б) пропанол-1 $\rightarrow$ 1-бромпропан $\rightarrow$ н-гексан $\rightarrow$ бензол $\rightarrow$ изопропилбензол $\rightarrow$ фенол. Указать условия протекания реакций.

7. Какая масса фенолята натрия может быть получена при взаимодействии фенола массой 4,7 г с раствором гидроксида натрия объемом 4,97 мл и плотностью 1,38 г/мл. Массовая доля гидроксида натрия в растворе составляет 35 %. (*Ответ*: 5,8 г)

8. При взаимодействии раствора альдегида массой 10 г (массовая доля альдегида 22 %) с избытком аммиачного раствора оксида серебра получено 10,8 г осадка. Какое число атомов углерода в альдегиде?

9. Пропиновая (пропиоловая) кислота способна полимеризоваться под влиянием света с образованием 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты. Написать уравнение этой реакции. С какими реагентами может взаимодействовать пропиоловая кислота?

10. Что образуется: 1) при действии воды на: а) бензойный ангидрид; б) фталевый ангидрид; 2) при действии бензоата натрия на хлорангидрид бензойной кислоты; 3) при действии PCl_5 на фталевую кислоту?

11. Написать реакции взаимодействия: а) α-оксимасляной кислоты с метиловым спиртом; б) винной (2,3-диоксибутандиовой) и 1 молекулы этилового спирта; в) оксиуксусной кислоты с уксусной кислотой в присутствии кислотного катализатора; г) избытка хлористого водорода с оксиуксусной кислотой.

12. Вывести формулы и назвать все монобромпроизводные: а) толуола (четыре изомера); б) о-ксилола (три изомера).

13. Написать реакции получения из соответствующих углеводородов следующих соединений: а) 2,4-динитротолуола; б) о-бромнитробензола; в) 1,3,5-тринитробензола; г) n-нитроэтилбензола. В каких условиях проходят эти реакции?

14. Восстановление арилсульфокислот до тиофенолов проходит ступенчато, по схеме: арилсульфокислота $\rightarrow$ арилсульфохлорид $\rightarrow$ сульфоновая кислота $\rightarrow$ тиофенол. Для восстановления до тиофенолов применяют цинковую пыль в концентрированной соляной кислоте. Написать уравнения реакций для n-толуол-сульфокислоты.

15. Осуществить превращения и назвать вещества $X_1 – X_5$:

этанол + HBr $\rightarrow$ X_1 + Na $\rightarrow$ X_2 ($AlCl_3$, t°) $\rightarrow$ X_3 (t°, катализ) – H_2 $\rightarrow$ X_4 + HCl $\rightarrow$ X_5.

16. Из каких мономеров можно получить прозрачный материал «органическое стекло»? Написать схемы строения соответствующих полимеров.

Вариант 9

1. Определить молекулярную массу алкана, если 4,4 г его взаимодействуют с 3,54 г Cl_2 и образуют 7,84 г хлорпроизводного. Определить формулу алкана, написать его изомеры и назвать их по международной номенклатуре.

2. Вывести все изомерные алкены для углеводорода C_5H_{10}, назвать их по международной номенклатуре. Для одного из изомеров составить схему полимеризации.

3. Написать формулы ацетиленовых углеводородов, при окислении которых образовались следующие кислоты: а) $CH_3CH(CH_3)COOH$ и CH_3CH_2COOH; б) CH_3COOH и $CH_3CH(CH_3)CH_2COOH$; в) две молекулы $CH_3CH(CH_3)COOH$. Назвать исходные углеводороды и составить схемы реакций их окисления.

4. При гидрировании бутадиена-1,3 массой 8,1 г получили смесь бутана и бутена-1. При пропускании этой смеси через раствор брома образовался 1,2-дибромбутан массой 10,8 г. Определить массовые доли углеводородов в полученной смеси. Составить схему полимеризации исходного соединения. (*Ответ*: 32,6 и 67,4 %)

5. В трех стаканчиках налиты жидкости: бензол, стирол, фенилацетилен. При помощи каких реакций можно различить эти вещества? Составить уравнения реакций.

6. Вывести формулы изомерных непредельных спиртов C_4H_8O (восемь изомеров), назвать их по международной номенклатуре. Какие из них не существуют в свободном виде? Для них составить схему изомеризации. Можно ли подвергнуть какой-либо из этих спиртов полимеризации?

7. При взаимодействии раствора фенола в бензоле массой 200 г с избытком бромной воды получили бромпроизводное массой 66,2 г. Определить массовую долю фенола в растворе. (*Ответ*: 9,4 %).

8. Какая масса формалина с массовой долей формальдегида 40% может образоваться, если использовать альдегид, полученный при каталитическом окислении метана объемом 336 л (н.у.) кислородом воздуха? Выход продуктов в реакции окисления равен 60 %. (*Ответ*: 675 г)

9. Олеиновая кислота $C_{17}H_{33}COOH$ при окислении перманганатом калия в щелочной среде образует пеларгоновую кислоту $CH_3–(CH_2)_7–COOH$ и азелаиновую кислоту $HOOC–(CH_2)_7–COOH$. Установить на этом основании строение олеиновой кислоты: определить расположение двойной связи в ее молекуле. Написать уравнение реакции озонолиза олеиновой кислоты.

10. Написать формулы кислот: а) 3,4,5-триоксибензойной; б) 2-окси-изофталевой; в) n-бензолдикарбоновой; г) n-метилбензойной (как она называется по другому?).

11. Написать структурно-графические формулы кислот: а) α-окси-α-метил-янтарной; б) оксималоновой; в) γ-оксикапроновой кислоты; г) α-окси-β, γ-диметилвалериановой кислоты; д) яблочной кислоты.

12. Написать и объяснить реакции получения из толуола: а) о-бром-толуола; б) бромистого бензила (фенилбромметана); в) бромистого бензилидена (фенилдибромметана). Первое соединение нитруют, что получается?

13. Первичный амин массой 12,4 г сожгли, а продукты горения пропустили через избыток раствора щелочи. Газ, не прореагировавший со щелочью, имеет при нормальных условиях объем 4,48 л. Определить формулу амина.

14. Какие вещества получаются при действии на бензолсульфокислоту: а) этиламина; б) анилина; в) этилового спирта; г) фенола; д) гидроксида натрия (водный раствор)?

15. Осуществить превращения, назвать вещества: $CH_2=CH_2 \rightarrow CH_3CH_2Br \rightarrow C_6H_5–CH_2–CH_3 + Br_2\ (h\nu) \rightarrow X + NaOH\ (H_2O) \rightarrow Y + Na \rightarrow Z$.

16. Написать схему образования силоксанового полимера из диэтилдихлорсилана.

Вариант 10

1. Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на смесь иодистого этила и иодистого пропила? Описать химические свойства одного из полученных соединений.

2. Написать уравнения реакции окисления 2-метилпропен-1 перманганатом калия в кислой среде. Что является продуктами окисления? Составить схему полимеризации исходного соединения.

3. Написать уравнения реакций взаимодействия бутин-1 с HI, H_2O, HOBr.

4. Написать уравнения реакций присоединения брома, водорода и бромоводорода к изопрену и уравнение реакции полимеризации изопрена.

5. Какова масса образовавшегося галогенпроизводного, если 19,5 г бензола взаимодействует с хлором, который взят в избытке в следующих условиях: а) в присутствии хлорида железа (III); б) при интенсивном облучении светом. (*Ответ*: 28,125 г, 72,75 г)

6. Получить виниловый и поливиниловый спирты. Каковы их свойства, применение? Составить соответствующие уравнения реакций.

7. Получить простейший фенолоспирт и составить схему его конденсации.

8. Массовые доли углерода, водорода и кислорода в альдегиде составляют соответственно 62,1; 10,3 и 27,6 %. Какой объем водорода при н.у. потребуется для гидрирования этого альдегида массой 14,5 г до спирта? Как указанный альдегид взаимодействует с другой такой же молекулой? (*Ответ*: 5,6 л)

9. Установить строение непредельной кислоты, имеющей формулу $C_6H_{10}O_2$, если известно, что эта кислота при окислении дает пропионовую и малоновую кислоту. С чем может взаимодействовать эта кислота?

10. Написать реакции взаимодействия: а) n-нитробензойной кислоты с PCl_5; б) бромангидрида n-толуолкарбоновой кислоты с калиевой солью этой кислоты; в) фталевой кислоты с гидроксидом кальция; г) бензойной кислоты с пропиловым спиртом; д) дихлорангидрида фталевой кислоты с аммиаком.

11. Написать реакции взаимодействия: а) α-оксиизомасляной кислоты с $Mg(OH)_2$; б) α-оксивалериановой кислоты с уксусным ангидридом ; в) избытка хлористого водорода с α,γ-диоксимасляной кислотой; г) окисление γ-оксимасляной кислоты.

12. Написать и объяснить реакции получения из толуола: а) n-хлор-толуола; б) (n-бромфенил)-дибромметана; в) о-хлорфенил-трихлорметана. На соединение а) действует Cl_2 на свету.

13. Написать уравнения реакций восстановления следующих нитросоединений: а) $CH_3–CH(CH_3)–CH_2NO_2$; б) $CH_3–C(CH_3)_2–NO_2$;

в) $CH_3–CH(CH_3)–CH(CH_3)–CH(NO_2)–CH_3$. Назвать полученные вещества.

14. Какие вещества получаются при действии на бензолсульфохлорид: а) этилового спирта; б) фенола; в) этиламина; г) анилина; д) гидроксида калия (водный раствор)?

15. Осуществить превращения и назвать вещества: $CaC_2 + H_2O \rightarrow$

$X + H_2O\ (HgSO_4, H_2SO_4) \rightarrow Y \rightarrow CH_3CH_2OH\ (Al_2O_3, 350\ °C) \rightarrow Z + Br_2 \rightarrow ?$

16. Как получают волокно нитрон?

Вариант 11

1. Каково строение углеводорода C_8H_{18}, если: а) он может быть получен по методу Вюрца из первичного галогеналкила в качестве единственного продукта реакции; б) при нитровании его по способу Коновалова получается третичное нитросоединение. Написать соответствующие уравнения реакций и назвать все вещества по международной номенклатуре.

2. Написать схемы полимеризации: а) этилена; б) пропанола; в) изобутилена. Как называются образующиеся полимеры? Каковы условия полимеризации указанных алкенов?

3. Какие соединения получаются при действии воды в условиях реакции Кучерова на 4-метил-пентин-1, на винилацетилен.

4. Написать структурно-графические формулы соединений а) пентадиен-1,4; б) 2,3-диметилгексадиен-2,4; в) 3-изопропилгексадиен-1,3; г) 2,2,7,7-тетраметилоктадиен-3,5. Какие из названных веществ имеют сопряженные двойные связи? Составить схему полимеризации вещества а).

5. Рассчитать объем жидкого стирола, который обесцвечивает бромную воду массой 150 г; массовая доля брома в бромной воде 3,2 %. Плотность жидкого стирола 0,91 г/мл. (*Ответ*: 3,43 мл)

6. Составить уравнения реакций между глицерином и следующими веществами: а) натрием; б) бромоводородом; в) азотной кислотой; г) гидроксидом меди (II); г) иодоводородом; д) трехбромистым фосфором; е) уксусной кислотой. Применение глицерина.

7. Имеется смесь фенола с этанолом. К одной половине смеси добавили избыток металлического натрия, получив водород объемом 672 мл (н.у.). К другой половине смеси добавили избыток раствора брома, при этом образовался осадок массой 6,62 г. Определить массовые доли фенола и этанола в смеси. (*Ответ*: 49,5

% этанола; 50,5 % фенола.)

8. Написать реакции действия пятихлористого фосфора на: а) пропаналь; б) бутанон; в) пропилизопропилкетон. Назвать полученные соединения. Соединение б) + $NH_2OH \rightarrow$ то получается? Соединение а) + формальдегид $\rightarrow$?

9. Какое строение имеет непредельная кислота, имеющая формулу $C_5H_8O_2$, если при ее энергичном окислении получается муравьиная и метилмалоновая $HOOC–CH(CH_3)–COOH$ кислота?

10. Получить из толуола: а) о-хлорбензойную кислоту; б) м-нитро-бензойную кислоту; в) n-нитробензойную кислоту; г) м-хлорбензойную кислоту.

11. Написать реакции взаимодействия: а) γ-оксимасляной кислоты с пропионовой кислотой в присутствии кислотного катализатора; б) β-окси-валериановой кислоты с изобутанолом; в) серебряной соли α-оксипропионовой кислоты с бромистым этилом; г) окисление δ-оксивалериановой кислоты.

12. Вывести формулы и назвать монобромпроизводные: а) м-ксилола (4 изомера; б) n-ксилола (2 изомера).

13. Первичные и вторичные нитросоединения конденсируются с альдегидами, образуя нитроспирты. Написать уравнения реакций конденсации: а) нитроэтана с муравьиным альдегидом; б) 2-нитропропана с муравьиным альдегидом.

14. Хлорамин Т – антисептическое средство – получают по схеме:
толуол + $H_2SO_4 \rightarrow$ n-толуолсульфокислота + $PCl_5 \rightarrow$ A + $2NH_3 \rightarrow$ B + NaOCl $\rightarrow$ C. В присутствии воды хлорамин гидролизуется, выделяя хлорноватистую кислоту. Написать уравнения реакций получения хлорамина Т и его гидролиза.

15. Осуществить превращения и назвать вещества: циклогексан$\rightarrow$ C_6H_6 + CH_3CH_2Br ($FeBr_3$)$\rightarrow$X$\rightarrow C_6H_5–CHBr–CH_3 \rightarrow C_6H_5–CHOH–CH_3$ + Na $\rightarrow$ Y.

16. Исходные вещества для синтеза найлона 66 можно получить из бутадиена, используя реакцию 1,4-присоединения хлора. Написать стадии этого синтеза.

Вариант 12

1. Написать структурно-графические формулы двух ближайших гомологов гептана, имеющих в молекуле: а) два третичных атома углерода; б) один четвертичный атом углерода. Назвать эти соединения по международной номенклатуре и для одного из соединений написать уравнение реакции с серной кислотой.

2. Написать уравнение реакции окисления бутен-2 перманганатом калия в кислой среде, если продуктами окисления являются кислота (какая?) и вода. Расставить коэффициенты, используя метод электронного баланса. Написать цис- и транс-изомеры исходного соединения и схему его полимеризации.

3. Осуществить превращения: пропин + HBr $\rightarrow$ A + HBr $\rightarrow$ B. Назвать А и В и гидролизовать В.

4. Назвать по международной номенклатуре соединения: а) $CH_2=C=CH_2$; б) $CH_3–CH=CH–CH_2–CH=CH–CH_3$; в) $CH_2=CH–CH_2–CH=CH–CH_2–CH_3$; г) $CH_3–C(CH_3)=CH–C(CH_3)=CH–CH(CH_3)–CH_3$. Указать соединения с сопряженными двойными связями. Составить схему полимеризации вещества б).

5. Написать уравнения реакций между толуолом и следующими веществами: а) бромом в присутствии бромида железа (III); б) нитрующей смесью (HNO_3 и H_2SO_4); в) раствором перманганата калия; г) этиленом в присутствии хлорида алюминия.

6. Глицеринофталевые смолы. Получение (составить схему), применение.

7. На нейтрализацию смеси фенола с этанолом затратили раствор объемом 50 мл с массовой долей гидроксида натрия 18 % и плотностью 1,2 г/мл. Такая же масса смеси прореагировала с металлическим Na массой 9,2 г. Определить массовые доли фенола и этанола в смеси.

(*Ответ*: фенола 80,9 %; этанола 19,1 %)

8. Для каких из приведенных ниже альдегидов возможны реакции альдольной и кротоновой конденсации: а) уксусный; б) диметилуксусный; в) триметилуксусный. Написать возможные реакции, назвать образующиеся соединения по международной номенклатуре.

9. Малоновый эфир в присутствии катализатора (гидрокарбонат натрия) вступает в реакцию конденсации с 2 моль формальдегида. При этом получается диэтиловый эфир ди(оксиметил)-малоновой кислоты. Написать уравнение этой реакции.

10. Как из м-ксилола получить 2-хлор-1,3-бензолдикарбоновую кислоту? С какими реагентами она взаимодействует?

11. Написать реакцию взаимодействия двух молекул PCl_5 с оксиуксусной кислотой; образующийся продукт взаимодействует с водой (без нагревания). Назвать образующиеся соединения. Как последнее вещество будет взаимодействовать с натрием?

12. Написать формулы следующих веществ: а) n,n'-дибромдифе-нилметан; б) 2,4,6-трихлордифенилметан; в) 4,4'-дибромдифенил.

13. Атом хлора в молекулах орто- и пара-нитрохлорбензолов под влиянием нитрогруппы приобретает высокую подвижность и способность легко замещаться на гидроксил- или аминогруппы. Написать уравнения реакция между орто-нитрохлорбензолом и следующими веществами: а) H_2O, Na_2CO_3 (при 130 °С); б) $2NH_3$ (при 160 °С). Назвать полученные вещества.

14. Написать структурно-графическую формулу соединения состава $C_7H_7BrSO_3$, если известно, что при взаимодействии с PCl_5 оно превращается в вещество состава $C_7H_6BrSO_2Cl$; при десульфировании – в C_7H_7Br, а при сплавлении со щелочью – в 5-бром-3-окситолуол.

15. Осуществить превращения и назвать вещества: $C_6H_5–CH_2CH_3 \rightarrow\rightarrow C_6H_5–CHBr–CH_3 + KOH$ (спирт; $t°$) $\rightarrow X \rightarrow C_6H_5–CHBr–CH_2Br \rightarrow\rightarrow C_6H_5–C\equiv CH \rightarrow C_6H_5–CO–CH_3$.

16. Написать схему строения бутадиен-стирольного каучука, считая для простоты, что он представляет собой регулярный полимер, в котором на одно стирольное звено приходится три бутадиеновых, и что бутадиен реагирует только в положения 1,4.

Вариант 13

1. Описать химические свойства 2,5-диметил-3-этилгексана. В каком валентном состоянии находятся атомы углерода в этом соединении? Что является характерным для этого состояния?

2. Написать уравнение реакции 2-метилбутена-1 с бромной водой, хлорноватистой кислотой HOCl, бромистым водородом. Написать схему полимеризации бутена-2.

3. Получить бутин-1 из бутен-2. Указать условия проведения реакций. Бутин-1 + $H_2O \rightarrow$ **……. .**

4. Написать уравнения реакций, с помощью которых, используя бутадиен-1,3 и неорганические вещества, можно получить 3,4-диметилгексан. Составить схему полимеризации исходного соединения.

5. Стирол: способы получения, химические свойства, полимеризация.

6. Что происходит с глицерином при нагревании с водоотнимающими веществами; при действии PCl_5; при действии азотной кислоты (избыток)? Где применяется глицерин и его производные?

7. Получить этил-фениловый эфир, используя бензол, этанол и неорганические вещества. Написать соответствующие уравнения реакции.

8. Назвать вещества: а) $CH_3–CH_2–CH(CH_3)–CH_2–HCO$; б) H_2CO; в) $CH\equiv C–CH_2–HCO$; г) $CH_3–CO–CO–CH_3$. Для вещества а) написать реакцию с синильной кислотой; для вещества г) написать реакцию с гидроксиламином.

9. Водный раствор вещества, имеющего эмпирическую формулу $C_4H_6O_4$, дает кислотную реакцию на лакмус, а при взаимодействии с едким натром образует вещество состава $C_4H_4O_4Na_2$. При нагревании исследуемого вещества образуется соединение состава $C_4H_4O_3$. Определить строение этого соединения.

10. Написать для салициловой кислоты реакции: а) бромирования; б) нитрования; в) взаимодействия с NaOH; г) взаимодействия с натрием; д) взаимодействия с Na_2CO_3. Почему реакции протекают легче с салициловой кислотой, чем с бензойной?

11. Написать реакцию металлического натрия с α-оксипропионовой кислотой; на образующийся продукт подействовали водой. Назвать образующиеся соединения. Как последнее будет взаимодействовать с уксусной кислотой в присутствии кислотного катализатора?

12. Что получается при нагревании со спиртовым раствором щелочи: а) 2,2-дииодгексана; б) 1,1-дихлорпропана; в) 1,2-дихлорбутана; г) 2,3-дибромбутана; д) 2,3-дибром-2,3-диметилбутана; е) 1,4-

дибромбутана?

13. Написать уравнения реакций: а) анилин + соляная кислота; б) анилин (1 моль) + серная кислота (1 моль), реакция идет на холоду; в) диметиланилин + соляная кислота; г) дифениламин + соляная кислота.

14. Какие вещества образуются, если бензолсульфокислоту обработать хлоридом фосфора (V), затем на одну часть продукта подействовали аммиаком, на другую подействовали метиловым спиртом. На бензолсульфокислоту действуют: а) водным раствором гидроксида калия; б) водой (в прис. H_2SO_4). Составить уравнения реакций для всех случаев.

15. Осуществить превращения, указать условия и назвать вещества:

$CH_4 \rightarrow CH{\equiv}CH \rightarrow C_6H_6 + CH_3Cl\ (AlCl_3) \rightarrow X + KMnO_4 + H_2O,\ t^\circ \rightarrow Y + CH_3OH\ (H^+,\ t^\circ) \rightarrow Z.$

16. Для оценки соотношения стирольных и бутадиеновых звеньев в бутадиен-стирольном каучуке можно использовать титрование бромом. Определить соотношение бутадиеновых и стирольных звеньев в образце каучука, 0,284 г которого присоединяют 0,173 г брома.

Вариант 14

1. Написать реакции получения 2,5-диметилгексана: а) по методу Вюрца; б) гидрированием соответствующих непредельных углеводородов; в) декарбоксилированием соответствующей карбоновой кислоты. Написать реакцию Коновалова указанного соединения.

2. Написать уравнения взаимодействия изобутилена с бромистым водородом, серной кислотой, хлорноватистой кислотой. Написать схему полимеризации изобутилена.

3. Какой алкин можно получить из 1,1-дибромбутана, указать условия проведения реакции. Окислить продукт реакции перманганатом калия в кислой среде.

4. Смесь 1,3-бутадиена и одного из бутинов была полностью поглощена 114,75 г раствора Br_2 в CCl_4 с массовой долей Br_2 40 %. При этом количество Br_2 в растворе уменьшилось в три раза. При пропускании такого же количества образца смеси через аммиачный раствор гидроксида серебра выпал осадок массой 9,4 г. Определить массовые доли компонентов в смеси и строение бутина. (*Ответ*: бутадиен – 38,8 %, бутин 61,2 %)

5. Составить уравнения горения бензола и этилбензола. Почему бензол и его гомологи часто коптят при горении на воздухе? Как можно получить этилбензол? Какое вещество получается при его дегидрировании?

6. Аллиловый спирт вступает в реакции: а) с натрием; б) окисления спиртовой группы; в) каталитического гидрирования; г) с бромом; д) с $KMnO_4$ в щелочной среде. Написать уравнения реакций. Может ли полимеризоваться аллиловый спирт?

7. В трех стаканах без надписей находятся следующие вещества: бутанол-1, этиленгликоль, раствор фенола в бензоле. При помощи каких химических реакций можно различить эти вещества? Написать уравнения реакций.

8. Написать формулы следующих веществ: а) ацетон; б) акролеин; в) кротоновый альдегид; г) бутандион. Для вещества а) написать реакцию с гидразином.

9. Вещество, имеющее состав $C_5H_8O_4$, при нагревании выделяет оксид углерода (IV) и образует кислоту нормального строения. При взаимодействии с этиловым спиртом в присутствии хлороводорода исследуемое соединение дает вещество состава $C_9H_{16}O_4$, которое взаимодействует с металлическим натрием и выделяет при этом водород. Определить строение исследуемого вещества.

10. Составить схему синтеза диметилфталата (средство для отпугивания комаров) из орто-ксилола.

11. Написать реакцию взаимодействия α-оксипропионовой кислоты с двумя молекулами PCl_5. Как образующееся вещество взаимодействует с водой? Назвать образующиеся соединения. Как последнее взаимодействует с гидроксидом натрия?

12. Написать схемы реакций щелочного гидролиза дигалогенпроизводных: а) 1,4-дибром-2-метилбутан; б) 1,3-дихлор-2,2-диметилпропан; в) 2-бром-2-метил-бутан; г) 1-хлор-пропан. Что получается?

13. Написать уравнения реакций между азотистой кислотой и следующими соединениями: а) анилином; б) метиланилином; в) диметиланилином.

14. Написать формулы: а) орто-толуолсульфокислоты; б) мета-бромбензолсульфокислоты; в) 3,5-динитробензолсульфокислоты; г) 1,3,5-бензолтрисульфокислоты. На последнее соединение действуют водным раствором NaOH, что получается?

15. Осуществить превращения, указать условия, назвать вещества: $X + H_2O \rightarrow CH{\equiv}CH$ (С активир., 600 °С) $\rightarrow Y \rightarrow C_6H_5{-}CH_2CH_3 + \ + Br_2(FeBr_3) \rightarrow Z + KMnO_4 + H_2O,\ t^\circ \rightarrow ?$

16. Написать схему строения бутадиен-нитрильного каучука, считая, что он представляет собой регулярный

полимер, в котором на один остаток акрилонитрила приходятся три остатка бутадиена, и что бутадиен реагирует только в положения 1,4.

Вариант 15

1. Определить структурно-графическую формулу углеводорода C_7H_{16}, если известно, что при получении его по способу Вюрца были обнаружены побочные продукты реакции: 2,3-диметилбутан и 2,2,3,3-тетраметилбутан. Написать соответствующие реакции и реакцию сульфирования искомого углеводорода, написать три его изомера.

2. Написать формулы цис- и транс-изомеров для соединений, имеющих приведенные ниже углеродные скелеты и назвать их: а) C–C=C–C–C–C; б) C–C–C=C–C–C; в) C–C–C–C=C–C(C)–C–C; г) C–C(C)–C=C–$(C)_3$.

3. Какие соединения получатся при действии на метил-ацетилен избытка следующих реагентов: амида натрия, аммиачного раствора нитрата серебра, аммиачного раствора хлорида меди (I) и концентрированного раствора $KMnO_4$.

4. Рассчитать относительную плотность бутадиена-1,3 по водороду и по воздуху. Составить схему его полимеризации. Как присоединяется молекула хлороводорода? Написать уравнения реакций.

5. Из н-гексана получен бензол (как?) массой 11,7 г. Какая масса н-гексана была взята для реакции? Как можно получить толуол? На толуол подействовали азотной кислотой в присутствии H_2SO_4. Что получилось и сколько граммов? (*Ответ*: 12,5 г)

6. Написать для бутен-2-ол-1 реакции: а) с металлическим натрием; б) окисления спиртовой группы; в) каталитического гидрирования; г) присоединения хлора; д) действия $KMnO_4$ в щелочной среде. Назвать образующиеся вещества. Возможно ли образование полимера из исходного вещества?

7. В каких реакциях образование высокомолекулярных соединений может участвовать фенол? Привести примеры образования этих соединений.

8. Назвать вещества:

а) $CH_3–CH(CH_3)–CO–CH_3$; б) $CH_2 = C(CH_3)–CH_2–COH$; в) COH–COH; г) $CH_3–CH_2–C(CH_3)_2–COH$. Для вещества б) написать уравнение реакции с водородом в присутствии катализатора.

9. Дано вещество, имеющее эмпирическую формулу $C_4H_6O_4$, обладающее кислотными свойствами. При взаимодействии его с этиловым спиртом в присутствии HCl образуется вещество состава $C_8H_{14}O_4$. Исследуемое соединение при нагревании выделяет оксид углерода (IV) и образует вещество состава $C_3H_6O_2$, обладающее кислотными свойствами. Установить строение исследуемого вещества.

10. Составить схему синтеза амида бензойной кислоты из толуола? С чем взаимодействует бензойная кислота?

11. Как взаимодействует металлический натрий с γ-окси-вале-рианової кислотой? На полученное соединение действуют водой, что получилось? Назвать образующиеся соединения. На последнее соединение действуют пропановой кислотой в присутствии кислотного катализатора. Что получается?

12. Составить схемы гидролиза при действии водного раствора щелочи на моногалогенпроизводные: а) хлористый метил; б) бромистый пропил; в) 2-хлор-4-метилпентан; г) 2-бром-3-метилгексан; д) 3-хлор- 2,5-диметил-гептан. Что получается?

13. Написать для анилина уравнения следующих реакций: а) образование солей с кислотами; б) алкилирование при действии галогеналкилов; в) получение ацетанилида; г) получение хлористого фенилдиазония; д) взаимодействие с бензойным альдегидом.

14. Написать реакции получения из соответствующих углеводородов следующих соединений: а) паратолуолсульфокислоты; б) орто-этилбен-золсульфокислоты; в) мета-бензолсульфокислоты; г) 1,4-дихлор- 2-сульфобензола.

15. Осуществить превращения, указать условия, назвать вещества: $CH{\equiv}CH + H_2O$ (Hg^{2+}, H^+) $\rightarrow$ X + Ag_2O (NH_3, H_2O) $\rightarrow$ Y + Br_2 (P красный)$\rightarrow$ Z + $NH_3 \rightarrow$ M.

16. Написать схемы строения атактического, синдиотактического и изотактического полипропиленов? Каковы свойства полипропилена?

Вариант 16

1. Сколько монопроизводных образуется при нитровании и хлорировании: а) н-пентана; б) 2-метилбутана? Написать уравнения соответствующих реакций и реакцию Вюрца для хлорпроизводных. Назвать образующиеся

продукты по международной номенклатуре.

2. Какой углеводород получается при действии спиртового раствора щелочи на 2-бром-2,4-диметилпентан? Назвать продукт реакции и написать для него реакции с HCl и H_2SO_4, написать цис- и транс-изомеры.

3. Подействовать на метилацетилен избытком водорода, брома, бромистого водорода, воды в присутствии солей двухвалентной ртути, синильной кислоты.

4. Составить уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения: этилен + HBr → X + Na → Y → бутадиен-1,3. Как идет полимеризация последнего соединения, при каких условиях?

5. Из ацетилена объемом 10,08 л при н.у. получен бензол, массовая доля выхода которого 70 %. Какова масса полученного бензола? Бензол подвергли действию концентрированной H_2SO_4, взятой в избытке. Написать уравнения соответствующих реакций. (*Ответ*: 8,19 г)

6. Получить спирты реакцией Гриньяра, исходя из а) формальдегида и бромистого изопропилмагния; б) уксусного альдегида и бромистого втор-бутилмагния; в) метилэтилкетона (как он называется по международной номенклатуре?) и бромистого пропилмагния. Назвать полученные спирты. Какой из них первичный, вторичный, третичный?

7. Рассчитать массу образующегося бромпроизводного, который получается при действии раствора фенола массой 47 г (массовая доля фенола 10 %) на бромную воду массой 1 кг (массовая доля Br_2 3,2 %).

(*Ответ*: 16,55 г)

8. Написать формулы: а) 2,2,6-триметилгептанон-4; б) 3-метил-пентаналь; в) 2-метил-пропандиаль; г) малоновый альдегид. Для вещества г) написать реакцию серебряного зеркала.

9. Малеиновая и фумаровая кислоты – изомеры. Какие? Написать уравнения реакций этих кислот с реагентами: а) водородом (в присутствии платины); б) хлороводородом; в) озоном.

10. Написать уравнения реакций: а) хлористого бензоила с пропанолом-2; б) пара-толуиловой кислоты с нитрующей смесью; в) бензойной кислоты с пятихлористым фосфором; г) бензойной кислоты с хлористым тионилом; д) фталевого ангидрида с метанолом.

11. Написать реакции, протекающие при нагревании: а) γ-оксивале-риановой кислоты; б) α-оксимасляной кислоты. На продукты реакций а) и б) действуют водным раствором NaOH; что образуется?

12. Вывести формулы монобромпроизводных: а) этилена; б) пропилена; в) гексена-3. Назвать их по международной номенклатуре. Какое из них называется бромистым винилом? Какое бромистым аллилом? Составить схему полимеризации последнего.

13. Как изменяется основность в следующем ряду: анилин, дифениламин, трифениламин? Указать, какие из этих аминов способны образовывать соли с кислотами? Какова склонность этих солей к гидролизу?

14. Написать реакции действия: а) водного раствора поташа на пара-толуолсульфокислоту; б) водного раствора KOH на бензолсульфокислоту; образующееся соединение сплавили: а) с KOH; б) с KCN, полученное соединение подвергли гидролизу.

15. Осуществить превращения и назвать вещества:

$CH_3–CH_2–COOH + Br_2\ (t°) \rightarrow X \rightarrow CH_3–CH(NH_2)–COOH \rightarrow CH_3–CH(N^+H_3Cl^-)–COOH \rightarrow CH_3–CH(NH_2)–COOH \rightarrow$

$CH_3–CH(NH_2)–COOCH_3$.

16. Что такое сополимеры? Привести примеры.

Вариант 17

1. Написать в развернутом виде структурно-графические формулы углеводородов: а) $(CH_3)_2CHCH(C_2H_5)_2$; б) $(CH_3)_2CH(CH_2)_3CH(C_4H_9)CH_3$. Назвать их по международной номенклатуре, записать реакции этих соединений с серной кислотой. Написать по три изомера для каждого соединения и назвать эти изомеры.

2. Написать схему полимеризации 3,4-диметилгексена-2, уравнения взаимодействия его с HCl, HOCl, H_2O. Назвать полученные соединения.

3. Написать реакцию этилацетилена с амидом натрия, для полученного вещества написать уравнение с бромоводородом.

4. Назвать соединения по международной номенклатуре:

а) $CH_2=CH–CH=CH–CH_3$; б) $CH_2=CH–C\equiv CH$;

в) $CH_3–C(CH_3)=CH–CH(CH_3)–CH=C=CH–CH_3$. Составить схему полимеризации соединения а).

5. К бензолу массой 35,1 г прибавили 48 г брома в присутствии $FeBr_3$. Сколько бромпроизводного образова-

лось? На полученное бромпроизводное подействовали нитрующей смесью, что получилось? Написать соответствующие уравнения реакции. (*Ответ*: 47,1 г)

6. Метанол количеством 0,5 моль нагрели с избытком бромида калия и серной кислоты, получили 38 г соответствующего соединения. Определить его выход в процентах. С какими веществами может реагировать метанол? (*Ответ*: 80 %)

7. Рассчитать массу нитропроизводного, который образуется при взаимодействии фенола с раствором азотной кислоты объемом 300 мл (массовая доля HNO_3 80 %, плотность раствора 1,45 г/мл). (*Ответ*: 421,7 г)

8. Дописать реакции, назвать вещества: а) $CH_2{=}CH{-}HCO + Br_2 \rightarrow$;

б) $CH_2OH{-}CH_2OH + O_2$ (Cu, 250 °C) $\rightarrow$; в) $CH_3{-}HCO + HCN \rightarrow$. Можно ли полимеризовать вещество а)?

9. Написать уравнения реакций взаимодействия этилового эфира хлоруксусной кислоты с натриймалоновым эфиром, гидролиза полученного вещества и последующего за этим декарбоксилирования (конечный продукт – янтарная кислота).

10. Составить схему превращений: кумол (изопропилбензол) → перекись изопропилбензола → фенол → 2,4-дихлорфенол → 2,4-дихлорфенолят натрия → 2,4-дихлорфениловый эфир уксусной кислоты.

11. Что происходит при нагревании: а) δ-оксивалериановой кислоты;

б) α-окси-β-метилвалериановой кислоты. На образующиеся соединения: в реакции б) подействовали водой в присутствии разбавленной кислоты; в реакции а) подействовали водным раствором NaOH. Что образуется?

12. Первичный галогенид C_4H_9Br реагирует с горячим спиртовым раствором KOH, образуя соединение А; гидробромирование А дает соединение Б – изомер исходного галогенида; когда Б обрабатывают натрием, получают C_8H_{18}, отличный от продукта взаимодействия н-бутилбромида с натрием. Каков первичный галогенид? А и Б?

13. Получить пара-нитроанилин из анилина. С какими веществами он может взаимодействовать? Написать уравнения реакций.

14. Написать схему сульфирования веществ: а) толуола; б) пара-нитро-толуола; в) мета-нитробензойной кислоты; г) орто-хлортолуола; д) орто-толуолсульфокислоты.

15. Осуществить превращения, указать условия, назвать вещества: $C_3H_8 \rightarrow CH_3{-}CHBr{-}CH_3 + NaOH\ (H_2O) \rightarrow X + KMnO_4\ (H_2O) \rightarrow Y + H_2$ (Ni, P, $t°$) $\rightarrow Z + CH_3CH_2COOH$ (H^+, $t°$) $\rightarrow M + H_2O$ (H^+, $t°$).

16. Натуральный каучук.

Вариант 18

1. Какой объем 9,19 % раствора едкого натра (пл. 1,1 г/см^3) потребуется для поглощения газа (н.у.), выделяющегося при полном сгорании 2,12 г предельного углеводорода, содержащего 32 водородных атома в молекуле, если в результате образуется кислая соль?

2. При помощи каких реакций можно осуществить следующие превращения: а) пентен-1 → пентен-2; б) 3-метилбутен-1 → 2-метилбутен-2. Для последнего написать цис- и транс-изомеры.

3. Написать структурно-графические формулы алкинов состава C_6H_{10}, назвать их по международной номенклатуре и для одного из них написать реакцию Кучерова.

4. Какой объем водорода при н.у. может быть присоединен к 16,2 г бутадиена-1,3 при его гидратации? Составить схему полимеризации изопрена. (*Ответ*: 13,44 л)

5. Из циклогексана массой 9,24 г в присутствии никелевого катализатора получен бензол. Рассчитать объем бензола, если его плотность равна 0,88 г/мл. Как из бензола получить этилбензол, а затем стирол?

(*Ответ*: 9,75 мл)

6. При нагревании предельного одноатомного спирта массой 12 г с конц. H_2SO_4 образовался…. (что?) массой 6,3 г. Выход продукта составил 75%. Определить формулу исходного спирта. С чем исходный спирт взаимодействует?

7. К 4-метилфенолу добавили гидроксид натрия. В реакционную смесь внесли хлорбензол. Какое вещество образуется при этом? Написать уравнение реакции. Составить изомерные соединения образующегося вещества.

8. Назвать вещества: а) $CH_3{-}CO{-}CH(CH_3){-}CH(CH_3){-}CH_3$;

б) $HOC{-}CH(CH_3){-}COH$; в) $CH_2Cl{-}C(CH_3)_2{-}COH$; г) $CH_3{-}CO{-}CO{-}CH_3$. Для вещества а) написать реакцию с гидросульфитом натрия.

9. Высокая подвижность водорода метиленовой группы в малоновой кислоте обеспечивает ее конденсацию с альдегидами (в присутствии оснований). Объяснить причину подвижности атомов водорода. Написать уравнения реакций конденсации малоновой кислоты: а) с 1 моль уксусного альдегида; б) с 2 моль этого же альдегида.

10. Написать формулы кислот: а) орто-бромбензойной; б) пара-амино-бензойной; в) мета-нитробензойной;

г) орто-сульфобензойной; д) 3-бром-фталевой; е) нитротерефталевой.

11. Написать реакции между: а) лактидом α-оксивалериановой кислоты и водным раствором NaOH; б) лактоном γ-оксимасляной кислоты и водным раствором NaOH; в) металлическим натрием и γ-оксимасляной кислотой.

12. $C_5H_{11}Br$ при гидролизе дает третичный спирт, а при дегидробромировании – триметилэтилен. Установить строение исходного вещества.

13. Получить из анилина орто-броманилин (через ацетанилид). Написать реакцию: а) анилин + H_2SO_4 → сульфаниловая кислота; б) анилин + + $NaNO_2$ + HCl →.

14. Составить уравнения последовательных превращений: $CH_3-C_6H_5$ → → орто-$CH_3-C_6H_4-SO_3H$ → орто-$CH_3-C_6H_4-SO_3Na$ → орто-$CH_3-C_6H_4-OH$ + H_2SO_4 → ….. + Na → ….. .

15. Осуществить превращения: $CH_3CH_2CH_3$ → $CH_3-CHBr-CH_3$ + + KOH (спирт, t°) → X → $CH_2Br-CHBr-CH_3$ → $CH\equiv C-CH_3$ + Ag_2O (NH_3, H_2O) → −Y. Назвать вещества по международной номенклатуре.

16. Синтетические каучуки.

Вариант 19

1. Двумя способами получить из метана этан, используя неорганические реагенты. Этан подвергается бромированию. При каких условиях? Реакция Коновалова для этана. Написать все уравнения.

2. Определить молекулярную массу алкена, зная, что 0,7 г этого вещества присоединяют 1,6 г брома. Написать структурно-графические формулы изомеров и назвать их.

3. Химические свойства ацетилена: а) полимеризация в присутствии активированного угля; б) взаимодействие с Cu_2Cl_2; в) реакция Кучерова; г) получение акрилонитрила; д) взаимодействие с формальдегидом.

4. При дегидратации этилового спирта массой 36,8 г по способу Лебедева получен бутадиен-1,3 объемом 5,6 л (н.у.). Вычислить массовую долю выхода продукта. Как этот продукт взаимодействует с бромом, с бромоводородом? Составить схемы его возможных полимеризаций.

(*Ответ*: 62,5 %)

5. Рассчитать массу гептана, необходимую для получения 8,97 г толуола, если массовая доля выхода толуола равна 65%. Из толуола получить стирол и составить схему его полимеризации. (*Ответ*: 15 г)

6. В трех пробирках без надписей находятся жидкости: н-пропанол, 1-хлорбутан и глицерин. Как можно различить эти вещества? Написать уравнения реакций: а) н-пропанол + Na → …..; б) н-пропанол + CH_3OH (H_2SO_4) → ….. .

7. К раствору фенола в бензоле массой 40 г добавили избыток бромной воды, получено бромпроизводное массой 9,93 г. Определить массовую долю фенола в исходном растворе. С чем может прореагировать полученное бромпроизводное? (*Ответ*: 7,05 %)

8. Дописать реакции: а) $CH_3-CH(CH_3)-COH$ + NH_2-NH_2 → …..;

б) $CH\equiv C-CH=CH_2$ + HOH (Hg^{2+}) → A + H_2, катализ. → Б;

в) $CH_3-CO-CH_2-CH_3$ + CH_3MgBr (абс. эфир) → A + HOH → Б.

Назвать вещества А и Б.

9. Написать структурно-графические формулы изомерных двухосновных кислот, имеющих общую формулу: а) $C_6H_6(COOH)_2$ (четыре изомера); б) $C_4H_8(COOH)_2$ (восемь изомеров). Назвать изомеры по международной номенклатуре.

10. Написать реакции, протекающие в присутствии конц. H_2SO_4 при взаимодействии: а) бензойной кислоты и пропилового спирта; б) орто-толуиловой кислоты и метилового спирта; в) фенилуксусной кислоты и изобутилового спирта.

11. Написать реакции между: а) лактидом α-оксиизомасляной кислоты и водным раствором KOH; б) лактоном δ-оксикапроновой кислоты и водным раствором NaOH; в) двумя молекулами оксиуксусной кислоты при нагревании.

12. C_4H_9Br при гидролизе превращается в первичный спирт, при дегидробромировании и последующем гидробромировании образует третичный бромид. Каково строение исходного вещества?

13. При действии нитрующей смеси на диметиланилин образуется взрывчатое вещество – тетрил (тетранитрометил-анилин). Составить уравнение реакций получения тетрила. С чем может взаимодействовать диметила-

нилин?

14. Составить схему превращений: $CH_3–C_6H_5 + [O] \rightarrow ? + HOSO_3H \rightarrow ? + PCl_5 \rightarrow ? + NaO–CH(CH_3)_2 \rightarrow ?$

15. Осуществить превращения: $CO + H_2(t°) \rightarrow X_1 + CH_3CH_2COOH\ (H^+, t°) \rightarrow X_2 + NaOH\ (H_2O) \rightarrow X_3 + Cu_3COCl \rightarrow X_4 + NH_3 \rightarrow X_5 + X_6$. Назвать вещества $X_1 – X_6$.

16. Бутадиен-стирольный и изопреновый каучуки.

Вариант 20

1. Из метана двумя способами получить пропан, используя неорганические реагенты.

2. Какие из перечисленный веществ реагируют с $CH_3–C(CH_3)=CH_2$: H_2, циклогексан, $KMnO_4$, $CH_3CH_2CH_3$, C_6H_5COOH (бензойная кислота). Написать уравнения реакций и указать условия их протекания. Написать схему полимеризации исходного вещества.

3. Какой объем ацетилена при н.у. необходимо взять для реакции с 8 г брома при получении 1,1,2,2-тетрабромэтана? Какие связи в ацетилене?

4. Изопрен, полученный при дегидрировании 2-метилбутана, пропустили через избыток бромной воды, получив бромпроизводное массой 58,2 г. Рассчитать массу 2-метилбутана, взятого для реакции. Составить схему полимеризации изопрена. (*Ответ*: 10,8 г)

5. Рассчитать объем водорода, измеренный при н.у., который образуется при циклизации и дегидрировании до ароматического углеводорода н-гексана объемом 200 мл и плотностью 0,66 г/мл.. Реакция идет с выходом 65 %. В каких условиях идет образование ароматического углеводорода? Составить схему сополимеризации стирола с бутадиеном-1,3.

(Ответ: 89,4 мл)

6. При каталитическом дегидрировании этанола массой 1,84 г получили газ, который прореагировал с бромом, содержавшемся в хлороформовом растворе массой 50 г. Массовая доля брома в этом растворе 8%. Определить выход продукта дегидратации спирта, если выход реакции бромирования количественный. Написать уравнения: этанол + $HNO_3 \rightarrow ?$; этанол + H_2SO_4 (t > 140 °C) $\rightarrow$; этанол + H_2SO_4 (t комн.).

7. Написать уравнения реакций 3,5-диметилфенола со следующими веществами: а) калием; б) гидроксидом калия; в) бромной водой; г) 2-бромпропаном (в присутствии щелочи). Окислить последнее полученное соединение (условный окислитель), составить схему.

8. Дописать реакции : а) $CH_3–CH(CH_3)–COH + NH_3 \rightarrow$ …..;

б) $CH_3–CHOH–CH_2–CH_3 + [O] \rightarrow$…..; в) $CH_3–CH_2–CO–CH_3 + PCl_5 \rightarrow$…..;

г) $CH_3–COH + Cl_2$ (облучение) $\rightarrow$ …… Назвать образующиеся вещества.

9. При нагревании малоновой кислоты было получено 560 мл оксида углерода (IV). Сколько малоновой кислоты было израсходовано и сколько получилось одноосновной кислоты?

10. Написать реакции при действии аммиака: а) на хлорангидрид бензойной кислоты; б) на дихлорангидрид фталевой кислоты; в) на бромангидрид пара-толуиловой кислоты. Как идет нитрование фталевой кислоты?

11. Получить молочную кислоту из пропионовой, используя неорганические реагенты.

12. $C_6H_{13}Br$ с магнием в эфире образует галоген-магний-алкил (реактив Гриньяра), гидролиз которого дает гексан, а обработка натрием – 4,5-диэтилоктан. Написать уравнения реакций.

13. Ацетанилид получают ацилированием анилина хлористым ацетилом. Какие ацетилирующие агенты можно использовать вместо хлористого ацетила? С чем еще может взаимодействовать анилин?

14. Составить схему превращений: $CH_3–C_6H_5 \rightarrow$ пара $CH_3–C_6H_4– –SO_3H \rightarrow$ пара-$CH_3–C_6H_4–SO_2OC_2H_5 + H_2O\ (H^+) \rightarrow ? + ? + Na \rightarrow ? + +? + NaOH$ (сплавление) $\rightarrow ?$

15. Осуществить превращения, назвать вещества: $X + Na \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3 + Br_2\ (h\nu) \rightarrow Y \rightarrow CH_3CH=CHCH_3 \rightarrow CH_3COOH + NaHCO_3 \rightarrow Z$.

16. Бутилкаучуки, хлоропреновый каучук.

Вариант 21

1. Из метана получить 2, 3-диметилбутан, используя неорганические реагенты.

2. Какой углеводород можно получить при дегидратации спирта $CH_3–CHOH–CH(CH_3)–CH_3$? Назвать углеводород и написать реакции этого углеводорода с HBr, HOCl и H_2SO_4 и составить схему его полимеризации.

3. Какие из перечисленных веществ реагируют с $CH_3–C≡CH$: H_2O, Ag_2O, циклогексан, H_2, $CH_3CH_2CH_3$? Написать уравнения реакций и указать условия их протекания.

4. Смесь бутадиена-1,3 и бутена-2 массой 22,1 г подвергли каталитическому гидрированию, получив бутан объемом 896 л при н.у. Рассчитать массовую долю бутадиена-1,3 в исходной смеси, как он взаимодействует с HBr и как полимеризуется?

5. Осуществить превращения: $C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 \rightarrow C_6H_5–C_2H_5 \rightarrow C_6H_5–COOH \rightarrow$ мета-$NO_2–C_6H_4–COOH$. В каких условиях протекают реакции? Написать уравнения. Составить схему сополимеризации стирола с акрилонитрилом $CH_2=CH–CN$.

6. Составить структурно-графические формулы следующих соединений: а) бутантетрол-1,2,3,4; б) пропантриол-1,1,1; в) пропандиол-1,2; г) 2,3-диметилбутандиол-2,3; д) пентандиол-1,5. Какие из них в свободном виде не существуют? Что с ними происходит в момент образования? Написать схему превращений: соединение «д» + $Na \rightarrow$ ….. .

7. Изомерные дибромпроизводные фенолы имеют состав $C_6H_3Br_2OH$. Сколько фенолов соответствует этой формуле? Написать структурно-графические формулы. Написать реакцию одного из изомеров с раствором KOH, а полученного соединения с хлорангидридом уксусной кислоты.

8. Дописать реакции: а) $CH_3–COH + CH_3–COH$ в слабоосновной среде $\rightarrow$ б) $CH_3–CO–CH_2–CO–CH_3 + NH_2OH \rightarrow$ ….. в) $CH_3–CO–CH_2–CH_3 + HCN \rightarrow$ ….. г) $CH_3–CO–CH_3 + NaHSO_3 \rightarrow$…. .

9. Для каких из приведенных кислот возможна геометрическая изомерия? Написать формулы цис-– и транс-изомеров:

а) $CH_3–CH=CH–COOH$; б) $CH_2=CH–CH_2–COOH$;

в) $CH_3–CH=CH–CH_2–COOH$; г) $CH_3–CH_2–CH=CH–COOH$;

д) $CH_3–C(CH_3)=CH–COOH$; е) $CH_3–(CH_2)_7–CH=CH–(CH_2)_7COOH$.

Когда невозможна цис-транс-изомерия? Как называется кислота е) и ее изомер?

10. Написать реакцию взаимодействия: а) бензойного ангидрида с этиловым спиртом; б) фталевого ангидрида с метиловым спиртом; в) салициловой кислоты с едким натром; г) салициловой кислоты с нитрующей смесью.

11. Написать реакции, происходящие при нагревании: а) β-окси-масляной кислоты; б) α-окси-γ-метилвалериановой кислоты; в) δ-окси-капроновой кислоты. Что представляют собой образующиеся вещества?

2. Из толуола получить: а) орто- и пара-хлортолуол; б) хлористый бензил; в) хлористый бензилиден. Для полученных галогенпроизводных написать уравнения реакций с водным раствором щелочи.

13. Написать уравнения реакций: а) мета-толуидин + хлористый ацетил; б) пара-толуидин + уксусный ангидрид; в) пара-нитроанилин + хлористый ацетил; г) $CH_3–C_6H_4–NHCH_3$ + хлористый бензоил; д) дифениламин + хлористый ацетил.

14. Составить уравнения реакций превращений: $C_6H_6 + H_2SO_4 \rightarrow \rightarrow X + H_2SO_4 \rightarrow Y + 2NaOH \rightarrow Z$ +2NaOH (сплавление).

15. Осуществить превращения, назвать вещества: $CH_3CH_2CH_2CH_3 \rightarrow CH_3CHBrCH_2CH_3 \rightarrow CH_3CH=CHCH_3 + Br_2(CCl_4) \rightarrow$ ….. $\rightarrow CH_3–C≡C–CH_3 + H_2O$ ($HgSO_4$, H_2SO_4) $\rightarrow$ …..

16. Привести примеры высокомолекулярных соединений, относящихся к полиолефинам.

Вариант 22

1. Написать схемы получения изобутана (один способ из метана) и описать его химические свойства.

2. Определить структурно-графическую формулу алкена, если известно, что при взаимодействии 11,2 г его с избытком бромоводорода образуется 27,4 г бромпроизводного с атомом брома при третичном атоме углерода.

3. Получить из соответствующего дигалогенпроизводного изопропилацетилен и написать для него уравнения реакций с избытком HBr, водой и аммиачным раствором оксида серебра.

4. Объемная доля н-бутана в смеси с метанолом составляет 80 %. При пропускании этой смеси объемом 8,4 л над катализатором (Cr_2O_3, Al_2O_3) получен бутадиен-1,3 объемом 4,48 л. Рассчитать массовую долю выхода бутадиена-1,3. Как он может полимеризоваться? Объемы газов указаны при н.ф.у. (*Ответ*: 66,7 %)

5. Осуществить превращения: $CH_3–CH_2Cl \rightarrow CH_2=CH_2 \rightarrow CH_2Br–CH_2Br \rightarrow CH\equiv CH \rightarrow C_6H_6–CH_3 \rightarrow$ орто-$Br–C_6H_4–CH_3$ + пара-$Br–C_6H_4–CH_3$. В каких условиях идут эти реакции? Составить схему полимеризации фенилэтилена.

6. При взаимодействии 78,2 г глицерина с азотной кислотой получено 181,6 г нитроглицерина. Рассчитать массовую долю выхода продукта реакции. Написать реакцию гидроксида меди (II) с глицерином. (*Ответ*: 94,1 %)

7. Написать последовательные реакции, с помощью которых можно получить из бензола: а) парафенолсульфокислоту; б) мета-нитрофенол; в) 2,4- дихлорфенол; г) пикриновую кислоту (2,4,6-тринитрофенол). Объяснить реакции.

8. Написать формулы: а) кротоновый альдегид; б) 2,4-пентадион; в) 3,3-диметилгексаналь; г) 2,2-диметил-3-этилпентаналь. Для вещества б) написать реакцию с гидроксиламином.

9. Как называются кислоты: а) $CH_3(CH_2)_{14}COOH$; б) $CH_3(CH_2)_{16}CO\,OH$? С чем они могут взаимодействовать? Какие карбоновые кислоты называют высшими жирными кислотами?

10. Написать реакцию образования: а) диметилового эфира фталевой кислоты; б) бромангидрида паратолуиловой кислоты; в) диамида фталевой кислоты; г) бензоата натрия.

11. Что происходит при нагревании: а) δ-окси-α-метилвалериановой кислоты; б) β-оксивалериановой кислоты; в) молочной кислоты? Назвать образующиеся вещества.

12. Написать уравнения реакций хлористого изобутила: а) с цианистым калием; б) с аммиаком; в) с этилатом натрия; г) со спиртовым и водным растворами щелочи.

13. При взаимодействии ароматических первичных аминов с ароматическими альдегидами образуются азометины (Шиффовы основания). Написать уравнение реакции между анилином и бензойным альдегидом. Указать, какие амины и альдегиды надо взять для получения следующих азометинов:

а) мета-$NO_2–C_6H_4–N=CH–C_6H_5$; б) $C_6H_5–N=CH–C_6H_4–NO_2$(мета).

14. Из бензола получить бензолсульфокислоту, а из него хлорамид Б.

15. Осуществить превращения, назвать вещества: $X \rightarrow CH\equiv CH \rightarrow C_6H_6 \rightarrow C_6H_5\text{-}NO_2 + Fe, HCl \rightarrow Y + HNO_2$ (HCl).

16. Какой путь получения синтетического каучука разработал С.В. Лебедев? Привести уравнения реакций.

Вариант 23

1. Из метана разными способами (не менее 2-х) получить гексан, используя неорганические реагенты.

2. Какие соединения могут быть получены из изомерных бутиленов при действии на них серной кислотой, а затем водой? Написать уравнения реакций и для одного из бутиленов написать цис- и транс-изомеры.

3. Написать для 3-метил-пентина-1 уравнения реакций с хлором, HCl, натрием, водой.

4. Написать структурно-графические формулы углеводородов: а) пропадиен; б) 2-метил-пентадиен-1,3; в) гексадиен-2,4; г) 2,3-диметил-бутадиен-1,3. Какие из них относятся к диенам с кумулированными, с сопряженными и с изолированными двойными связями? Составить схему полимеризации соединения в).

5. Осуществить следующие превращения: метан $\rightarrow$ А $\rightarrow$ бензол $\rightarrow$ Б $\rightarrow$ дифенил. Указать условия протекания реакций, назвать вещества А и Б. Составить схему полимеризации пара-хлорстирола.

6. При взаимодействии 11,4 г двухатомного предельного спирта с бромоводородом получено 30,3 г бромпроизводного. Какой спирт был взят для этой реакции? На этот спирт подействовали: а) азотной кислотой; б)

гидроксидом меди (II). Что получилось?

7. Написать последовательные реакции, с помощью которых можно получить: а) из толуола пара-крезол; б) из нитробензола м-нитрофенол; в) из нафталина – α-нафтол. Объяснить реакции.

8. Полимеризация формальдегида.

9. Написать формулы: а) пентен-2-овая кислота; б) 2-метил-гексен- 2-овая кислота; в) 3,5-диметил-гептен-3-овая кислота; г) 3-метил-бутен- 2-овая кислота; д) 4-метил-пентин-2-овая кислота. Какой полимер соответствует последней кислоте?

10. Написать схему синтеза пропилового эфира пара-оксибензойной кислоты (консерванта для косметических композиций) из пара-крезола и пропилена.

11. Написать реакции, происходящие при нагревании: а) β-окси- α-метил-капроновой кислоты; б) γ-оксивалериановой кислоты; в) α-окси-пропионовой кислоты. Что представляют собой образующиеся продукты?

12. Назвать соединения по международной номенклатуре:

а) $CH_3–C(CH_3)_2–CH_2Br$; б) $CH_3–CHBr–CH(CH_3)–CH(CH_3)–CH_3$;

в) $CH_3–CBr(CH_3)–CH=CH_2$; г) $CH_3–CH(CH_3)–CCl(CH_3)–CH_2–CH_3$;

д) $CF_3–CF_2–CF_2–CF_3$; е) $CHCl=CCl_2$.

13. Написать уравнения последовательных реакций, приводящих к получению пара-нитроанилина из бензола.

14. Из бензола получить мета-бензолсульфокислоту, на которую подействовать пятихлористым фосфором, а на образовавшийся продукт – аммиаком. Полученное вещество обработали хлорноватистой кислотой. Составить уравнения реакций.

15. Осуществить превращения, назвать вещества: $X + Na \rightarrow CH_3CH_3 + Br_2(h\nu) \rightarrow Y + KOH$ (спирт, t) $\rightarrow Z \rightarrow CH_2OH– CH_2OH + Cu(OH)_2 \rightarrow M$.

16. Сколько изопреновых звеньев должна содержать макромолекула натурального каучука при молекулярной массе, равной одному миллиону?

Вариант 24

1. Написать в развернутом виде структурно-графические формулы углеводородов: а) $CH(CH_3)_2(CH_2)_2CH(CH_3)(C_2H_5)$; б) $(CH_3)_3CCH(CH_3)_2$. Назвать их по международной номенклатуре. Для соединения б) записать реакцию с азотной кислотой.

2. Получить любым способом 2-метил-пентен-1 и написать для него реакции с HBr и HOCl. Возможно ли для него существование цис- и транс-изомеров?

3. В каких условиях и какими способами можно осуществить следующие превращения: а) $CH_4 \rightarrow CH≡CH$; б) $CH_4 \rightarrow CH≡C–CH_3$?

4. Охарактеризовать химические свойства диеновых углеводородов(на примере пентадиена-1,3); написать уравнения реакций и указать условия их проведения: а) присоединения H_2, Br_2, HBr, HOBr; б) горения; в) полимеризации.

5. Ароматический углеводород состава C_9H_8 обесцвечивает раствор брома, присоединяя две молекулы Br_2, а при окислении образует кислоту $C_6H_5–COOH$; с аммиачным раствором окиси серебра дает осадок. Указать формулу и названиеуглеводорода, составить уравнение реакций. Может ли этот углеводород полимеризоваться?

6. При взаимодействии бутанола-2 массой 7,4 г с избытком бромоводорода получили бромпроизводное, из которого синтезировали 3,4-диметилгексан массой 3,99 г. Определить выход продукта реакции. Что получится при дегидратации бутанола-2? (*Ответ*: 70 %)

7. Фенол взаимодействует с уксусным альдегидом. Что получается? Как называют такие реакции?

8. При окислении смеси пропаналя и 2-метил-пропаналя массой 1,88 г аммиачным раствором оксида серебра образовался осадок массой 6,48 г. Вычислить массовую долю пропаналя в исходной смеси. (*Ответ*: 61,7 %)

9. Написать схемы полимеризации: а) метилового эфира акриловой кислоты; б) метилового эфира метакри-

ловой кислоты. Указать практическое значение образующихся полимеров.

10. Написать схему синтеза бензилового эфира мета-нитро-бензойной кислоты из толуола.

11. Получить яблочную кислоту из янтарной, используя неорганические реагенты.

12. Написать структурно-графические формулы соединений: а) 3-метил-2-хлорпентана; б) 2,2-диметил-3-хлоргексана; в) 3-хлор-бутена-1; г) 4-бром-4-метил-гексена-2; д) 2-бром-3-метил-бутана.

13. Получить сульфаниловую кислоту из бензола. Написать уравнения последовательных реакций и назвать промежуточные соединения.

14. Составить уравнения реакций для следующих превращений: $C_6H_6 + H_2SO_4 \rightarrow\ldots.. + PCl_5 \rightarrow\ldots.. + NaO–(CH_2)_2–CH_3 \rightarrow\ldots.. + H_2O\ (H^+) \rightarrow \ldots.. + NaOH$ (раствор) $\rightarrow$ ….. + NaOH (сплавл).

15. Осуществить превращения, назвать вещества: $CH{\equiv}CH \rightarrow C_6H_6 \rightarrow C_6H_5–CH_3 + HNO_3\ (+H_2SO_4) \rightarrow X \rightarrow Cl[H_3N^+–C_6H_4–CH_3] \rightarrow$ пара-$NH_2–C_6H_4–CH_3$.

16. Что такое гуттаперча, написать схему строения.

Вариант 25

1. Из метана при помощи неорганических реагентов получить 2-метил-пентан и провести с ним реакцию Коновалова.

2. Написать схему окисления 2-метил-пентана-1 разбавленным водным раствором $KMnO_4$ и концентрированным раствором $KMnO_4$. Возможно ли для него существование цис- и транс-изомеров?

3. Написать для 3-метил-бутина-1 уравнения реакций с бромом, бромоводородом, натрием, водой.

4. Какие вещества называются каучуками? Привести примеры, указать свойства.

5. Два ароматических углеводорода состава $C_{10}H_{10}$ обесцвечивают раствор брома, при этом каждый присоединяет по две молекулы Br_2. При присоединении двух молекул H_2 оба превращаются в пара-диэтилбензол. Один из углеводородов образует осадок с аммиакатом однохлористой меди $[Cu(NH_3)_2]Cl$. Указать формулы обоих углеводородов. Написать уравнения реакций, подтверждающих строение углеводородов.

6. Какой объем водорода при н.у. может быть получен при взаимодействии металлического натрия массой 1,6 г со смесью метанола и этанола массой 2,48 г? Массовая доля метанола в смеси составляет 25,8 %, этанола – 74,2 %. (*Ответ*: 672 мл)

7. Высокомолекулярное соединение образуется из пара-крезола и формальдегида. Составить схему. Как называются такие реакции?

8. Составить уравнения реакций между ацетальдегидом и следующими веществами: а) водородом (в присутствии металлического катализатора); б) с пятихлористым фосфором; в) аммиачным раствором оксида серебра; г) синильной кислотой; д) гидразином.

9. Написать реакции, протекающие при нагревании кислот: а) метилмалоновой; б) щавелевой; в) метилянтарной; г) глутаровой (пентандиовой). Назвать образующиеся соединения. В чем причина различного протекания реакций приведенных двухосновных кислот?

10. Составить схему синтеза бензилбензоата (бензилового эфира бензойной кислоты) из толуола.

11. Получить α-оксикислоту из бутаналя (оксинитрильный синтез – использование HCN).

12. Написать уравнения реакций: а) 2-метил-2,4-дихлорбутана со спиртовым и водным растворами щелочи; б) 2-иод-2-метилпентана с иодистым водородом и магнием в среде абсолютного эфира.

13. Что и сколько может быть получено при взаимодействии анилина массой 18,6 г с бромом массой 104 г. (*Ответ*: 66 г)

14. Получить из толуола хлорамин Т. Написать соответствующие уравнения реакций.

15. Осуществить превращения, назвать вещества:
$CH_2Br–CHBr–CH_3 \rightarrow CH{\equiv}C–CH_3 \rightarrow CH_3–CO–CH_3 \rightarrow CH_3–CHOH–CH_3 + C_6H_5–COOH \rightarrow X + H_2O$ (NaOH – щелочной гидролиз) $\rightarrow$ Y.

16. Что такое хлоропреновый каучук? Как синтезировать необходимый для его получения мономер?

Вариант 26

1. При сгорании 6,72 л (н.у.) некоторого углеводорода получено 26,88 л (н.у.) углекислого газа и воды. Определить молекулярную формулу углеводорода. Возможно ли существование изомеров этого углеводорода?

2. Написать схему перехода от 3-метил-пентена-1 к 3-метил-пентену-2 и для последнего написать реакции с

HCl и HOCl. Возможно ли для него существование цис- и транс-изомеров?

3. Любым способом получить 3-метил-пентин-1 и для него написать уравнения реакций: а) с водой; б) с аммиачным раствором оксида серебра.

4. Какое строение имеет диен C_5H_8, если при его озонолизе образуются формальдегид (CH_2O), уксусный альдегид (CH_3CHO), глиоксаль (OHC–CHO)? Составить схему полимеризации исходного углеводорода.

5. Написать возможные формулы ароматических углеводородов состава $C_{10}H_{14}$, при окислении которых образуются: а) бензойная кислота; б) изофталевая кислота (мета-HOOC–C_6H_4–COOH).

6. Написать уравнения реакций этиленгликоля и глицерина с азотной кислотой. Какое применение имеет продукт, образующийся при действии нитрующей смеси на глицерин?

7. Какие соединения образуются при действии: а) бромной воды на фенол; б) избытка азотной кислоты на мета-крезол; в) серной кислоты на фенол (при 20 и 100 °С)?

8. Написать схемы реакций альдольной и кротоновой конденсаций бензальдегида с ацетоном.

9. Написать структурно-графическую формулу вещества состава $C_9H_6O_2$, если известно, что водный раствор его имеет кислую реакцию, а при взаимодействии с раствором едкого натра образуется соль, сплавление которой с едким натром дает этан.

10. Написать уравнения реакций образования: а) диэтилового эфира фталевой кислоты; б) диметилового эфира терефталевой кислоты. Терефталевая кислота + этиленгликоль $\rightarrow$ поликонденсация.

11. Написать уравнения реакций: а) HOOC–CH(OH)–CH_2–COOH – нагревание; б) CH_3–CH(OH)–COOH + $KMnO_4$ + H_2O $\rightarrow$ **…..;**

в) $HOCH_2$–CH_2–CH_2–COOH + $KMnO_4$ + H_2O $\rightarrow$ ….. Назвать исходные и конечные соединения.

12. Написать уравнения реакций 2-бром-2-метил-бутана со следующими реагентами: а) водный раствор щелочи: б) аммиак; в) спиртовой раствор едкого кали; г) металлический натрий; д) метилат натрия; е) металлический Mg; ж) цианистый калий.

13. Написать уравнения реакций: а) пропионового альдегида с нитрометаном; б) уксусного альдегида с нитроэтаном; в) бензальдегида с 2-нитропропаном; г) бензальдегида с 1-нитробутаном.

14. Осуществить превращения: а) бензол $\rightarrow$ мета-нитро-бензол-сульфо-кислота; б) бензол $\rightarrow$ амид бензолсульфокислоты.

15. Осуществить превращения: CH_3–CHBr–CH_2–CH_3 + KOH (спирт.) $\rightarrow$ ….. $\rightarrow$ CH_3–CH(OH)–CH_2–CH_3 + Na $\rightarrow$ ….. + HCl $\rightarrow$ ….. $\rightarrow$ CH_3–CH=CH–CH_3 + $KMnO_4$ + H_2O (0°) $\rightarrow$ ….. .

16. Фторопласты, полиакрилаты.

Вариант 27

1. Относительная плотность смеси метана и этана по кислороду равна 0,7625. Сколько литров кислорода (н.у.) потребуется для сжигания 2,8 л (н.у.) рассматриваемой смеси метана и этана? (*Ответ*: 8,12 л)

2. Найти молекулярную формулу алкена, если 2,24 г его присоединяют 3,2 г брома. Возможны ли у него изомеры и возможна ли его полимеризация?

3. На бутин-1 подействовали амидом натрия, затем изопропилиодидом. Написать схему превращения и назвать полученное соединение.

4. При озонолизе диена состава C_6H_{10} образовались формальдегид (CH_2O) и янтарный альдегид (OHC–CH_2–CH_2–CHO). Написать структурно-графическую формулу исходного углеводорода и назвать его. Составить схему полимеризации исходного углеводорода.

5. Углеводороды состава: а) C_8H_6 и б) C_9H_8 обесцвечивают бромную воду, при окислении образуют бензойную кислоту, с аммиачным раствором нитрата серебра дают осадок. Написать структурно-графические формулы этих углеводородов. Можно ли использовать вещество а) для получения высокомолекулярных соединений?

6. При взаимодействии избытка металлического натрия с 1,85 г предельного одноатомного спирта выделилось 280 мл водорода при н.у. Вычислить молекулярную массу спирта и написать его формулу.

7. Написать уравнения реакций пара-крезола: а) с водным раствором щелочи; б) с ацетилхлоридом; в) с уксусным ангидридом; г) с азотной кислотой. Назвать полученные вещества.

8. Написать уравнения реакций альдольной и кротоновой конденсации: а) масляного альдегида; б) диэтил-

кетона. Отметить, какое соединение играет роль карбонильного и какое – метиленового компонентов. Назвать полученные вещества.

9. Написать уравнения реакций между следующими веществами: а) пропионовая кислота и раствор едкого натра; б) масляная кислота и аммиак; в) муравьиная кислота и магний; г) уксусная кислота и $Ca(OH)_2$; д) изомасляная кислота и $NaHCO_3$; е) стеариновая кислота и раствор соды. Назвать полученные соединения.

10. Как осуществить следующие превращения:

а) $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5CONH_2$; б) $C_6H_5{-}CH_3 \rightarrow C_6H_5{-}COO{-}C_2H_5$.

11. Как реагирует молочная кислота с реагентами в указанных условиях: а) CH_3OH (H^+, $t°$); б) HBr (конц.), $t°$; в) PCl_5 (эфир, t); г) $(CH_3COO)_2O$, $t°$; д) $Ca(OH)_2$ (H_2O); е) HI (конц.).

12. Указать реагенты и условия реакций, в результате которых 1-бром-2-метилбутан может может образовать: а) первичный спирт; б) алкен; в) простой эфир; г) алкан с удвоенным числом атомов углерода.

13. Написать уравнения реакций: а) 1-хлор-2,4-динитробензола с едким натром; б) сим.-тринитробензола с гидрокисламином; в) 2,4-динитротолуола с пара-толуиловым альдегидом.

14. Что предпочтительно образуется при сульфировании: а) пара-нитротолуола; б) мета-дихлорбензола; в) пара-крезола?

15. Осуществить превращения: $CH_2Br{-}CHBr{-}CH_3 + 2KOH$ (спирт, $t°$) $\rightarrow$ ….. + H_2O (Hg^{2+}, H^+) $\rightarrow$ ….. $CH_3{-}CHOH{-}CH_3 \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH_3 \rightarrow CH_3{-}CHOH{-}CH_3 \rightarrow CH_3{-}CO{-}O{-}CH(CH_3)_2$.

16. Фенопласты.

Вариант 28

1. Массовая доля углерода в углеводороде составляет 83,33 %. Плотность паров углеводорода по водороду равна 36. Определить формулу углеводорода. Сколько он имеет изомеров? Написать структурно-графические формулы этих изомеров и назвать их по международной номенклатуре.

2. Написать уравнения реакций 2-метил-пропена с бромом, с бромоводородом, серной кислотой. Составить схему его полимеризации.

3. Осуществить превращения: а) пропин + HBr $\rightarrow$ ….. + Br_2 $\rightarrow$ ….. ;

б) пропин + H_2O (Hg^{2+}) $\rightarrow$ ….. .

4. Какова структура углеводородов, если при их озонолизе образовались: а) CH_3COCHO и $2CH_2O$; б) CH_3COCH_3; в) CH_3CHO и CH_3COCH_3? Возможна ли полимеризация 1-ого исходного вещества?

5. Составить формулы гомологов бензола, образующихся при действии металлического натрия на смесь: а) бромбензола и этилбензола; б) хлорбензола и изопропилхлорида; в) хлорбензола и трет-бутилхлорида; г) пара-бромтолуола и втор-бутилхлорида.

6. Написать уравнения реакций между следующими веществами: а) изобутиловый спирт и хлорид фосфора (V); б) втор-бутиловый спирт, иод и красный фосфор; в) бутанол-1 и бромид фосфора (III); г) 2-метилпропанол-2 и иодистый водород; д) пропиловый спирт, бромид калия и концентрированная серная кислота.

7. Написать уравнения реакций конденсации фенола: а) с формальдегидом; б) с уксусным альдегидом; в) с ацетоном.

8. Написать структурные формулы веществ, образующихся при полимеризации уксусного альдегида. Указать условия реакций и назвать полученные вещества.

9. Какие соединения образуются: а) при осторожном (щелочным раствором перманганата калия) и б) энергичном (хромовой смесью) окислении олеиновой кислоты?

10. Что получается при действии воды на бензойный и фталевый ангидриды? Написать уравнения реакций бензойного ангидрида с этиловым спиртом и фталевого ангидрида с метиловым спиртом.

11. Написать структурные формулы: а) 2-гидроксибутановой кислоты; б) 5-гидроксипентановой кислоты; в) 4-гидрокси-2-бутеновой кислоты; г) этилового эфира оксиуксусной кислоты; д) диметилового эфира α-оксипропионовой кислоты.

12. Какие соединения образуются при обработке вещества, полученного из изобутилена и иодистого водорода, следующими реагентами: а) водный раствор щелочи; б) цианистый калий; в) этилат натрия; г) HI при нагревании.

13. Как из толуола получить мета-нитробензойную кислоту? Какие вещества образуются при нитровании по Коновалову: а) пропана; б) бутана; в) 2-метилбутана?

14. Какое строение имеет вещество состава $C_8H_{10}SO_3$, если при окислении его перманганатом калия образу-

ется пара-сульфобензойная кислота, а при щелочном сплавлении и последующем действии разбавленной HCl получается пара-этилфенол?

15. Осуществить превращения: $CaO \rightarrow CaC_2 \rightarrow C_2H_2 + H_2O\ (Hg^{2+}, H^+) \rightarrow \ldots\ldots \rightarrow CH_3CH_2OH \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Br_2\ (CCl_4) \rightarrow \ldots\ldots$.

16. При нагревании полиметиленмочевины – линейного полимера – в присутствии формальдегида образуется пространственно-структури-рованный (трехмерный) полимер. Составить схему его образования. К какому типу полимеров: карбоцепному или гетероцепному – относится полиметиленмочевина?

Вариант 29

1. При сгорании алкана массой 3,6 г образуется оксид углерода (IV) объемом 5,6 л при н.у. Какой объем кислорода при н.у. потребуется для горения. (*Ответ*: 8,96 л)

2. Дегидратацией каких спиртов можно получить 2-метил-бутен-2 и 4-метил-пентен-1? Написать реакции указанных веществ с водой и HBr. Существует ли у указанных алкенов цис- и транс-изомерия?

3. Какое соединение образуется в результате следующих превращений: $CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow \ldots\ldots + 2KOH$ (спирт р-р) $\rightarrow \ldots\ldots + Na_2NH_2$ (NH_3 жидкий) $\rightarrow \ldots\ldots + CH_3I \rightarrow \ldots\ldots + H_2O\ (Hg^{2+}, H^+) \rightarrow \ldots\ldots$.

4. Продукт присоединения двух атомов брома к бутадиену-1,3 при окислении в жестких условиях дает бромуксусную кислоту $BrCH_2COOH$. Как произошло присоединение брома к диену? Написать уравнения реакций бромирования и окисления. Как полимеризуется исходный углеводород?

5. Какое строение может иметь углеводород состава $C_{10}H_{14}$, если при его окислении в жестких условиях образуется терефталевая кислота, а в более мягких условиях – пара-толуиловая кислота?

6. Написать уравнения реакций получения 2,2-диметилпентанола-3 (любым способом) и его реакций с бромистоводородной, концентрированной серной, концентрированной азотной кислотами. Назвать полученные продукты.

7. Составить схемы превращений: фенол + изобутилен, $H_2SO_4 \rightarrow$ A + NaOH $\rightarrow$ B + $CH_3I \rightarrow$ C.

8. Написать уравнения реакций полимеризации формальдегида с образованием линейных и циклических продуктов. Указать условия реакций, назвать полученные вещества.

9. Написать структурно-графические формулы изомерных дикарбоновых кислот состава $C_5H_8O_4$ и назвать их. С чем они могут взаимодействовать?

10. Написать структурно-графическую формулу вещества состава $C_8H_4O_3$, если известно, что с аммиаком при нагревании оно образует соединение состава $C_8H_5O_2N$, которое гидролизуется с образованием фталевой кислоты. Фталевая кислота + глицерин $\rightarrow$ ……

11. Вещество, имеющее состав $C_4H_8O_3$, обладает кислотными свойствами, вращает плоскость поляризации, при взаимодействии с хлороводородом дает соединение состава $C_4H_7O_2Cl$, а при действии хлорида фосфора (V) – соединение $C_4H_6OCl_2$. При нагревании исследуемое вещество образует соединение $C_8H_{12}O_4$. Каково строение исходного вещества.

12. Два изомера состава $C_4H_6Cl_2$ подвергнуты озонолизу. Один из них дал при этом формальдегид (CH_2O) и 2,3-дихлорпропионовый альдегид ($CH_2Cl{-}CHCl{-}CHO$), а другой – хлоруксусный альдегид ($ClCH_2{-}CHO$). Написать формулы изомеров и реакции их получения из соответствующего диена.

13. Предложить путь превращения фенола в 2,4-динитро-6-амино-фенол (пикраминовую кислоту).

14. Какие вещества получатся при реакции пара-толуол-сульфокислоты: а) с перегретым водяным паром; б) водным раствором щелочи; в) сплавление соли со щелочью; г) сплавление соли с цианидом калия; д) с хлоридом фосфора (V) при нагревании?

15. Осуществить превращения: …..+ KOH (спирт, t°) $\rightarrow CH_2{=}CH{-}CH_3 + H_2O\ (H^+, t°) \rightarrow \ldots\ldots + CuO$ (200 °C) $\rightarrow \ldots\ldots + H_2$ (Ni, P, *t*°) $\rightarrow \ldots\ldots \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH_3$ полимеризация $\rightarrow \ldots\ldots$.

16. В полиметиленмочевине могут присутствовать не только метиленовые, но и эфирные связи, которые образуются в результате отщепления молекулы воды от метилольных групп двух молекул метилмочевины. Написать структурную формулу фрагмента молекулы полиметиленмочевины, в котором содержится эфирная связь.

Вариант 30

1. Алкан имеет плотность паров по водороду 4,414. Определить формулу алкана. Указать его изомеры с третичным атомом углерода, назвать их по международной номенклатуре.

2. Рассчитать по уравнению, сколько г $KMnO_4$ потребуется для окисления 5,6 л этилена (при н.у.) до этиленгликоля? Составить схему образования полиэтиленгликоля.

3. Спирт строения $(CH_3)_2CH–CH_2–CH_2–CH_2OH$ использовать для получения углеводородов: 4-метил-пентин-1 и 4-метил-пентин-2. Написать уравнения реакций.

4. Продукт 1,4-присоединения брома к алкадиену при озонолизе дает бромацетон ($BrCH_2COCH_3$). Какое строение имеет исходный углеводород? Возможна ли его полимеризация?

5. Как из бензола синтезировать пара-этил-пропилбензол, используя металлический натрий?

6. Написать структурно-графические формулы непредельных спиртов состава C_4H_7OH и назвать их. Какие из формально возможных структур не способны к существованию? Написать для каждого такого спирта схему изомеризации в устойчивое соединение.

7. Как относится к действию водных растворов щелочей: а) орто-крезол; б) α-нафтол; в) гидрохинон; г) бензиловый спирт; д) β-фенил-этиловый спирт? Написать уравнения.

8. При помощи каких реакций можно отличить ацетон от изомерного ему пропионового альдегида?

9. Как, исходя из этиленгликоля, получить: а) щавелевую кислоту; б) янтарную кислоту?

10. Написать уравнения реакций, которые протекают в присутствии концентрированной серной кислоты при взаимодействии следующих соединений: а) бензойная кислота и бутиловый спирт; б) орто-толуиловая кислота и метиловый спирт; в) фенилуксусная кислота и изопропиловый спирт. Какие соединения образуются?

11. Определить строение вещества состава $C_3H_6O_3$, которое обнаруживает кислые свойства; при взаимодействии с этиловым спиртом образует $C_5H_{10}O_3$, а с уксусной кислотой – $C_5H_8O_4$, которое при действии щелочи вновь образует исходное вещество. Если исходное вещество нагреть, то образуется новое вещество состава $C_6H_8O_4$.

12. Какова структура ароматического соединения состава $C_7H_6Cl_2$, если при гидролизе его в щелочной среде образуется альдегид C_7H_6O, а при окислении перманганатом калия – вещество состава $C_7H_6O_2$, реагирующее со щелочью с образованием соли?

13. Написать уравнения реакций:

а) $CH_3–CH=CH_2 + HBr \rightarrow A + NH_3 \rightarrow B + HNO_2 \rightarrow C$;

б) $C_6H_5–NH_2$ + бензойный альдегид $\rightarrow A + H_2O\ (H^+) \rightarrow B$.

14. Какие моносульфокислоты могут образоваться при сульфировании: а) бромбензола; б) нитробензола: в) бензойной кислоты; г) фенола? Назвать образующиеся соединения.

15. Осуществить превращения: $CH_3Cl + Na \rightarrow$ ….. + Br_2 (hν) $\rightarrow$ ….. + KOH (спирт, t°) $\rightarrow$ ….. $\rightarrow C_2H_2 + H_2O\ (Hg^{2+}, H^+) \rightarrow$ ….. + $Ag_2O\ (NH_3, H_2O) \rightarrow$ …..

16. При взаимодействии мочевины с формальдегидом образуются ее моно– или диметилол-производные, которые при последующей поликонденсации с мочевиной в кислой среде образуют полиметиленмочевины – полимеры линейной структуры. Написать схемы реакций получения монометилолмочевины, диметилолмочевины и полиметиленмочевины.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Нейланд, О.Я. Органическая химия О.Я. /Нейланд. – М. : Высшая школа, 1990. – 751 с.

2. Петров, А.А. Органическая химия / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко. – М. : Высшая школа, 1981. – 592 с.

3. Артеменко, А.И. Органическая химия / А.И. Артеменко. – М. : Высшая школа, 2002. –559 с.

4. Несмеянов, А.Н. Начала органической химии, т. 1 и т. 2 / А.Н. Несмеянов, Н.А. Несмеянов. – М. : Химия, 1975. – 328 с., 450 с.

Дополнительная

1. Писаренко, А.Н. Курс органической химии / А.Н. Писаренко, З.Я. Хавин. – М. : Высшая школа, 1985. – 520 с.

2. Робертс, Дж. Основы органической химии, т. 1 и т. 2 / Дж. Робертс, М. Касерио. – М. : Мир, 1968. – 510 с., 620 с.

3. Сайкс, П. Механизмы реакций в органической химии / П. Сайкс. – М. : Химия, 1973. – 470 с.

4. Березин, Б.Д. Курс современной органической химии. / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин. – М. : Высшая школа, 1999. – 768 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ …….. 3
ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ……. 4
ПРОГРАММА ……... 6
КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ……. 10
1. НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ……... 10
2. ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ……. 13
3. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ …… 22
3.1. Галогенирование …….. 22
3.2. Нитрование ……... 26
3.3. Сульфирование ……. 30
3.4. Окисление ……. 32
3.5. Восстановление …… 37
3.6. Гидратация …… 39
3.7. Дегидратация ……... 40
3.8. Реакции конденсации …….. 41
3.9. Полимеризация …… 48
3.10. Пиролиз …….. 52
ЗАКЛЮЧЕНИЕ ……. 55
ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ ……. 56

ДЛЯ ЗАМЕТОК