

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ГОУ ВПО “КЕМЕРОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ”
КАФЕДРА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В.Я. Денисов

Д.Л. Мурышкин

Т.Б. Ткаченко

Т.В. Чуйкова

**СБОРНИК ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ
ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Часть 3. Функциональные производные алифатических
углеводородов (карбонильные соединения, карбоновые кислоты,
окси- и оксокислоты)

Учебное пособие

Кемерово 2007

ББК Г24я 73-4
УДК 547.1
С-23

Печатается по решению редакционно-издательского и методического советов ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»

Рецензенты:

Канд. техн. наук, доцент Пирогова Н. А.

Д-р хим. наук, профессор Перкель А. Л.

Денисов, В.Я.

Сборник индивидуальных заданий по органической химии. Часть 3. Функциональные производные алифатических углеводородов (карбонильные соединения, карбоновые кислоты, окси- и оксокислоты): учебное пособие / В.Я. Денисов, Д.Л. Мурышкин, Т.Б. Ткаченко, Т.В. Чуйкова; Кемеровский госуниверситет - Кемерово: Кузбассвузиздат, 2007. – С. 65.

ISBN

Сборник содержит вопросы и задачи к разделу курса органической химии «Функциональные производные алифатических углеводородов», в который входит три темы: карбонильные соединения, карбоновые кислоты, окси- и оксокислоты. Задачи каждого задания включают в себя вопросы, являющиеся ключевыми при изучении каждого класса органических соединений: строение, свойства, механизмы реакций, целевой синтез.

ISBN

ББК Г24я 73-4

© ГОУ ВПО «Кемеровский госуниверситет», 2007

© В.Я. Денисов, Д.Л. Мурышкин,
Т.Б. Ткаченко, Т.В. Чуйкова, 2007

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ	3
ПРЕДИСЛОВИЕ	4
КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	5
Раздел А. Номенклатура и изомерия.....	5
Раздел Б. Строение и реакционная способность.....	8
Раздел В. Способы получения и химические свойства.....	11
Раздел Г. Механизмы реакций	19
Раздел Д. Целевые синтезы	21
Раздел Е. Определение структуры по свойствам.....	24
КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ	28
Раздел А. Изомерия и номенклатура.....	28
Раздел Б. Строение и реакционная способность.....	31
Раздел В. Способы получения и химические свойства.....	34
Раздел Г. Механизмы реакций	37
Раздел Д. Целевые синтезы	40
Раздел Е. Определение структуры по свойствам.....	42
ОКСИ- И ОКСОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ.....	47
Раздел А. Изомерия и номенклатура.....	47
Раздел Б. Строение и реакционная способность.....	50
Раздел В. Способы получения и химические свойства.....	53
Раздел Г. Механизмы реакций	55
Раздел Д. Целевые синтезы	59
Раздел Е. Определение структуры по свойствам.....	62

ПРЕДИСЛОВИЕ

Решение задач и упражнений является необходимым условием для успешного изучения курса органической химии, поиск ответов на вопросы, поиск решений задач способствует не только более глубокому и продуктивному усвоению основ органической химии, но и формированию химической логики.

Обширность курса органической химии, обусловленная большим числом и разнообразием свойств органических соединений, обилием фактического материала и теоретических концепций требует от студентов систематической работы в течение всего периода изучения органической химии. При этом особое значение имеет самостоятельная работа студентов. Формы самостоятельной работы могут быть различными, однако, как показывает опыт преподавания органической химии, выполнение индивидуальных заданий по определенным темам с последующей проверкой их преподавателем представляет собой такую форму работы, которая позволяет, с одной стороны развивать самостоятельность, с другой стороны, контролировать и корректировать ее развитие.

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Раздел А. Номенклатура и изомерия

А-1. Напишите структурные формулы следующих карбонильных соединений:

- а) метилвинилкетон;
- б) изомасляный альдегид;
- в) глиоксаль;
- г) кротоновый альдегид;
- д) формальдегид.

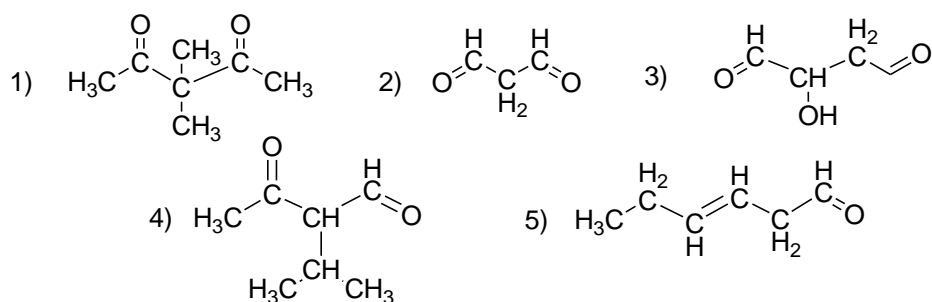
Приведите названия этих соединений по номенклатуре IUPAC.

А-2. Приведите структуры всех изомерных карбонильных соединений состава $C_5H_{10}O$. Назовите их по номенклатуре IUPAC.

А-3. Приведите названия в соответствии с правилами номенклатуры IUPAC и напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) изовалериановый альдегид;
- б) β -хлормасляный альдегид;
- в) метил-*трет*-бутил-кетон;
- г) метилаллилкетон;
- д) α -ацетилпропионовый альдегид.

А-4. Приведите названия в соответствии с правилами номенклатуры IUPAC для следующих соединений:



A-5. Напишите структурные формулы шести изомерных карбонильных соединений состава C_4H_6O . Назовите их по номенклатуре IUPAC.

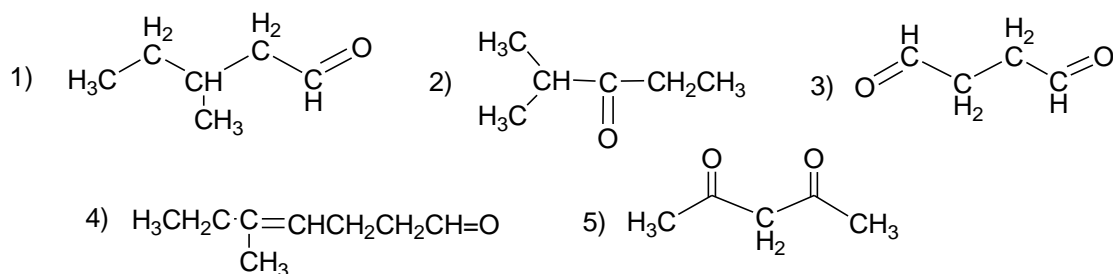
A-6. Приведите структурные формулы для карбонильных соединений, удовлетворяющих следующим условиям:

- а) альдегид $C_5H_{10}O$, не имеющий α -атомов водорода;
 - б) метилкетон $C_6H_{10}O$ с линейным углеродным скелетом;
 - в) альдегид состава $C_5H_{10}O$, молекула которого хиральна;
 - г) альдегид состава C_4H_6O , существующий в виде *цис*- и *транс*-изомеров;
 - д) кетон C_4H_6O , не имеющий двойных $C=C$ связей.
- Назовите их по номенклатуре IUPAC.

A-7. Напишите структурные формулы и назовите по номенклатуре IUPAC следующие соединения:

- а) пропионовый альдегид;
- б) ацетон;
- в) метилглиоксаль;
- г) метилизобутилкетон;
- д) формилуксусный альдегид.

A-8. Назовите следующие карбонильные соединения по номенклатуре IUPAC, укажите те из них, для которых возможна пространственная изомерия, приведите проекционные формулы стереоизомеров.



A-9. Приведите структурные формулы изомерных дикарбонильных соединений состава $C_5H_8O_2$, имеющих разветвленный углеродный

скелет. Назовите их по номенклатуре IUPAC. Укажите те из них, которые могут существовать в виде стереоизомеров.

A-10. Напишите структурные формулы следующих карбонильных соединений:

- а) пропанон;
- б) 4-пентен-2-он;
- в) 1,3-циклобутандион;
- г) метаналь;
- д) 2-бутеналь.

Для соединений а), г) и д) приведите тривиальные названия.

A-11. Напишите структурные формулы карбонильных соединений, удовлетворяющих следующим требованиям:

- а) $C_3H_4O_2$ – дикарбонильное соединение, имеющее две различные по типу карбонильные группы;
- б) $C_3H_4O_2$ – дикарбонильное соединение, имеющее две одинаковые по типу карбонильные группы;
- в) $C_9H_{18}O$ – кетон, имеющий максимальное количество метильных групп;
- г) C_4H_6O – карбонильное соединение, имеющее в структуре два sp^3 -, один sp^2 - и один sp -гибридные атомы углерода;
- д) C_5H_8O – кетон, существующий в виде геометрических изомеров.

Назовите их по номенклатуре IUPAC.

A-12. Приведите структурные формулы следующих карбонильных соединений:

- а) ацетальдегид;
- б) акролеин;
- в) окись мезитила;
- г) хлораль;
- д) кротоновый альдегид.

Назовите их по номенклатуре IUPAC.

A-13. Приведите структурные формулы следующих карбонильных соединений:

- а) кетен;
- б) диацетил;
- в) винилаллилкетон;
- г) малоновый альдегид;
- д) глиоксаль.

Назовите их по номенклатуре IUPAC.

A-14. Приведите названия по номенклатуре IUPAC и напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) диметилкетен;
- б) ацетонилацетон;
- в) ацетилацетон;
- г) пивалиновый альдегид;
- д) изомасляный альдегид.

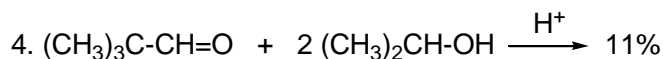
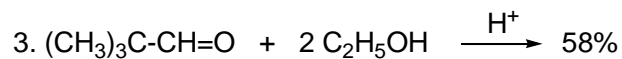
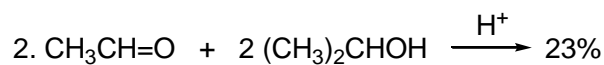
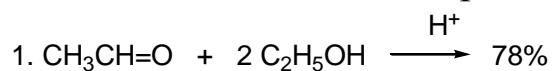
A-15. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) ди-*втор*-бутилкетон;
- б) глицериновый альдегид;
- в) *транс*-2-бутеналь;
- г) 2,5-диметилциклопентанон;
- д) метилмалоновый альдегид.

Для соединений а), б) и д) приведите названия по номенклатуре IUPAC, а для соединения в) – проекционную формулу.

Раздел Б. Строение и реакционная способность

Б-1. Напишите, какие ацетали образуются в следующих реакциях (молярные соотношения альдегида и спирта 1 : 2).



Объясните причину уменьшения выхода при переходе от соединения 1 к соединению 2 и от соединения 3 к соединению 4.

Б-2. Расположите следующие карбонильные соединений в ряд по увеличению склонности к реакциям нуклеофильного присоединения, аргументируйте свой ответ:

- а) ацетон;
- б) пропаналь;
- в) хлораль;
- г) ди-*трет*-бутилкетон;
- д) формальдегид.

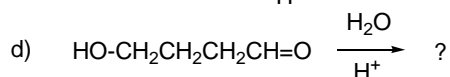
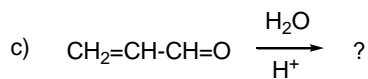
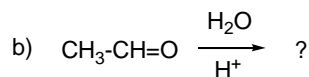
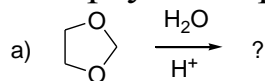
Б-3. Сравните и объясните различную устойчивость гидратных форм следующих карбонильных соединений:

- а) формальдегид и этаналь;
- б) уксусный альдегид и хлораль;
- в) ацетон и гексафторацетон;
- г) глиоксаль и гидроксиуксусный альдегид;
- д) янтарный альдегид и бутаналь.

Б-4. Предложите химические способы, позволяющие различить следующие пары соединений:

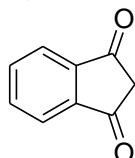
- а) диметилуксусный альдегид и диэтиловый эфир;
- б) валериановый альдегид и пентильный спирт;
- в) диэтилкетон и метилизопропилкетон;
- г) метилвинилкетон и бутанон-2;
- д) бутанон-2,3 и бутандиаль.

Б-5. Ответьте, как подействует водный раствор кислоты на следующие соединения. Аргументируйте свой ответ.



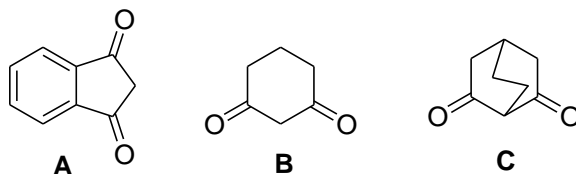
Б-6. Укажите, какие карбонильные соединения наиболее енолизированы:

- а) ацетилацетон;
- б) этаналь;
- в) бутандион-2,3;
- г) гептадиен-1,6-дион-2,5;
- д) бензоциклопентандион-1,3



Напишите енольные формы, аргументируйте Ваш ответ.

Б-7. Расположите приведенные ниже соединения в порядке возрастания содержания енольной формы. Аргументируйте Ваш ответ.



Б-8. Объясните изменение содержания енольной формы в зависимости от природы растворителя для ацетилацетона:

- а) в чистой жидкости – 80 %;
- б) в растворе гексана – 92 %;
- в) в водном растворе – 16 %.

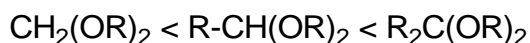
Б-9. Приведите пример карбонильного соединения, обладающего следующими свойствами:

- а) альдегида, не вступающего в альдольную конденсацию;
- б) кетона, не дающего бисульфитное соединение;
- в) альдегида, имеющего устойчивую гидратную форму;
- г) кетона, дающего галоформную реакцию;
- д) альдегида, способного полимеризоваться.

Б-10. Предложите химические пробы, позволяющие различить следующие триады соединений:

- а) ацетон, пропаналь и метилэтиловый эфир;
 б) бутанон-2; пентанон-3 и изомасляный альдегид;
 в) акролеин; пропаналь и пропиловый спирт;
 г) 2,3-эпоксибутан; аллиловый спирт и метилвинилкетон.

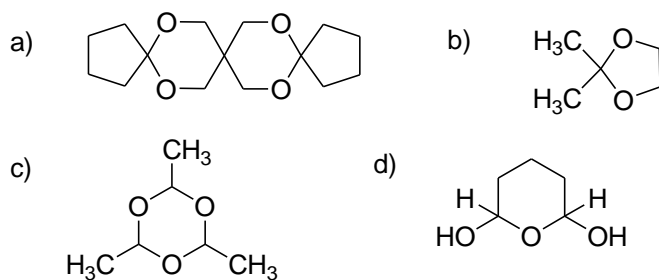
Б-11. Объясните, почему легкость гидролиза ацеталей возрастает в следующем ряду:



Б-12. Метилэтилкетон бромруется в присутствии кислого катализатора преимущественно в этильной части, а в присутствии щелочного катализатора – по метильной группе. Объясните эти факты.

Б-13. При йодоформном окислении ацетона в уксусную кислоту йодуксусная кислота не образуется. Почему не происходит галогенирование по обеим сторонам от карбонильной группы?

Б-14. Напишите, как относятся к действию водных кислот и щелочей следующие соединения:

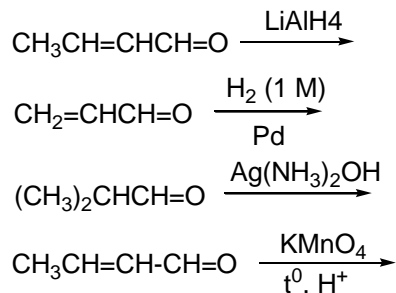


Б-15. Объясните, почему действие безводных кислот приводит к образованию ацеталей, а действие водных кислот – к их гидролизу.

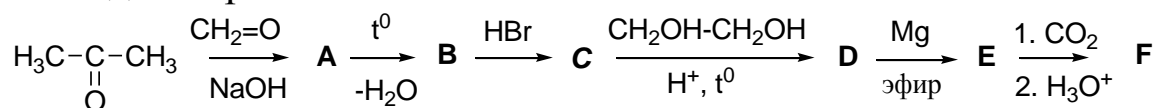
Раздел В. Способы получения и химические свойства

В-1.

а) Закончите реакции:

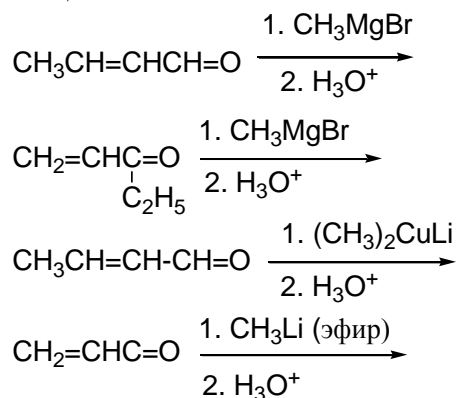


б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит образование кетала.

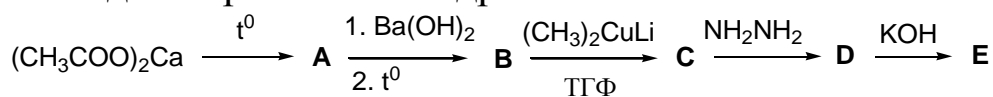


В-2.

а) Закончите реакции:

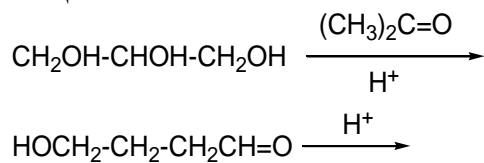


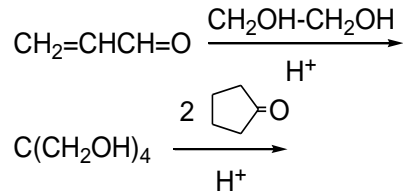
б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит образование гидразона.



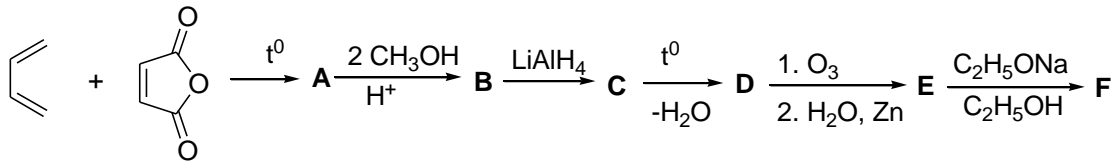
В-3.

а) Закончите реакции:



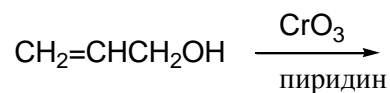
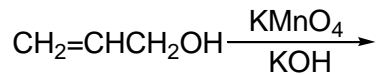
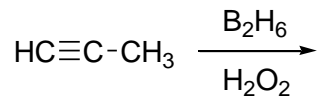
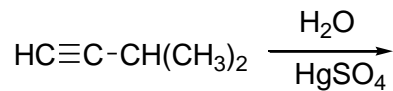


б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит альдольно-кетоновая конденсация.

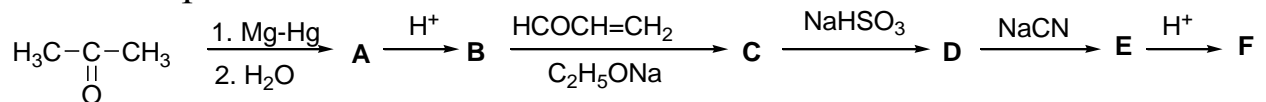


В-4.

а) Закончите реакции:

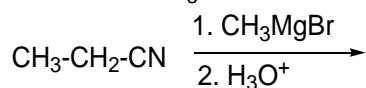
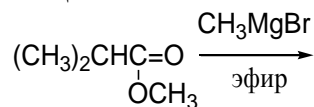


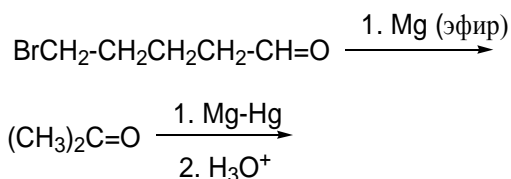
б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит реакция Михаэля.



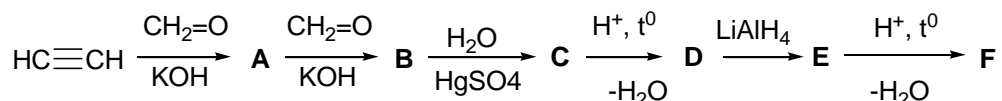
В-5.

а) Закончите реакции:



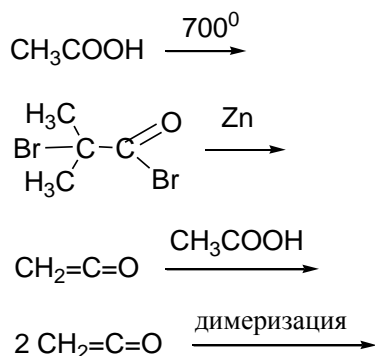


б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит реакция Фаворского.

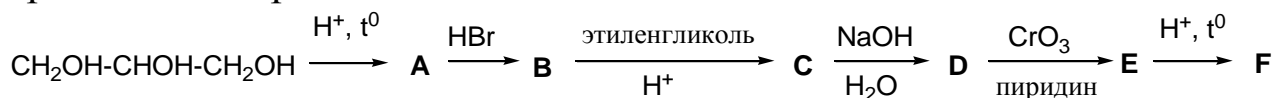


В-6.

а) Закончите реакции:

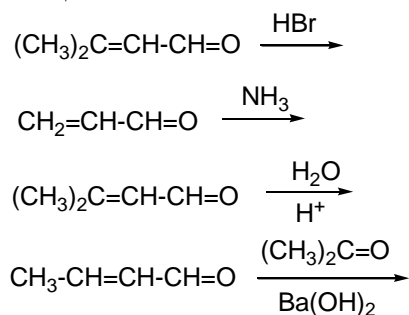


б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит образование ацетала.

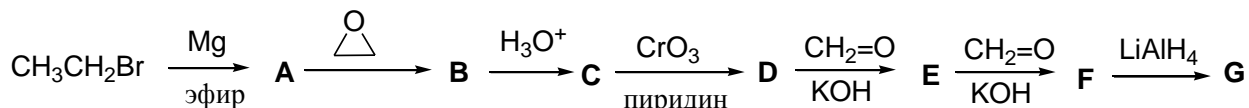


В-7.

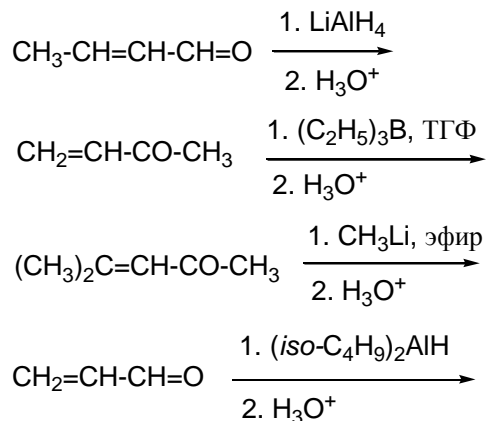
а) Закончите реакции:



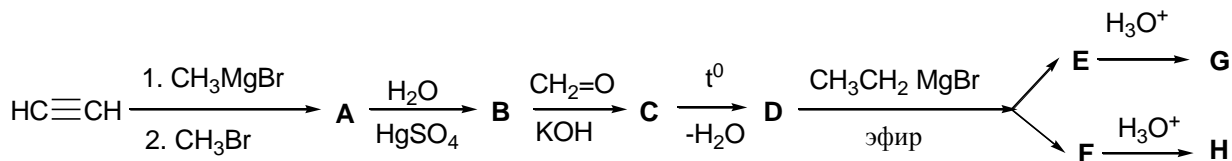
б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит восстановление карбонильной группы.

**В-8.**

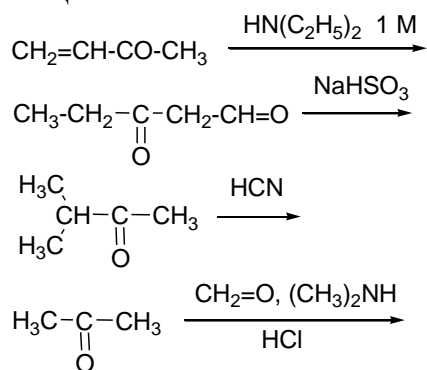
а) Закончите реакции:



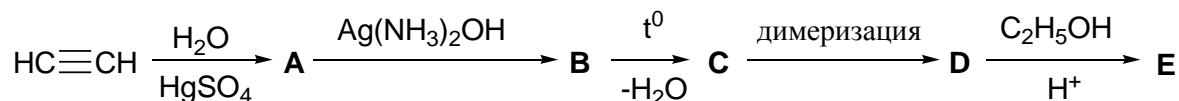
б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит реакция Кучерова.

**В-9.**

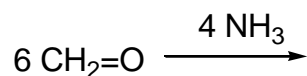
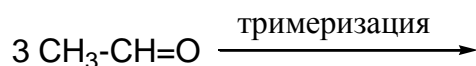
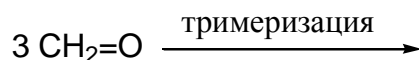
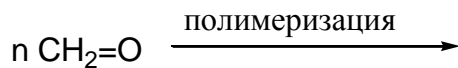
а) Закончите реакции:



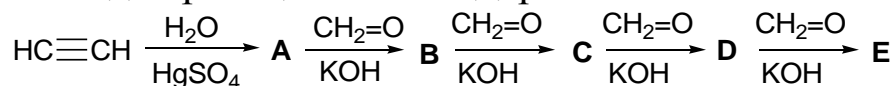
б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит образование кетена.

**В-10.**

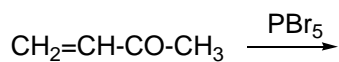
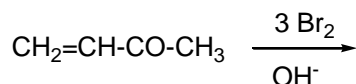
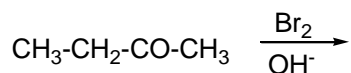
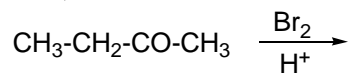
а) Закончите реакции:



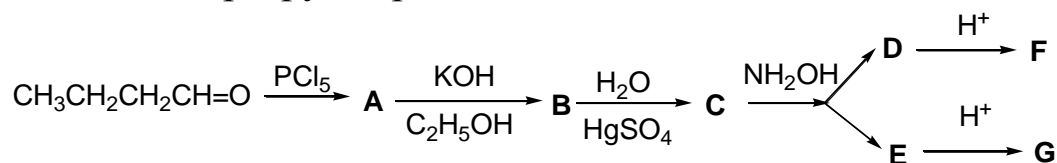
б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит реакция Канниццаро.

**В-11.**

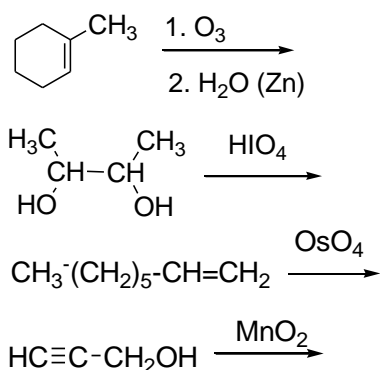
а) Закончите реакции:



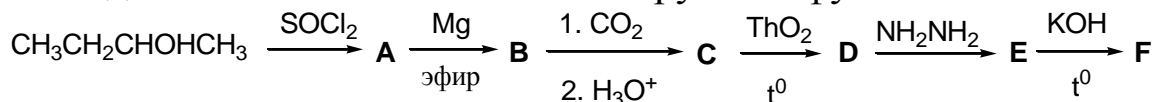
б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит перегруппировка Бекмана.

**В-12.**

а) Закончите реакции:

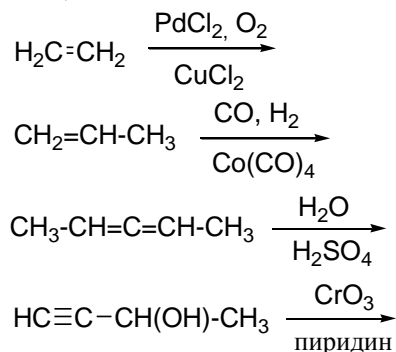


б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит восстановление по Кижнеру-Вольфу.

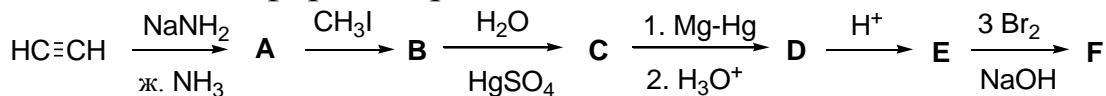


В-13.

а) Закончите реакции:

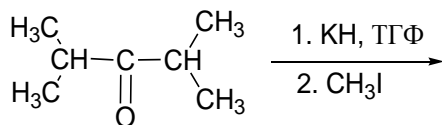


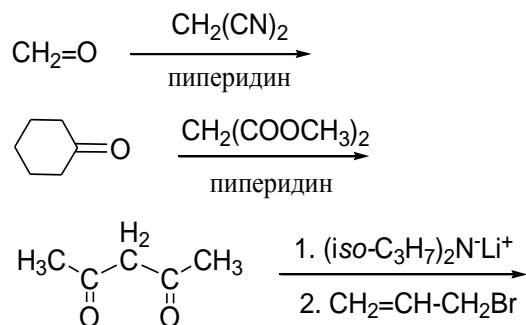
б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит галоформное расщепление.



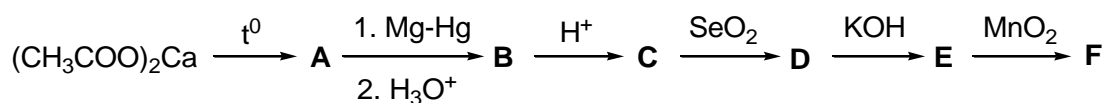
В-14.

а) Закончите реакции:



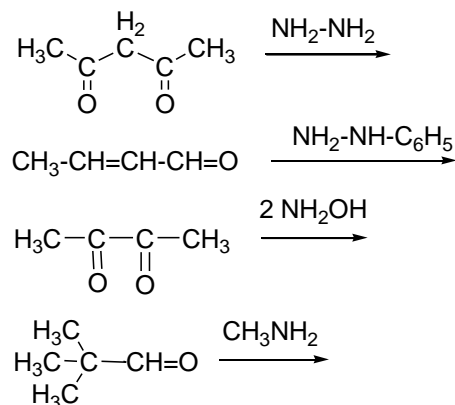


б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит реакция Канниццаро.

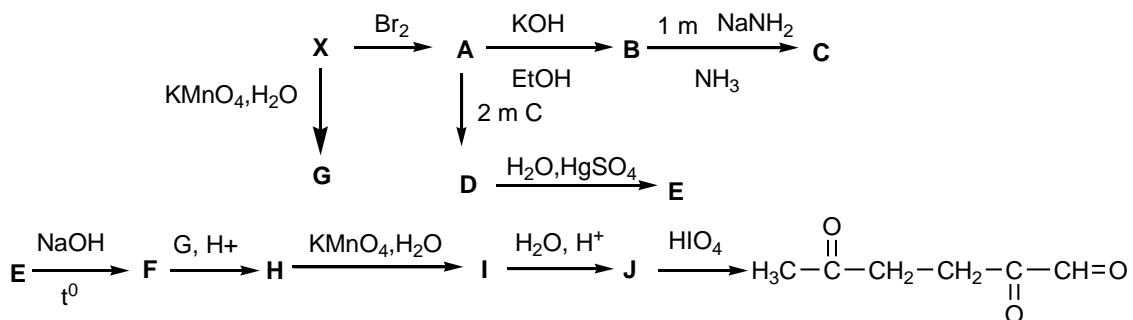


B-15.

а) Закончите реакции:

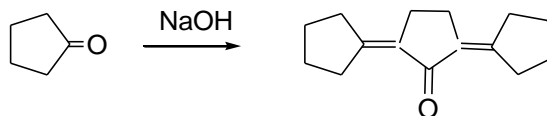


б) Выполните схему превращений, определите исходное вещество X по конечному продукту:

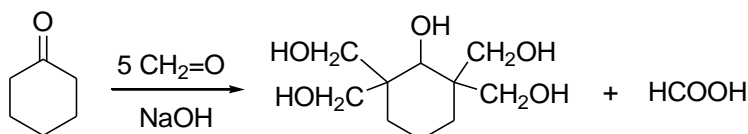


Раздел Г. Механизмы реакций

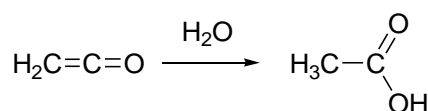
Г-1. Предложите механизм, объясняющий образование продукта реакции:



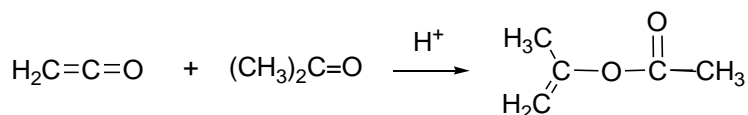
Г-2. Предложите механизм, объясняющий образование продукта реакции:



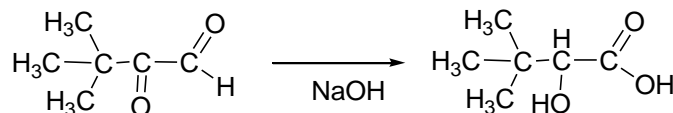
Г-3. Кетен, взаимодействуя с водой образует уксусную кислоту, приведите возможный механизм этой реакции:



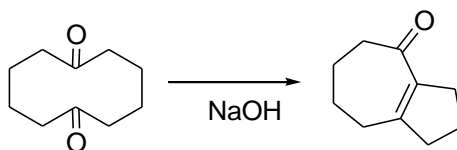
Г-4. Кетен, реагируя с ацетоном, содержащим следы серной кислоты, превращается в изопропенилацетат. Напишите механизм этой реакции.



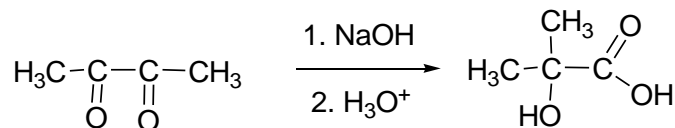
Г-5. Предложите механизм, объясняющий образование продукта реакции:



Г-6. Предложите механизм, объясняющий образование продукта реакции:



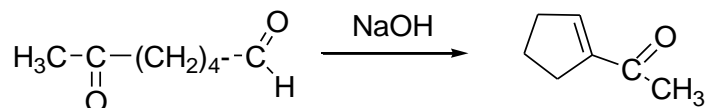
Г-7. Предложите механизм, объясняющий образование продукта реакции:



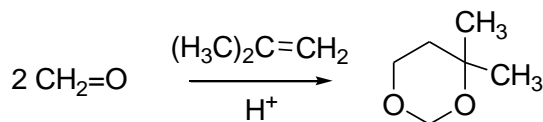
Г-8. При пропускании сухого хлористого водорода через смесь формальдегида и спирта (1 : 1) образуется хлорметилловый эфир. Предложите механизм, объясняющий его образование.



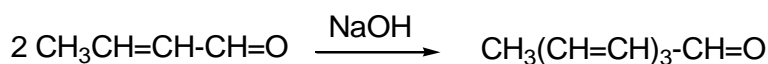
Г-9. Предложите механизм, объясняющий образование продукта реакции:



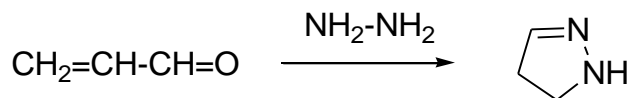
Г-10. Предложите механизм, объясняющий образование продукта реакции:



Г-11. Предложите механизм, объясняющий образование продукта реакции:

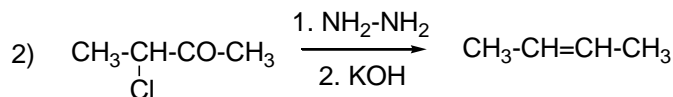
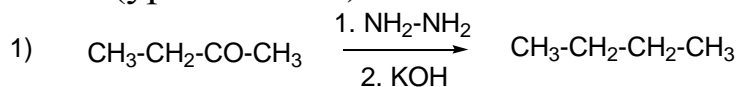


Г-12. Предложите механизм, объясняющий образование продукта реакции:

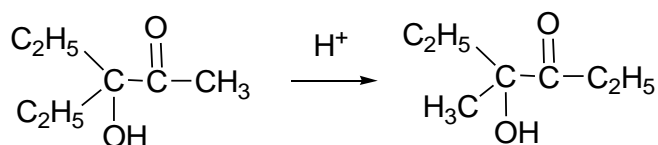


Г-13. Восстановление карбонильных соединений по Кижнеру-Вольфу осуществляют путем получения гидразонов и последующего их нагревания с КОН (уравнение 1). Рассмотрите механизм последней стадии. Объясните, почему при

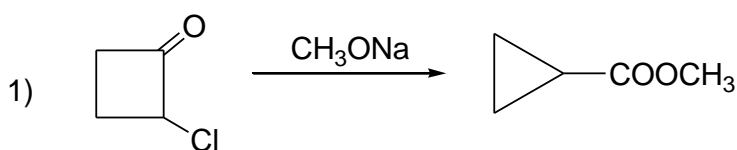
восстановлении α -галогензамещенных карбонильных соединений образуются алкены (уравнение 2).



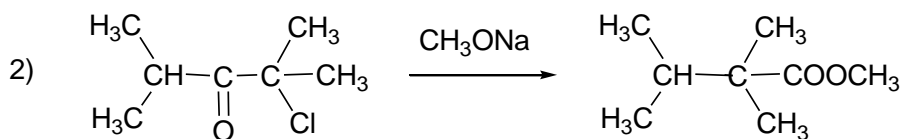
Г-14. Предложите механизм перегруппировки α -гидроксикетона в кислой среде.



Г-15. Рассмотрите механизм перегруппировки Фаворского на примере превращения, приведенного ниже (уравнение 1):



Используя представления о механизме перегруппировки Фаворского, объясните результат следующей реакции (уравнение 2):



Раздел Д. Целевые синтезы

(все необходимые органические реагенты получать из исходного вещества)

Д-1. Из пропаналя получите следующие соединения:

- α -хлормасляную кислоту;
- 2,2-дихлорпропан;

в) пентанон-3.

Д-2. Из бутанона получите следующие соединения:

- а) 2-бромбутан;
- б) 2,3-диметилгександиол-2,3;
- в) гексаметилбензол.

Д-3. Из кротонового альдегида получите следующие соединения:

- а) 1,1-дихлорбутан;
- б) 2,4,6-октатриеналь;
- в) бутен-2-ол-1.

Д-4. Получите из уксусного альдегида следующие соединения:

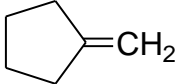
- а) 1,1-дихлор-2,3-дибромбутан;
- б) β -хлормасляную кислоту;
- в) диизопропиламин.

Д-5. Получите из уксусного альдегида следующие соединения:

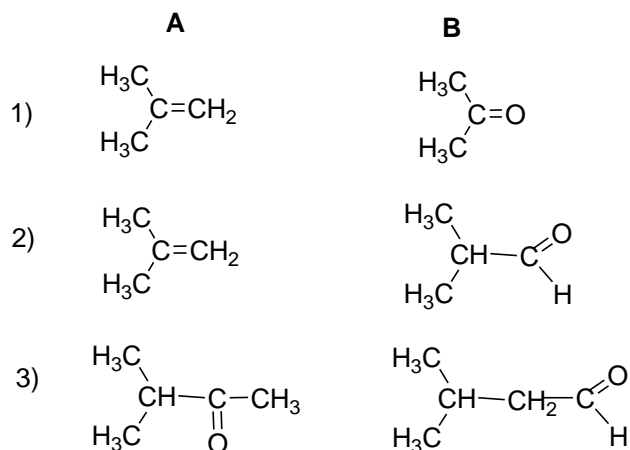
- а) акролеин;
- б) глицериновый альдегид;
- в) глицерин.

Д-6. Укажите, какие соединения в качестве карбонильной и метиленовой компонент кротоновой конденсации могут быть использованы для синтеза следующих соединений:

- а) 4-метилпентен-1-он-3;
- б) пентадиен-2,4-аль;

в) 

Д-7. Предложите методы синтеза, позволяющие перейти от соединения **A** к соединению **B**, а также превратить соединение **B** в соединение **A**:



Д-8. Каким образом можно превратить пропаналь в указанные ниже соединения:

- а) кротоновую кислоту;
- б) 2-метилпентен-2-овую кислоту;
- в) метилпропилкетон.

Д-9. Из бутанола получите следующие соединения:

- а) пропионовую кислоту;
- б) масляный альдегид;
- в) 2-этилгексен-2-аль.

Д-10. Пивалиновый альдегид превратите в следующие соединения:

- а) ди-*трет*-бутилкетон;
- б) неопентиловый спирт;
- в) ди-*трет*-бутилацетилен.

Д-11. Предложите способы синтеза следующих соединений из ацетона:

- а) 4-метилпентен-3-она-2;
- б) 2-метилпентанола-2;
- в) 2-метилпентана.

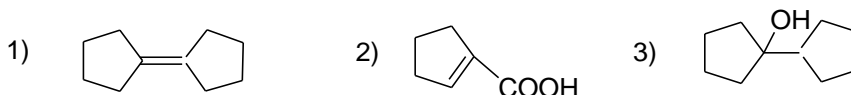
Д-12. Получите из уксусного альдегида:

- а) 2,3-дигидроксибутаналь;
- б) кротоновую кислоту;
- в) 2,3-дибромбутанол-1.

Д-13. Предложите путь синтеза следующих соединений из ацетона:

- 2-метил-2-гидроксипентина-3;
- 3-метилбутен-3-ола-2;
- 1,1-диметоксипропана.

Д-14. Предложите путь превращения циклопентанона в следующие соединения:

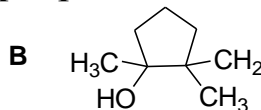


Д-15. Предложите путь превращения пентанона-2 в следующие соединения:

- пентандион-2,3;
- масляную кислоту;
- дипропилкетон.

Раздел Е. Определение структуры по свойствам

Е-1. Определите структуру карбонильного соединения **А** ($C_8H_{15}ClO$), которое при действии иода в щелочной среде образует желтый кристаллический осадок, а под действием магния в эфире и последующем гидролизе превращается в циклический спирт **В**.



Е-2. Два газообразных соединения **А** и **В** (оба реагируют с реактивом Толленса) взаимодействуют друг с другом в соотношении 2 : 1 в присутствии KOH , образуя соединение **С** ($C_4H_6O_2$), которое обесцвечивает бромную воду, а при исчерпывающем гидрировании и последующем нагревании с концентрированной H_2SO_4 превращается в ТГФ. Определите структуры соединений **А** – **С**, напишите уравнения всех указанных реакций.

Е-3. Определите структуру соединения **А** ($C_5H_{10}O$), которое реагирует с гидросиламином и бисульфитом натрия, а при

действии избытком брома в щелочной среде превращается в изомасляную кислоту.

Е-4. Смесь кальциевых солей двух карбоновых кислот, являющихся ближайшими гомологами, при пиролизе образует смесь трех карбонильных соединений **A**, **B** и **C**.

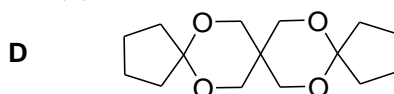
Соединение **A** не дает реакции "серебряного зеркала", а при действии избытка иода в щелочной среде образует желтый кристаллический осадок.

Соединение **B** реагирует с гидросиламином, не дает галоформной реакции и реакции "серебряного зеркала", при действии LiAlH_4 и последующем нагревании с серной кислотой превращается в углеводород **D**, озонлиз которого в окислительных условиях приводит к образованию смеси исходных кислот.

Соединение **C** не дает реакции "серебряного зеркала", а при действии избытка иода в щелочной среде образует желтый кристаллический осадок. Определите структуры всех перечисленных соединений, напишите уравнения реакций.

Е-5. Алкен **A** (C_6H_{12}) при восстановительном озонлизе образует смесь двух карбонильных соединений **B** и **C**. Эта смесь при нагревании в присутствии концентрированной щелочи превращается в муравьиную кислоту и неопентиловый спирт. Определите структуры всех указанных соединений, напишите уравнения реакций.

Е-6. Два карбонильных соединения **A** и **B** при нагревании в присутствии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ взаимодействуют друг с другом в соотношении 5 : 1, образуя продукт **C** и муравьиную кислоту. При взаимодействии соединения **C** с двухкратным избытком циклопентанона в присутствии кислоты образуется тетрациклическое производное **D**.



Определите структуры соединений **A** – **C**, напишите уравнения реакций.

Е-7. Установите структуру соединения **A** ($C_6H_{12}O$), которое дает положительную иодоформную пробу и может быть получено из алкена **B**, в структуре которого все атомы водорода химически эквивалентны, путем последовательно проведенного эпоксицирования, гидролиза и перегруппировки в кислой среде.

Е-8. Установите структуру соединения **A** ($C_4H_8O_2$), которое при взаимодействии с метилмагниййодидом выделяет метан, дает реакцию "серебряного зеркала", а при нагревании образует соединение **B** (C_4H_6O), которое может быть получено путем кротоновой конденсации уксусного альдегида.

Е-9. Два изомерных кетона **A** и **B** (с неразветвленной структурой) состава C_5H_{10} , образующиеся из алкина **C** (C_5H_8) по реакции Кучерова, обрабатывают гидроксиламином. При этом кетон **A** дает только одно соединение **D**, а кетон **B** – два стереоизомерных продукта **E**₁ и **E**₂. Определите структуры всех соединений. Для соединений **E**₁ и **E**₂ напишите уравнение перегруппировки Бекмана.

Е-10. Предложите возможную структуру соединения **A** (C_4H_7Cl), которое обесцвечивает бромную воду, легко гидролизуется водным раствором щелочи с образованием двух изомерных продуктов **B** и **C** (C_4H_8O). Если последние пропустить через раскаленную трубку с оксидом меди, образуются изомерные соединения **D** и **E**. Изомер **D** дает галоформную реакцию, изомер **E** – вступает в реакцию "серебряного зеркала". Напишите все указанные реакции.

Е-11. Установите структуру соединения **A** ($C_6H_{12}O_3$), которое не вступает в реакцию "серебряного зеркала" и не дает галоформной пробы. При нагревании с разбавленной кислотой образует единственный продукт **B** (C_2H_4O), дающий реакцию "серебряного зеркала".

Е-12. Установите структуру соединения **A** ($C_4H_8O_2$), которое не вступает в реакцию "серебряного зеркала", устойчиво к действию водной щелочи, а при нагревании с разбавленной кислотой образует два соединения **B** и **C**, имеющие одинаковое количество

атомов углерода. Соединение **В** дает галоформную реакцию и восстанавливает серебро при действии реактива Толленса, соединение **С** образует синий раствор при обработке гидроксидом меди. Напишите уравнения всех указанных реакций.

Е-13. Установите структуру соединения **А** ($C_5H_{12}N_2$), которое получается при взаимодействии карбонильного соединения **В** с гидразином, а при сплавлении со щелочью образует углеводород **С**, фотохимическое монохлорирование которого дает только один изомер. Напишите уравнения всех реакций.

Е-14. Определите структуру карбонильного соединения **А** (C_5H_8O), которое обесцвечивает бромную воду, не реагирует с реактивом Толленса, а при взаимодействии с метилмагнийбромидом превращается в смесь двух изомерных соединений **В** и **С**. Соединение **С** обесцвечивает бромную воду и реагирует с метилмагнийбромидом выделяя метан, соединение **В** не обесцвечивает бромную воду, при действии избытка иода в щелочной среде образует желтый кристаллический осадок. Напишите уравнения всех указанных реакций.

Е-15. Соединение **А** (C_4H_8O) не дает реакции "серебряного зеркала", а при взаимодействии с винилацетиленом в присутствии KOH образует соединение **В** ($C_8H_{12}O$). Действие на **В** разбавленной серной кислоты в присутствии $HgSO_4$ приводит к образованию двух структурных изомеров **С** и **Д**, каждое из которых существует в виде геометрических изомеров **С**₁, **С**₂ и **Д**₁, **Д**₂. Определите структуры всех перечисленных соединений. Напишите уравнения всех реакций.

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

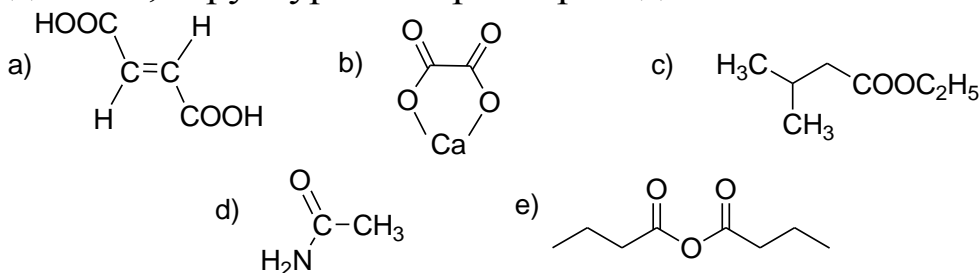
Раздел А. Изомерия и номенклатура

А-1. Приведите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- а) малеиновой кислоты;
- б) акриловой кислоты;
- в) диэтилмалоната;
- г) ацетонитрила;
- д) N-этилацетамида.

Для кислот а) и б) напишите названия по номенклатуре IUPAC.

А-2. Напишите названия кислот и их функциональных приведенных, структуры которых приведены ниже:



Для соединений а) в) и е) приведите тривиальные названия и названия по систематической номенклатуре.

А-3. Приведите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- а) метилянтарной кислоты;
- б) β-хлорпропионовой кислоты;
- в) моноэтиловый эфир щавелевой кислоты;
- г) динитрил малоновой кислоты;
- д) оксалат кальция.

А-4. Приведите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

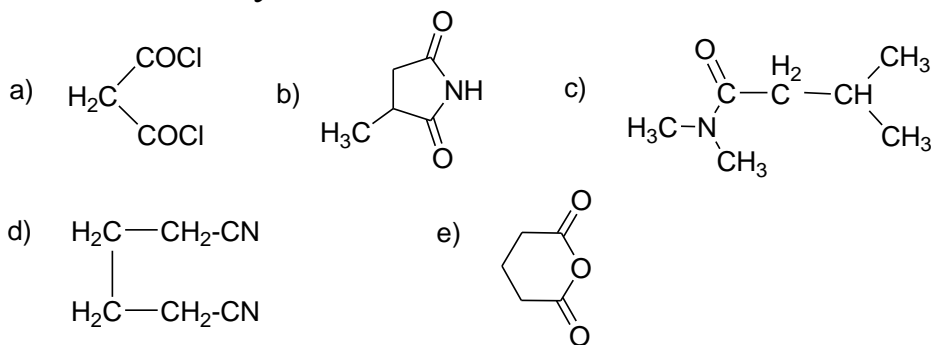
- а) адипиновая кислота;
- б) сукцинимид;
- в) глутаровый ангидрид;

г) циклогексилацетат;

д) хлорангидрид циклопентанкарбоновой кислоты.

Для соединений а) и г) приведите названия по систематической номенклатуре.

A-5. Назовите следующее соединения:



A-6. Приведите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- диэтилмалоновая кислота;
- α -метилглутаровая кислота;
- кислый янтарнокислый натрий;
- гександиовая-1,6 кислота;
- амид кротоновой кислоты.

Для соединений а) и б) приведите названия по систематической номенклатуре.

A-7. Приведите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

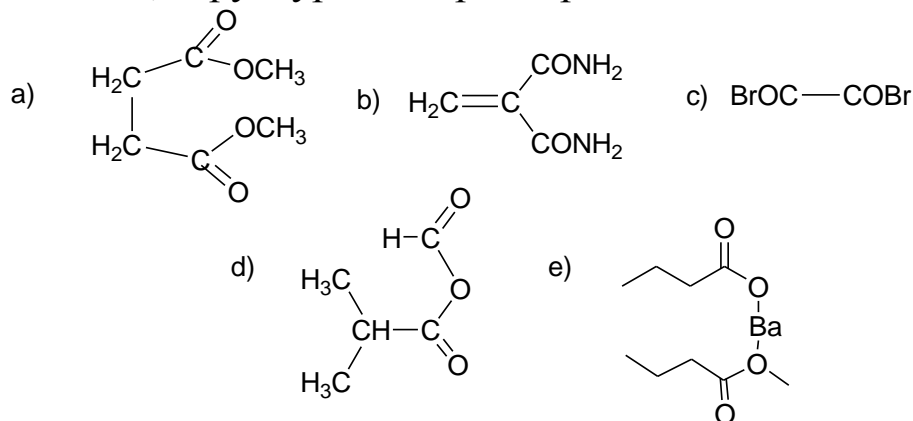
- фумаровая кислота;
- олеат натрия;
- метилметакрилат;
- акрилонитрил;
- бромангидрид винилуксусной кислоты.

A-8. Приведите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- циклопентилформиат;
- пальмитиновая кислота;
- стеарат натрия;

- г) пропионитрил;
д) хлористый бутирил.

A-9. Напишите названия кислот и их функциональных приведенных, структуры которых приведены ниже:



A-10. Приведите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- а) триолеин;
б) олеилстеарат;
в) ацетамид;
г) ангидрид изомаасляной кислоты;
д) бутиндиовая кислота.

A-11. Приведите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- а) этилакрилат;
б) хлорангидрид кротоновой кислоты;
в) малеиновый ангидрид;
г) изопропил-2-фторбутаноат;
д) бутиронитрил.

A-12. Приведите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

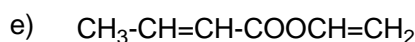
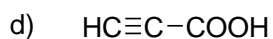
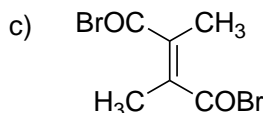
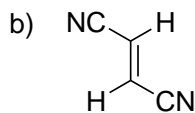
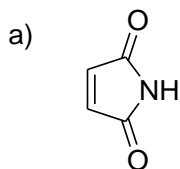
- а) диацетат этиленгликоля;
б) фтористый ангидрид трифторуксусной кислоты;
в) N,N-диметилформамид;
г) 3-хлорпропилацетат;

д) ангидрид капроновой кислоты.

A-13. Приведите структурные формулы карбоновых кислот и функциональных производных:

- а) триэтилортоформиат;
- б) диметилноксалат;
- в) олеат калия;
- г) этилфумаровая кислота;
- д) пивалоилхлорид.

A-14. Напишите названия кислот и их функциональных приведенных, структуры которых приведены ниже:



A-15. Представьте структурные формулы функциональных производных карбоновых кислот, соответствующие следующему составу:

- а) $\text{C}_3\text{H}_5\text{O Br}$;
- б) $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$;
- в) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$;
- г) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$;
- д) $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$.

Раздел Б. Строение и реакционная способность

Б-1. Укажите, какие конденсирующие агенты основного характера применяются для проведения сложноэфирной конденсации:

- а) NaN ; б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; в) NaNH_2 ; г) NH_3 ; д) $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$.

Расположите их по силе конденсирующего действия.

Б-2. Объясните повышение кислотности в ряду следующих кислот:

- а) пропионовая ($pK_a = 4,87$), б) акриловая ($pK_a = 4,26$),
в) пропиоловая ($pK_a = 1,84$).

Б-3. Объясните изменения первой и второй констант кислотности щавелевой кислоты ($pK_{a1}=3,5$; $pK_{a2}=5,3$) по сравнению с константой кислотности уксусной кислоты ($pK_a=4,76$).

Б-4. Объясните различия первой и второй констант кислотности фумаровой ($pK_{a1}=3,02$; $pK_{a2}=4,38$) и малеиновой кислот ($pK_{a1}=1,92$; $pK_{a2}=6,23$).

Б-5. Расположите по увеличению кислотности следующие кислоты:
а) хлоруксусная; б) уксусная; в) гликолевая. Аргументируйте свой ответ.

Б-6. Отнесите следующие значения pK_a к соответствующим кислотам: 1) 2,60; 2) 4,76; 3) 4,26; 4) 4,51; 5) 1,84.

- а) уксусная;
б) акриловая;
в) пентен-3-овая;
г) пропионовая;
д) бутин-2-овая.

Б-7. Укажите наиболее сильную кислоту в каждой паре соединений:

- а) $(CH_3)_3C-CH_2COOH$ и $(CH_3)_3N^+-CH_2COOH$;
б) CH_3CH_2COOH и $CH_3CH(OH)COOH$;
в) CH_3-CH_2-COOH и $CH_2=CH-COOH$;
г) $Cl-CH_2CH_2CH_2COOH$ и $CH_3CH_2CH(Cl)COOH$.

Б-8. В каждой из следующих пар анионов определите, какой является более сильным основанием:

- а) $CH_3CH_2O^-$ и CH_3COO^- ;
б) $CH\equiv C-COO^-$ и $CH_3CH_2COO^-$;
в) $Cl-CH_2CH_2CH_2COO^-$ и $CH_3CH_2CH(Cl)COO^-$;

г) $(\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^-$ и $\text{CCl}_3\text{-COO}^-$.

Б-9. Покажите, как ведут себя при нагревании малоновая, глутаровая и адипиновая кислоты. Объясните различия.

Б-10. Расположите приведенные ниже кислоты по возрастанию реакционной способности в реакции этерификации с метанолом. Аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме реакции:

- а) пивалиновая;
- б) муравьиная;
- в) пропионовая;
- г) изомасляная.

Б-11. Расположите по возрастанию легкости гидролиза следующие соединения:

- а) ацетамид;
- б) хлористый ацетил;
- в) этилацетат;
- г) уксусный ангидрид.

Аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме реакции.

Б-12. Расположите по возрастанию легкости щелочного гидролиза следующие эфиры:

- а) метилформиат;
- б) *трет*-бутилформиат;
- в) этилформиат;
- г) изопропилформиат.

Б-13. Для каждой пары соединения укажите то, которое легче подвергается гидролизу в щелочной среде:

- а) моноэтилоксалат и диэтилоксалат;
- б) метилацетат и метилметоксиацетат;
- в) метилпропионат и метилпируват.

Аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме реакции

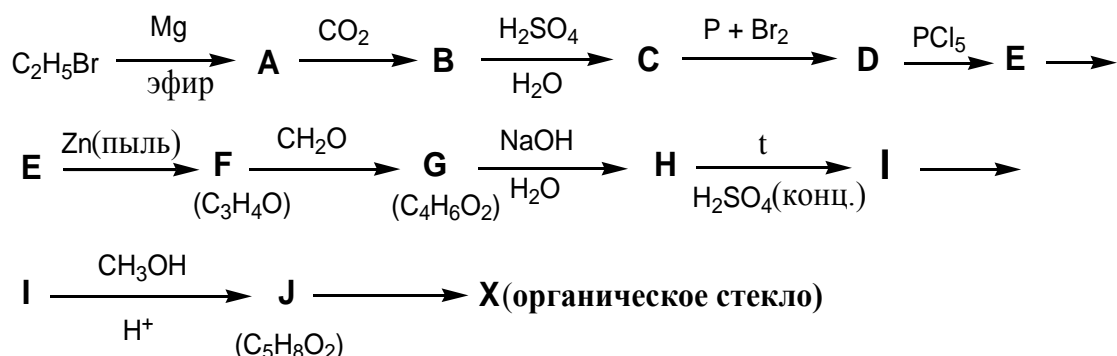
Б-14. Расположите следующие карбоновые кислоты по легкости декарбоксилирования:

- а) уксусная кислота;
- б) нитроуксусная кислота;
- в) малоновая кислота;
- г) адипиновая кислота.

Б-15. Объясните, почему кротоновая кислота легко подвергается декарбоксилированию, а 4,4-диметилпентен-2-овая кислота не декарбоксилируется даже при сильном нагревании.

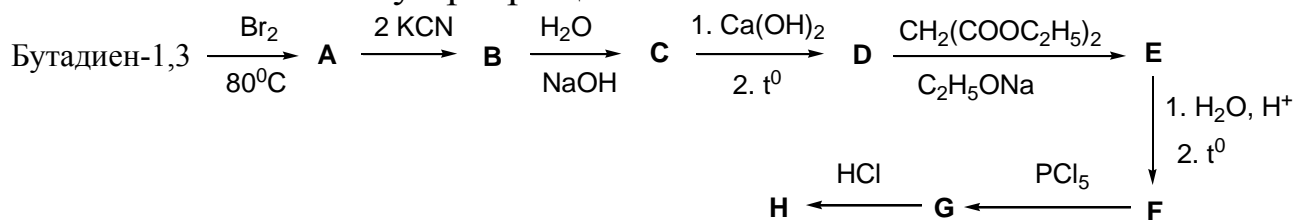
Раздел В. Способы получения и химические свойства

В-1. Вещество **Ж**, широко используемое для получения органического стекла **Х**, может быть получено по следующей схеме превращений:



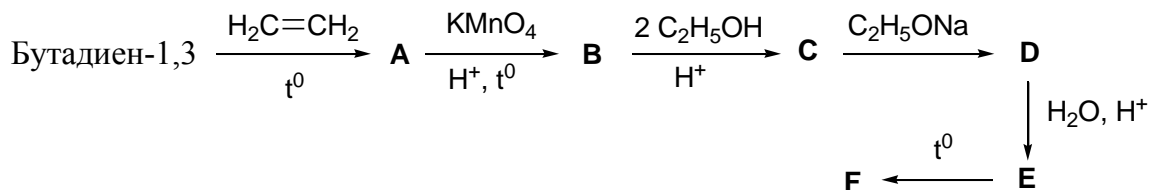
Укажите, к какому типу функциональных производных карбоновых кислот относится соединение **Х**, назовите его.

В-2. Выполните схему превращений:



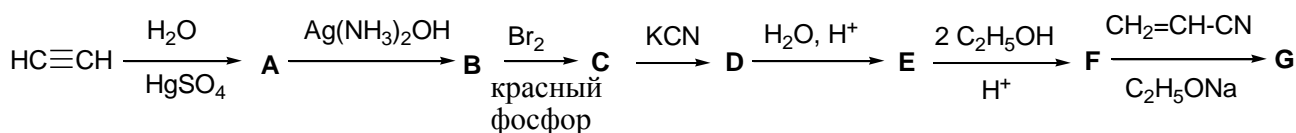
Укажите, к какому типу функциональных производных карбоновых кислот относится соединение **Г**, назовите его.

В-3. Выполните схему превращений:



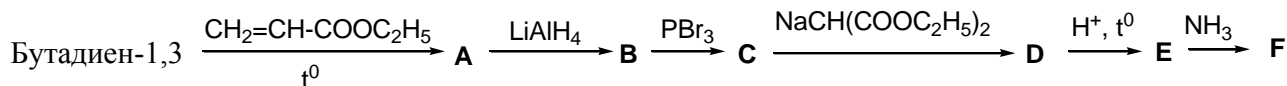
Укажите, к какому типу функциональных производных карбоновых кислот относится соединение **C**, назовите его.

В-4. Выполните схему превращений:



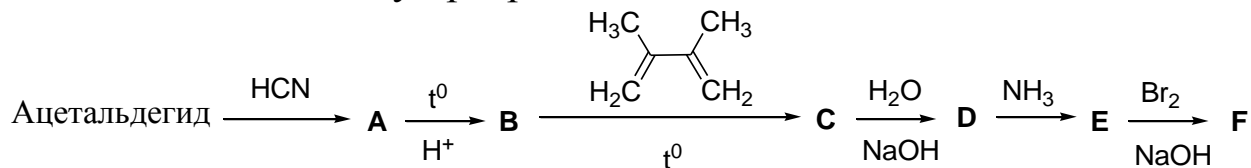
Укажите, к какому типу функциональных производных карбоновых кислот относится соединение **D**, назовите его.

В-5. Выполните схему превращений:



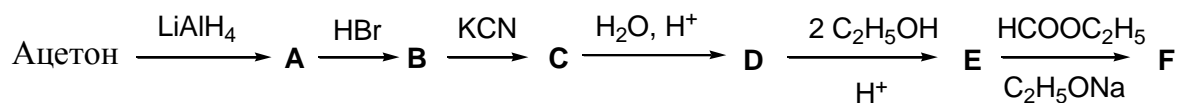
Укажите, к какому типу функциональных производных карбоновых кислот относится соединение **F**, назовите его.

В-6. Выполните схему превращений:



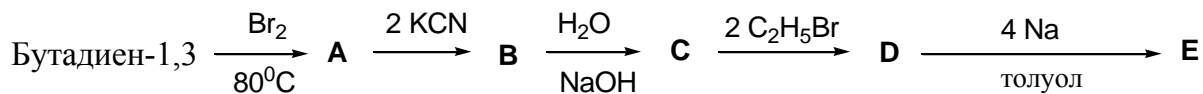
Укажите реакцию Гофмана, напишите ее механизм.

В-7. Выполните схему превращений:



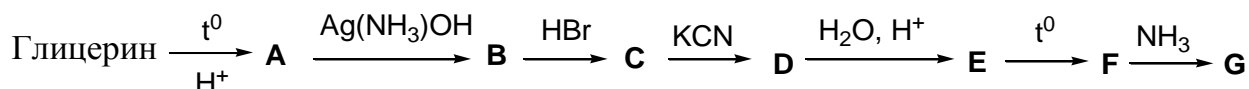
Укажите реакцию Клайзена, приведите ее механизм.

В-8. Выполните схему превращений:



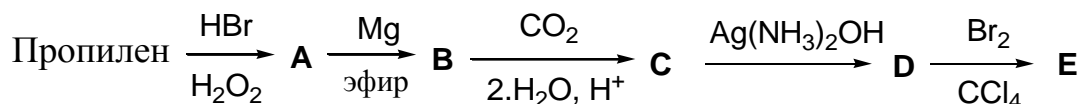
Укажите реакцию ацилоиновой конденсации, приведите ее механизм.

В-9. Выполните схему превращений:



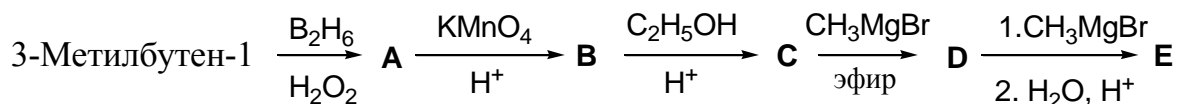
Укажите, к какому типу функциональных производных карбоновых кислот относится соединение **G**, назовите его.

В-10. Выполните схему превращений:



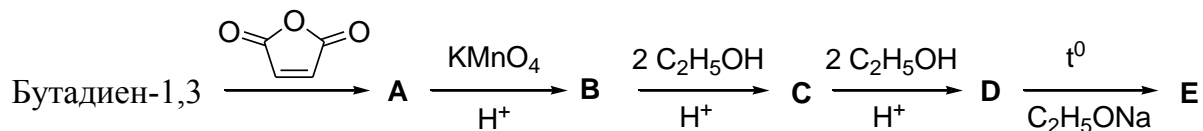
Укажите реакцию Бородина-Хунсдиккера, напишите ее механизм.

В-11. Выполните схему превращений:



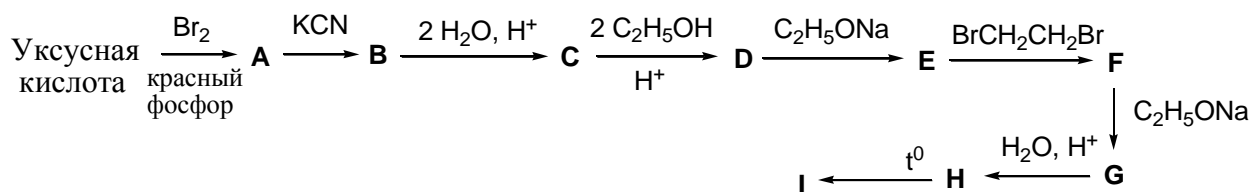
Укажите, к какому типу функциональных производных карбоновых кислот относится соединение **C**, назовите его.

В-12. Выполните схему превращений:



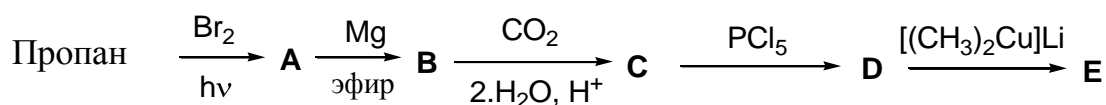
Укажите реакцию Дикмана, приведите ее механизм.

В-13. Выполните схему превращений:



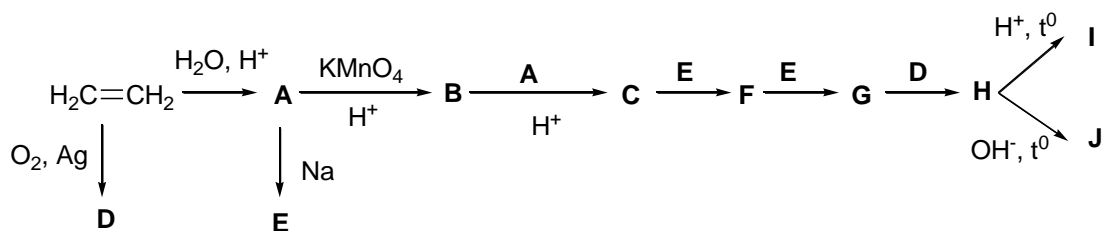
Укажите, к какому типу функциональных производных карбоновых кислот относится соединение **D**, назовите его.

В-14. Выполните схему превращений:



Укажите, к какому типу функциональных производных карбоновых кислот относится соединение **D**, назовите его.

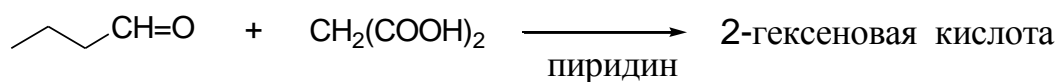
В-15. Выполните схему превращений:



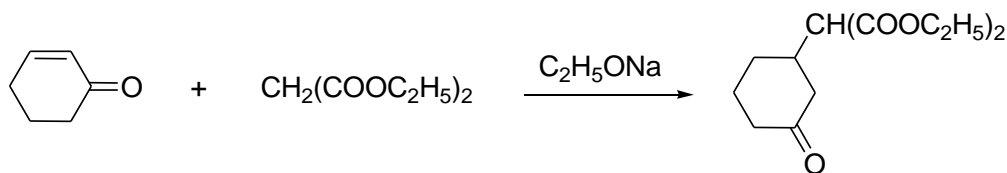
Укажите, к какому типу функциональных производных карбоновых кислот относится соединение **J**, назовите его.

Раздел Г. Механизмы реакций

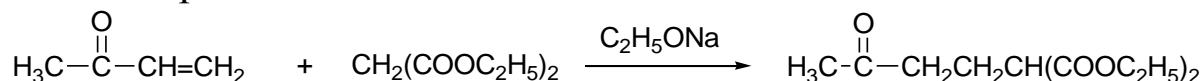
Г-1. Приведите механизм следующей реакции:



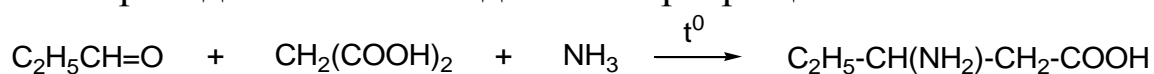
Г-2. Напишите механизм данной реакции. Приведите ее именное название.



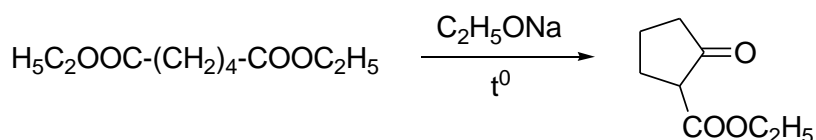
Г-3. Приведите механизм данного превращения. Укажите именное название реакции.



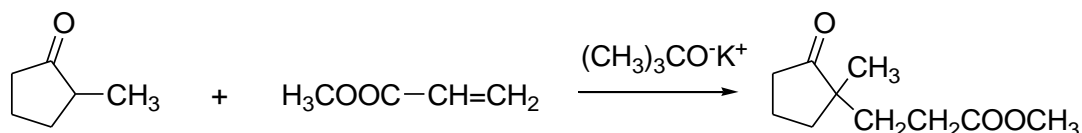
Г-4. Приведите механизм данного превращения:



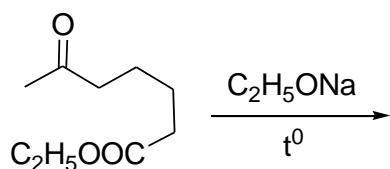
Г-5. Назовите приведенную ниже реакцию, напишите ее механизм.



Г-6. Назовите приведенную ниже реакцию, напишите ее механизм.



Г-7. Закончите реакцию. Предложите ее механизм.

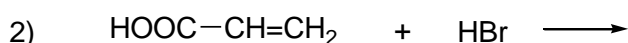
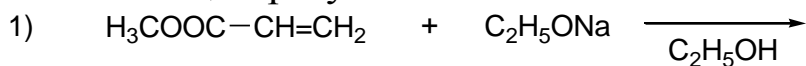


Г-8. Закончите реакцию получения барбитуровой кислоты - основы для целой серии успокоительных средств - барбитуратов. Предложите ее механизм.

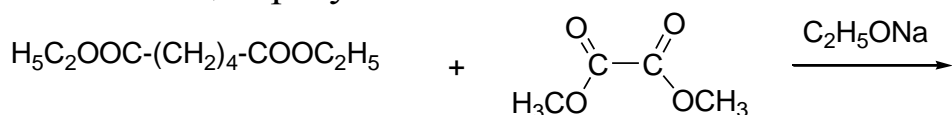


Г-9. Опишите механизм кислого и щелочного гидролиза пропилацетата. Объясните, почему щелочной гидролиз является необратимым.

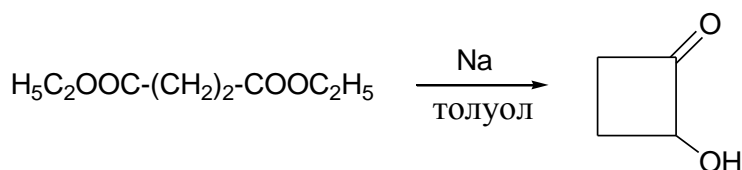
Г-10. Закончите следующие реакции, предложите механизм, объясняющий результат.



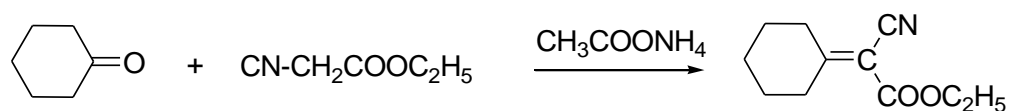
Г-11. Закончите реакцию, назовите ее, предложите механизм, объясняющий результат.



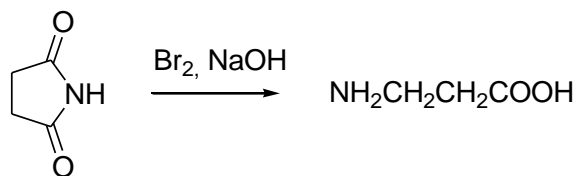
Г-12. Назовите приведенную ниже реакцию. Предположите ее механизм.



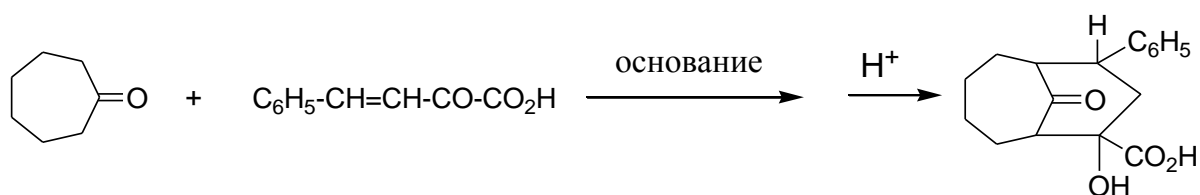
Г-13. Назовите приведенную ниже реакцию. Предположите ее механизм.



Г-14. Назовите приведенную ниже реакцию. Предположите ее механизм.



Г-15. Предложите механизм, объясняющий результат следующего превращения:



Раздел Д. Целевые синтезы

Д-1. Получите из пропановой кислоты следующие соединения:

- 3,4-диэтилгексадиен-2,4;
- 3,4-диэтилгександиол-3,4;
- 2-метилпентанон-3-овую кислоту.

Д-2. Получите из пропанола следующие соединения:

- масляную кислоту;
- амид изомасляной кислоты;
- изопропилпропионат.

Д-3. Предложите схемы следующих превращений:

- хлористого метилена в малоновую кислоту;
- хлороформа в ортоэтилформиат;
- 1,2-дибромэтана в циклопропанкарбоновую кислоту.

Д-4. Получите из ацетона следующие соединения:

- глутаровый ангидрид;
- метакриловую кислоту;
- изопропилацетат.

Д-5. Предложите пути превращения бутена-1 в следующие соединения:

- валериановую кислоту;
- бутин-2-овую кислоту;
- ангидрид пропионовой кислоты.

Д-6. Получите из ацетиленовые следующие соединения:

- ацетилендикарбоновую кислоту;
- этиловый эфир бутин-2-овой кислоты;

в) метиловый эфир β -хлормасляной кислоты.

Д-7. Предложите пути превращения метилвинилкетона в следующие соединения:

- а) акриловую кислоту;
- б) сукцинимид;
- в) малоновый эфир.

Д-8. Покажите пути синтеза следующих соединений из этиленгликоля:

- а) диметилноксалата;
- б) сукцинимида;
- в) β -гидроксимасляной кислоты.

Д-9. Из пропилена синтезируйте следующие соединения:

- а) 3,4-дигидроксибутановую кислоту;
- б) хлорангидрид кротоновой кислоты;
- в) 3-оксо-2-метилпентановую кислоту.

Д-10. Покажите каким путем можно синтезировать из пропилена следующие соединения:

- а) малоновый эфир;
- б) бутин-2-овую кислоту;
- в) этиловый эфир кротоновой кислоты.

Д-11. Из уксусной кислоты синтезируйте следующие соединения:

- а) пропандиол-1,3;
- б) этиловый эфир ацетоуксусной кислоты;
- в) амидпропионовой кислоты.

Д-12. Синтезируйте из ацетальдегида следующие вещества:

- а) этиловый эфир бутин-2-овой кислоты;
- б) этилакрилат;
- в) ангидрид янтарной кислоты.

Д-13. Синтезируйте следующие вещества из циклогексена:

- а) адипиновую кислоту;

- б) циклопентанон;
- в) 1,4-диаминобутан.

Д-14. Предложите пути превращения пропилпропионата в следующие соединения:

- а) этилпропилкетон;
- б) 3-оксо-2-метилпентановую кислоту;
- в) 3-хлор-2-метилпентановую кислоту.

Д-15. Предложите пути превращения 1,2-дибромэтана в следующие соединения:

- а) сукцинимид;
- б) акрилонитрил;
- в) диметиловый эфир янтарной кислоты.

Раздел Е. Определение структуры по свойствам

Е-1. Карбоновая кислота **A** общей формулы $C_5H_8O_2$ существует в виде двух геометрических изомеров **B** и **C**. При гидрировании этих двух веществ образуется рацемическая карбоновая кислота **D**. Каково строение **A**, **B** и **C**? Приведите проекционные формулы Фишера, которые можно выделить из образующегося при гидрировании рацемата. Напишите уравнения всех реакций.

Е-2. При окислении углеводорода **A** (C_6H_{10}) бихроматом калия в кислой среде получен единственный продукт окисления – дикарбоновая кислота **B**, которая при нагревании в присутствии оксида тория ThO_2 выделяет воду и некоторое газообразное вещество **C**. Напишите структуру исходного углеводорода и уравнения всех реакций.

Е-3. Вещество **A** ($C_6H_8O_4$) обесцвечивает бромную воду, при озонлизе дает только пировиноградную кислоту, а при нагревании превращается в соединение **B** ($C_6H_6O_3$). Определите строение соединений **A** и **B**, напишите уравнения всех перечисленных реакций.

Е-4. Озонолиз вещества **A** ($C_{10}H_{16}O_4$) приводит к единственному продукту окисления **B** ($C_5H_8O_3$). Гидролиз соединения **B** дает кислоту **C** ($C_3H_4O_3$), являющуюся конечным метаболитом при гликолизе углеводов и спирт **D**, использующийся в качестве исходного сырья в производстве синтетического каучука. Если провести гидролиз вещества **A**, то образуется кислота **F**, которая при длительном нагревании дает вещество **G** ($C_6H_6O_3$) лишенное кислотных свойств. Это вещество может реагировать с водой, образуя кислоту **H** – изомер кислоты **F**, отличающийся по температуре плавления и не изменяющейся при нагревании. Обе кислоты обесцвечивают водный раствор перманганата калия на холоде, превращаясь в диастереомерные соединения **I** и **J**. Напишите структуры всех указанных соединений и уравнения приведенных реакций. Укажите, будут ли соединения **I** и **J** обладать оптической активностью?

Е-5. Два соединения **A** и **B**, состав которых отвечает молекулярной формуле $C_4H_6O_2$, обесцвечивают бромную воду, не растворяются ни в кислотах, ни в щелочах. При нагревании с водой каждое из них образует по два соединения: **A**₁ и **A**₂ образуются из вещества **A**; **B**₁ и **B**₂ – из вещества **B**.

Вещество **A**₁ реагирует с раствором соды, выделяя газ, и не обесцвечивает бромную воду; вещество **A**₂ также не обесцвечивает бромную воду, дает реакцию "серебряного зеркала", превращаясь в вещество **A**₁.

Вещество **B**₁ обесцвечивает бромную воду и реагирует с раствором соды с выделением газа; вещество **B**₂ реагирует с металлическим натрием, но не взаимодействует с раствором соды.

Определите структуры всех указанных соединений. Напишите уравнения перечисленных реакций.

(Подсказка! Структуры циклического строения не рассматривать).

Е-6. Два соединения **A** и **B**, состав которых отвечает молекулярной формуле $C_4H_6O_2$, обесцвечивают бромную воду, не растворяются ни в кислотах, ни в щелочах. При нагревании с водой каждое из

них образует по два соединения: A_1 и A_2 образуются из вещества A , а из вещества B образуются A_1 и B_1 .

Вещество A_1 реагирует с раствором соды с выделением газа и дает реакцию "серебряного зеркала"; вещество A_2 обесцвечивает бромную воду, легко реагирует с реактивом Лукаса, взаимодействует с металлическим натрием, выделяя газ.

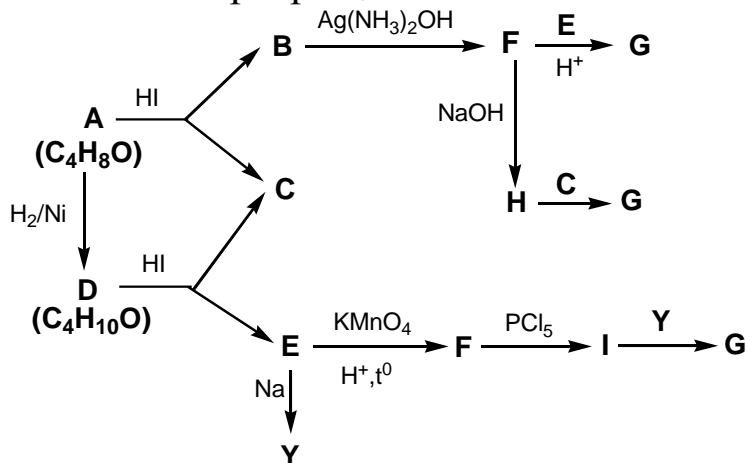
Вещество B_1 не реагирует с реактивом Толленса, не обесцвечивает бромную воду, а с избытком иода в щелочной среде образует желтый осадок со специфическим запахом.

Определите структуры всех указанных соединений. Напишите уравнения перечисленных реакций.

(Подсказка! Структуры циклического строения не рассматривать).

Е-7. Соединение A ($C_3H_6O_2$) не растворяется в водной щелочи, а при действии реактива Толленса дает реакцию "серебряного зеркала". Взаимодействие соединения A с двукратным избытком пропилмагнийбромида и последующая обработка разбавленной кислотой приводит к соединению B ($C_7H_{14}O$), которое при нагревании с концентрированной серной кислотой образует единственный продукт C (C_7H_{14}). При озоноллизе в отсутствие восстановителя соединение C дает смесь пропионовой и масляной кислот. Определите соединений $A - C$, напишите уравнения всех перечисленных реакций.

Е-8. Определите структуры всех соединений ($A - Y$) в предложенной схеме превращений:



Е-9. Определите структуры двух изомерных соединений **A** и **B** состава $C_6H_{10}O_4$, не растворяющихся в водной щелочи, но при нагревании в этом растворе и последующем подкислении образующих по два продукта: из соединения **A** – продукты **C** и **D**, а из соединения **B** – продукты **E** и **F**. Как продукт **C** (CH_4O), так и продукт **E** (C_2H_6O) взаимодействуют с металлическим натрием с выделением газообразного вещества. Продукт **D**, образующийся из соединения **A**, проявляет кислые свойства и обесцвечивает при нагревании водный раствор перманганата калия. Образующийся из соединения **B** продукт **F** также проявляет кислые свойства, а при нагревании превращается в соединение **G** ($C_4H_4O_3$), не дающее кислой реакции на лакмус. Определите структуры всех соединений **A** – **G**. Приведите схемы всех указанных реакций.

Е-10. Определите структуру соединения **A** ($C_4H_2O_3$), которое не обнаруживает кислой реакции на лакмус, а при нагревании с бутадиеном-1,3 и последующем окислении образовавшегося продукта **B** ($C_8H_8O_3$) раствором перманганата калия в кислой среде превращается в 3,4-дикарбоксигександиовую кислоту. Приведите схемы всех указанных реакций.

Е-11. Определите структуру соединения **A** ($C_4H_6O_2$), которое обесцвечивает бромную воду, реагирует с раствором соды, выделяя газ, а при нагревании изомеризуется в соединение **B**, которое не обесцвечивает бромной воды и не растворяется в щелочи. При кипячении с водной щелочью и последующем подкислении соединение **B** превращается в соединение **C** ($C_4H_8O_3$), которое взаимодействует с метилмагниййодидом с выделением двух молей метана. Приведите схемы всех указанных реакций.

Е-12. Установите формулу соединения **A** ($C_4H_8O_2$), обладающего следующими свойствами:

- а) реагирует с водным раствором карбоната натрия с выделением газообразного вещества;
- б) при сплавлении со щелочью образует пропан;
- в) при взаимодействии с $Ca(OH)_2$ дает соединение $C_8H_{14}O_4Ca$, при пиролизе которого получается диизопропилкетон.

Приведите схемы всех указанных реакций.

Е-13. Соединение **A** ($C_5H_8O_4$) обладает кислыми свойствами, образуя при взаимодействии с $NaOH$ соединение **B** ($C_5H_6O_4Na_2$). Электролиз водного раствора соединения **B** приводит к образованию циклопропана. Установите структуру **A**, приведите схемы всех указанных реакций.

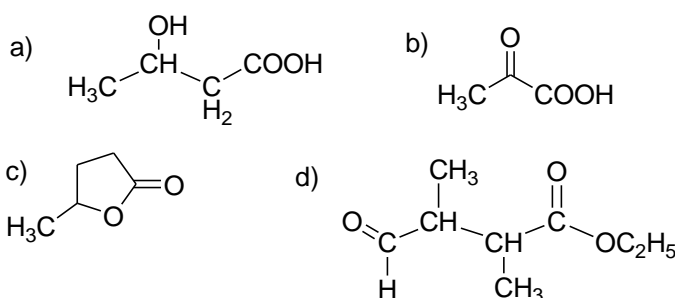
Е-14. Определите структуру соединения **A** ($C_7H_{11}O_4Br$), если оно не обнаруживает кислых свойств, а при действии этилата натрия в спирте превращается в соединение **B** ($C_7H_{10}O_4$), последнее при нагревании в водном растворе кислоты образует циклопропанкарбоновую кислоту. Приведите схемы всех указанных реакций.

Е-15. Определите структуру соединения **A** ($C_4H_6O_4$), которое не обнаруживает кислотных свойств, при нагревании с водным раствором кислоты образует два продукта **B** и **C** в соотношении 1 : 2. Соединение **B** растворяется в водной щелочи, а при нагревании разлагается с образованием двух газообразных продуктов и воды.

ОКСИ- И ОКСОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Раздел А. Изомерия и номенклатура

А-1. Назовите следующие соединения:



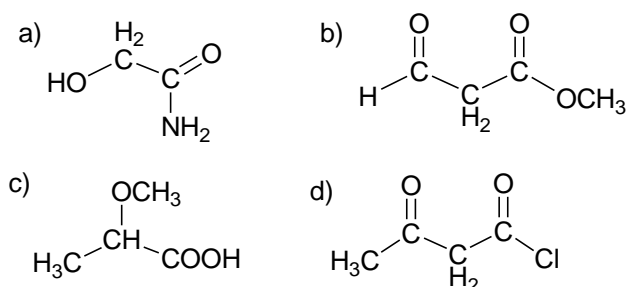
Укажите среди них те, которые могут быть оптически активными. Изобразите их в виде проекционных формул.

А-2. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) молочной кислоты;
- 2) винной кислоты;
- 3) оксима пировиноградной кислоты;
- 4) метилового эфира глиоксиловой кислоты.

Укажите среди них те, которые могут быть оптически активными, изобразите их в виде проекционных формул.

А-3. Назовите следующие соединения:



Укажите соединение с асимметрическим атомом. Приведите проекционные формулы его энантиомеров. Укажите абсолютную конфигурацию асимметрического центра.

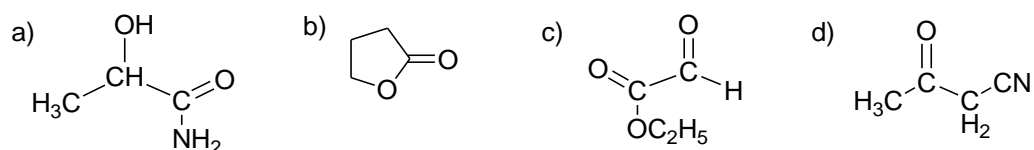
А-4. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- a) амида β-оксимасляной кислоты;

- б) γ -валеролактона;
 в) нитрила пировиноградной кислоты;
 г) оксима левулиновой кислоты.

Укажите соединение с асимметрическим атомом углерода, изобразите стереоизомеры в виде проекций Фишера, укажите абсолютную конфигурацию асимметрических центров.

A-5. Назовите следующие соединения:



Укажите соединение с асимметрическим атомом углерода, изобразите его стереоизомеры с помощью проекционных формул, укажите абсолютную конфигурацию асимметрических атомов.

A-6. Приведите структурные формулы следующих соединений:

- а) формилуксусной кислоты;
 б) α,α -диметил- γ -кетовалериановой кислоты;
 в) амида молочной кислоты;
 г) диметилового эфира яблочной кислоты.

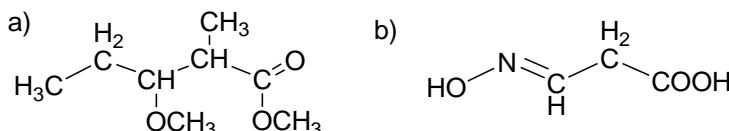
Для соединений а) и б) приведите названия по номенклатуре IUPAC.

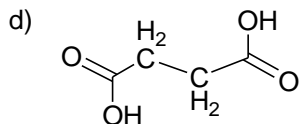
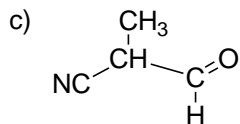
A-7. Приведите структурные формулы:

- а) простейшей дигидроксикарбоновой кислоты;
 б) простейшей альдегидокислоты;
 в) простейшей α -кетокислоты;
 г) простейшей дикарбоновой кето-кислоты, являющейся одновременно α - и β -кетокислотой.

Назовите все соединения по номенклатуре IUPAC.

A-8. Назовите следующие соединения:





Укажите соединения, которые могут быть оптически активными, изобразите их в виде проекционных формул.

A-9. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- изобутирилуксусной кислоты;
- α,γ -диметил- β -кетовалериановой кислоты;
- лактона γ -оксиизовалериановой кислоты;
- диацетилвинной кислоты.

Для соединений а) и б) приведите названия по номенклатуре ИУРАС.

A-10. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- лимонной кислоты;
- хлорангидрида яблочной кислоты;
- оксима β -кетомасляной кислоты;
- диметилтартрата.

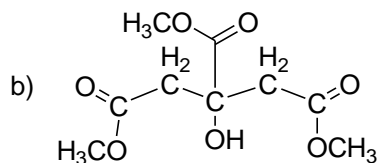
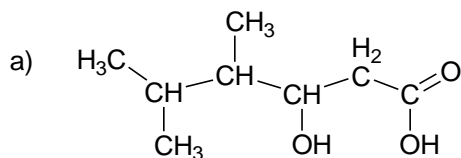
Укажите соединения, которые могут быть оптически активными. Изобразите их стереоизомеры с помощью проекционных формул Фишера.

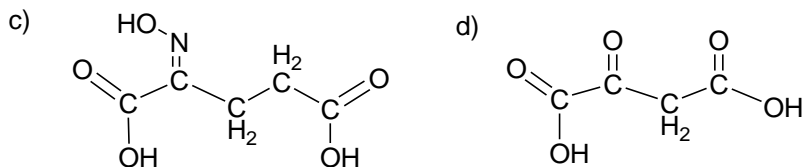
A-11. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- левулиновой кислоты;
- глиоксиловой кислоты;
- этилового эфира гликолевой кислоты;
- хлорангидрида молочной кислоты.

Для соединений а) и б) приведите названия по номенклатуре ИУРАС.

A-12. Назовите следующие соединения:





Выберите соединение с асимметрическим атомом. Изобразите его стереоизомеры в виде проекционных формул.

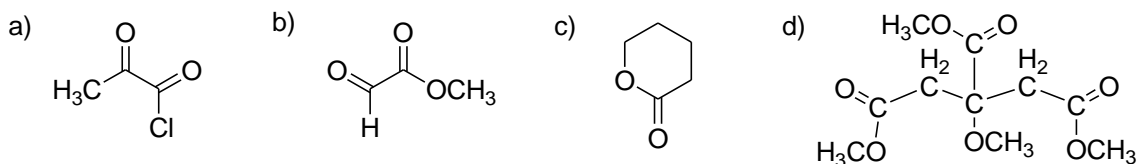
A-13. Напишите структурные формулы всех изомерных гидрокси- и оксокислот нециклического строения состава $C_4H_6O_3$. Назовите их по номенклатуре IUPAC.

A-14. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- щавелевоуксусной кислоты;
- метилпирувата;
- тарtrate натрия;
- триметилцитрата.

Для соединений а) и г) приведите названия по номенклатуре IUPAC.

A-15. Назовите следующие соединения:



Раздел Б. Структура и реакционная способность

Б-1. Расположите по убыванию кислотности следующие соединения, аргументируйте свой ответ:

- глиоксиловая кислота;
- уксусная кислота;
- гликолевая кислота;
- муравьиная кислота.

Б-2. Объясните изменения кислотности альдегидо- и кетокислот по сравнению с пропионовой кислотой:

- а) пировиноградная кислота ($pK_a = 2,51$);
- б) ацетоуксусная кислота ($pK_a = 3,58$);
- в) глиоксиловая кислота ($pK_a = 3,33$);
- г) пропионовая кислота ($pK_a = 4,86$).

Б-3. Расположите следующие соединения по убыванию содержания енольной формы, поясните свой ответ:

- а) малоновый эфир;
- б) ацетилацетон;
- в) ацетоуксусный эфир;
- г) метилпируват.

Б-4. Енольная форма АУЭ может существовать в виде двух геометрических изомеров. Изобразите их проекционные формулы, сравните по устойчивости.

Б-5. Расположите по убыванию легкости декарбоксилирования следующие соединения, аргументируйте свой ответ:

- а) ацетоуксусная кислота;
- б) левулиновая кислота;
- в) диметилацетоуксусная кислота;
- г) уксусная кислота.

Б-6. Напишите схему получения натрий-ацетоуксусного эфира. Рассмотрите строение этого соединения, охарактеризуйте его реакционную способность. Приведите примеры реакций, подтверждающие двойственную реакционную способность Na-АУЭ на примере взаимодействия Na-АУЭ с CH_3I (в спирте) и с CH_3I (в ДМФА).

Б-7. Укажите соединения, которые могут существовать в енольной форме:

- а) этилацетоуксусный эфир;
- б) диметилацетоуксусный эфир;
- в) этиловый эфир α -пропионоилпропионовой кислоты;
- г) диметилмалоновый эфир.

Б-8. Предложите химические реакции, позволяющие отличить следующие вещества:

- а) метилгликолят;
- б) глиоксиловая кислота;
- в) метилглицерат;
- г) метилпируват.

Б-9. Предложите химические реакции, позволяющие отличить следующие вещества:

- а) глицериновую кислоту;
- б) молочную кислоту;
- в) пировиноградную кислоту;
- г) β -оксипропионовую кислоту.

Б-10. Ацетоуксусный эфир имеет два СН-кислотных центра: $pK_a = 10,7$ и $pK_a \sim 20$. Укажите, какое значение pK_a соответствует каждому центру. Напишите уравнения реакций АУЭ с 1 моль литийдиизопропиламида и 2 моль этого же основания. Каким будет результат взаимодействия полученного аниона с алкилгалогенидом в том и другом случае?

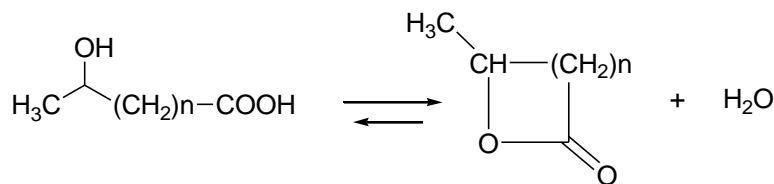
Б-11. Предложите химические реакции, позволяющие отличить α -, β - и γ -гидроксимасляные кислоты.

Б-12. Какие стереоизомеры винной кислоты образуются из D-глицеринового альдегида, если подействовать на него HCN, продукты реакции подвергнуть омылению, а затем – окислению?

Б-13. Объясните, каким образом будет изменяться содержание енольной формы АУЭ в следующих растворителях:

- а) гексане;
- б) спирте.

Б-14. Объясните, как влияет число метиленовых звеньев в образующемся цикле на положение равновесия в следующей реакции:

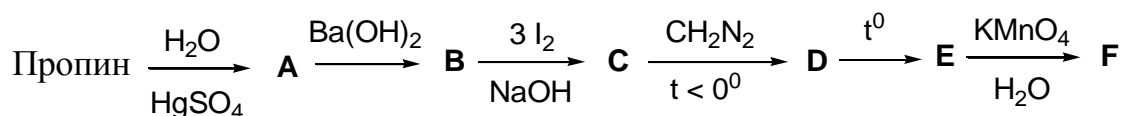


Б-15. Какие реакции позволят отличить следующие вещества:

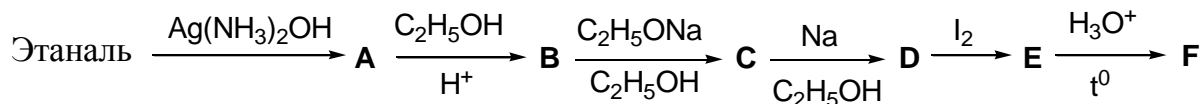
- γ-бутиролактон;
- молочную кислоту;
- пировиноградную кислоту
- ацетоуксусный эфир.

Раздел В. Способы получения и химические свойства

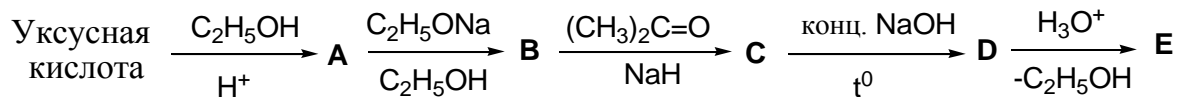
В-1. Выполните схему превращений:



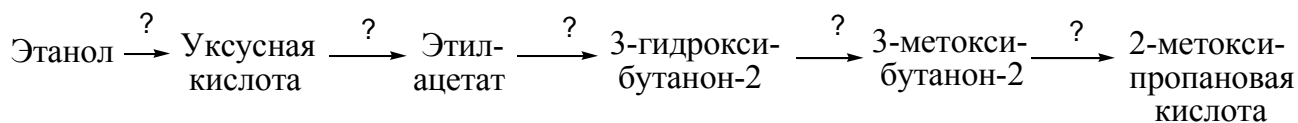
В-2. Выполните схему превращений:



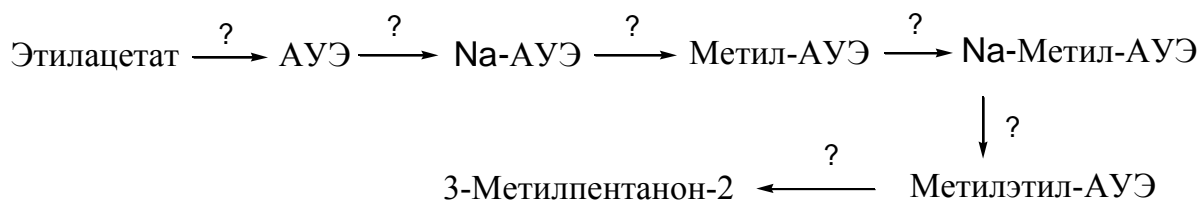
В-3. Выполните схему превращений:



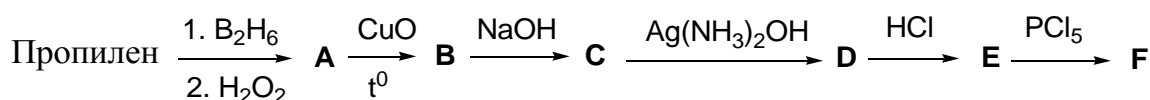
В-4. Проставьте реагенты и условия, необходимые для следующих превращений:



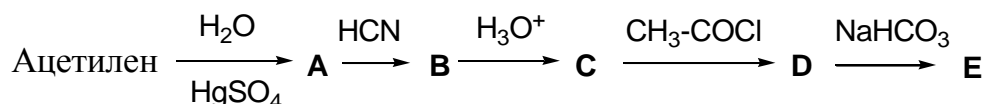
В-5. Проставьте реагенты и условия, необходимые для следующих превращений:



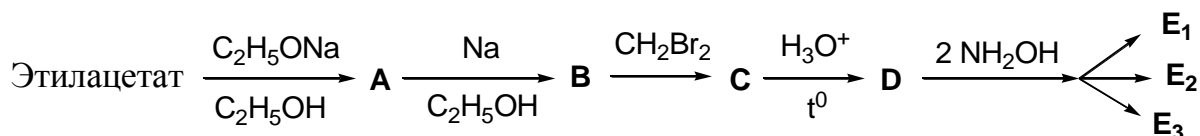
В-6. Выполните схему превращений:



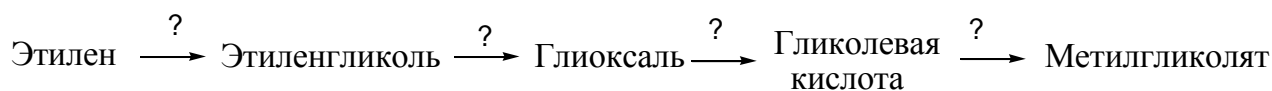
В-7. Выполните схему превращений:



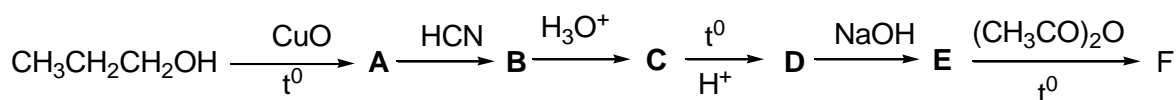
В-8. Выполните схему превращений:



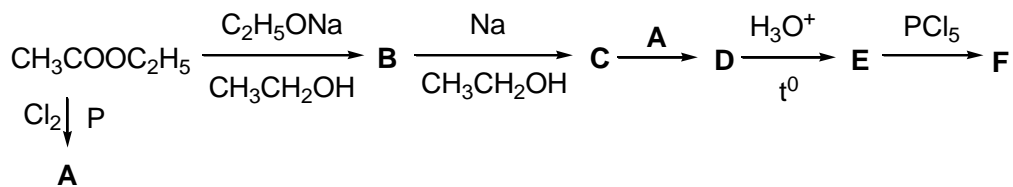
В-9. Проставьте реагенты и условия, необходимые для следующих превращений:



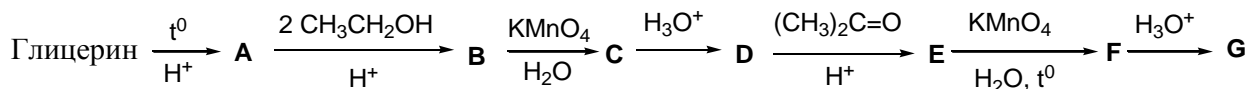
В-10. Выполните схему превращений:



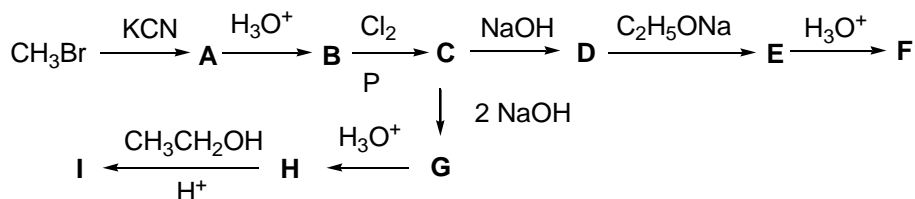
В-11. Выполните схему превращений:



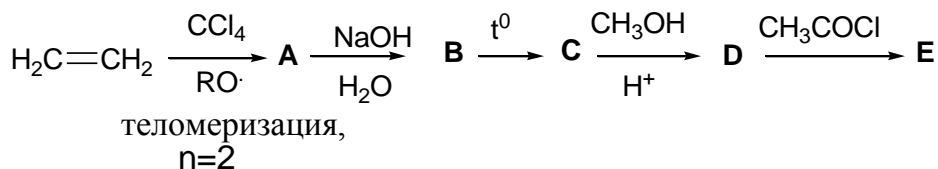
В-12. Выполните схему превращений:



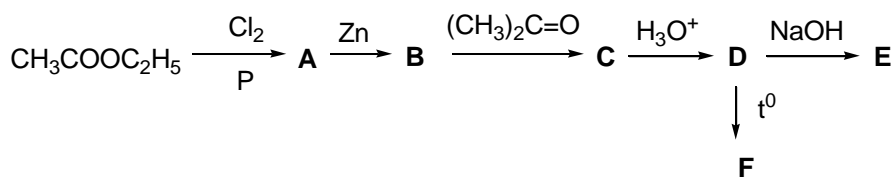
В-13. Выполните схему превращений:



В-14. Выполните схему превращений:

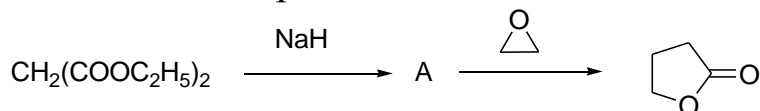


В-15. Выполните схему превращений:



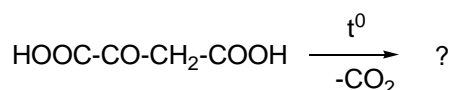
Раздел Г. Механизмы реакций

Г-1. Объясните результат следующего превращения, используя представления о механизме реакции:

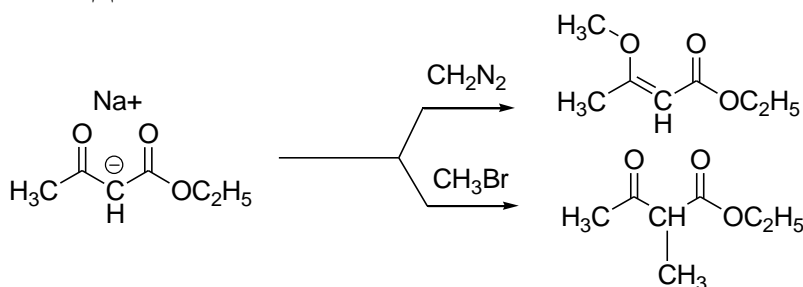


Г-2. Используя представления о механизме реакции, объясните, почему пировиноградная кислота декарбоксилируется при более высокой температуре, чем ацетоуксусная кислота.

На основании своих аргументов укажите структуру продукта, образующегося в результате декарбоксилирования оксалилуксусной кислоты.



Г-3. Объясните различные результаты взаимодействия Na-АУЭ со следующими соединениями:



Г-4. При алкилировании Na-АУЭ алкилбромидами скорость реакции уменьшается в последовательности: метилбромид > этилбромид > изопропилбромид > *трет*-бутилбромид.

Какие выводы о механизме реакции позволяет сделать этот факт?

Г-5. Гидролиз L- α -бромпропионовой кислоты в сильнощелочной среде проходит с полной инверсией. Гидролиз в присутствии влажной окиси серебра идет с сохранением конфигурации.

Какое заключение можно сделать о механизмах реакций?

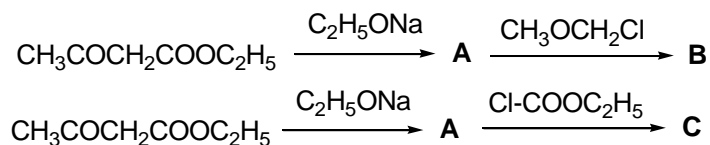
Г-6. Напишите уравнение реакции сложноэфирной конденсации диэтилового эфира щавелевой кислоты с этилацетатом.

Рассмотрите ее механизм.

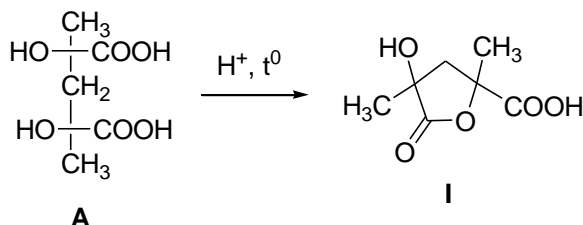
Г-7. Разберите механизм взаимного превращения кетонной и енольной форм АУЭ:

- а) под влиянием оснований;
- б) под влиянием кислот.

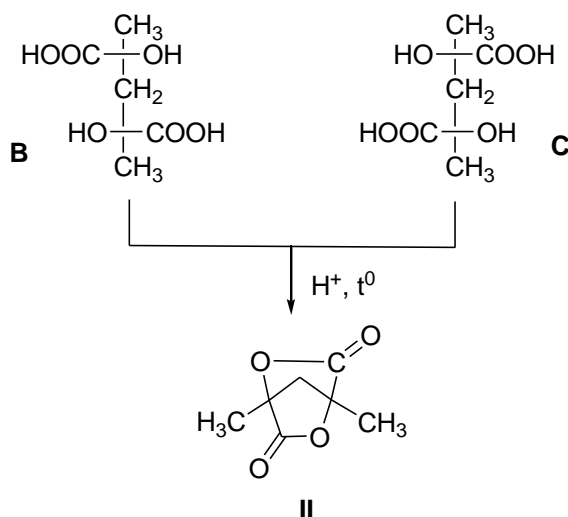
Г-8. Укажите, какие продукты образуются в качестве основных в следующих реакциях, дайте пояснения:



Г-9. При действии избытка синильной кислоты на ацетилацетон и последующем гидролизе образуются 3 стереоизомера: **A** – не обладает оптической активностью, **B** и **C** – энантиомеры. При нагревании в присутствии кислоты соединение **A** образует монолактон **I**.



Энантиомеры **B** и **C** в аналогичных условиях превращаются в один и тот же дилактон **II**.

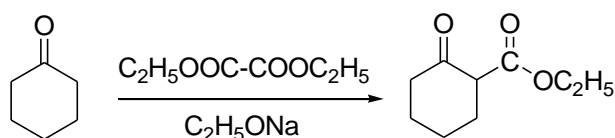


Объясните эти результаты, используя представления о пространственном строении соединений **A** – **C**.

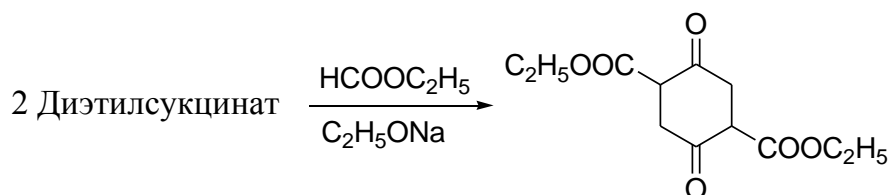
Г-10. При гидроксिलировании по Вагнеру малеиновой кислоты образуется *мезо*-винная кислота. При эпоксидировании малеиновой кислоты по Прилежаеву и последующей обработке водной кислотой образуется рацемическая смесь двух энантиомерных винных кислот.

Объясните этот результат, используя представления о механизмах реакций. Какие соединения получатся, если те же реакции провести с фумаровой кислотой?

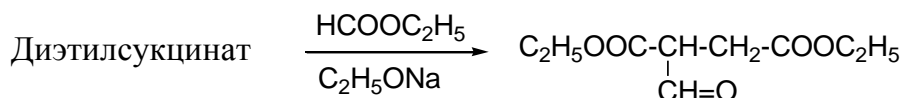
Г-11. Объясните результат реакции, используя представления о механизме:



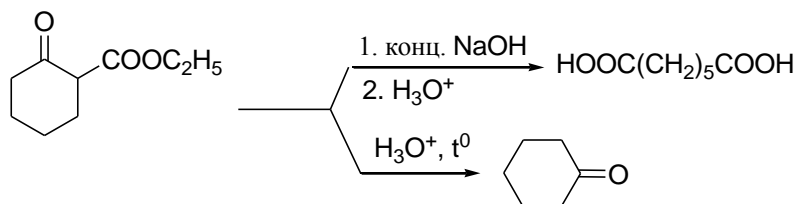
Г-12. Предложите механизм, объясняющий следующее превращение:



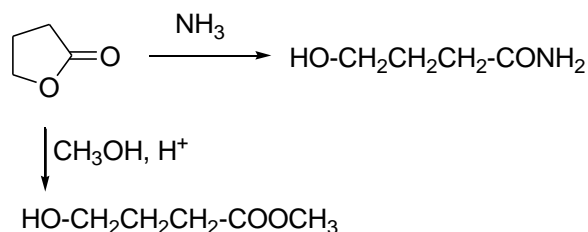
Г-13. Предложите механизм, объясняющий следующее превращение:



Г-14. Предложите механизм, объясняющий следующие превращения:



Г-15. Объясните результаты реакций, используя представления о механизме:



Раздел Д. Целевые синтезы

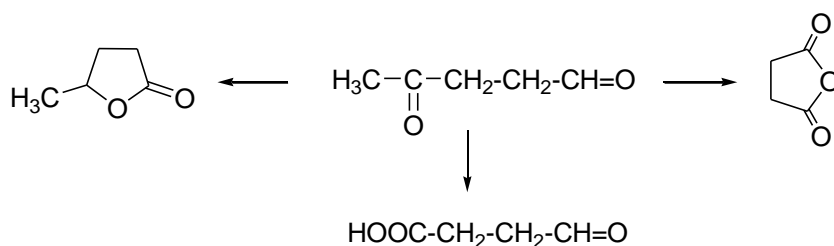
Д-1. Используя АУЭ, получите следующие соединения:

- изомаляновую кислоту;
- янтарную кислоту;
- 2,5-гександион.

Д-2. Используя АУЭ, получите следующие соединения:

- глутаровую кислоту;
- 3,4-диметилгександион-2,5;
- 2,2-дибромпентан.

Д-3. Предложите пути синтеза следующих соединений из 4-оксопентанала:



Д-4. Из глицерина получите следующие соединения:

- глицериновую кислоту;
- пировиноградную кислоту;
- β -оксипропионовую кислоту.

Д-5. Предложите пути превращения этанола в следующие соединения:

- а) этиллактат;
- б) этилпируват;
- в) β -оксобутановую кислоту.

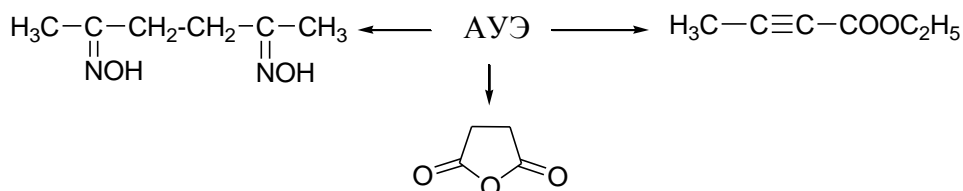
Д-6. Предложите пути превращения этиленгликоля в следующие соединения:

- а) гликолевую кислоту;
- б) винную кислоту;
- в) пировиноградную кислоту.

Д-7. Предложите пути синтеза из уксусного альдегида следующих соединений:

- а) β -оксимасляная кислота;
- б) формилуксусная кислота;
- в) яблочная кислота.

Д-8. Предложите пути синтеза следующих соединений из ацетоуксусного эфира:



Д-9. Из ацетона синтезируйте следующие соединения:

- а) глиоксиловую кислоту;
- б) этиловый эфир 3-окси-3-метилбутановой кислоты;
- в) 2-окси-2-метилпропановую кислоту.

Д-10. Предложите пути превращения этанола в следующие соединения:

- а) ацетоуксусный эфир;
- б) лактид молочной кислоты;
- в) 2,2,5,5-тетрахлоргексан.

Д-11. Предложите пути синтеза из глиоксаля следующих веществ:

- а) малоновой кислоты;

- б) винной кислоты;
в) лактида гликолевой кислоты.

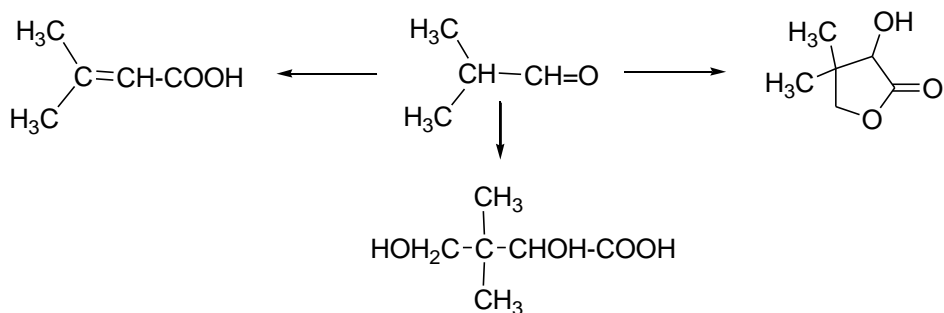
Д-12. Получите из ацетоуксусного эфира следующие соединения:

- а) формилуксусную кислоту;
б) яблочную кислоту;
в) 2,3-дибромянтарную кислоту.

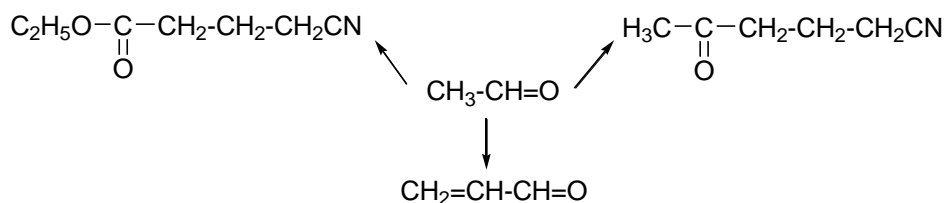
Д-13. Предложите пути превращения ацетона в следующие соединения:

- а) лимонную кислоту;
б) глиоксиловую кислоту;
в) 3-окси-3-метилбутановую кислоту.

Д-14. Предложите пути, позволяющие осуществить следующие превращения:



Д-15. Предложите пути превращения:



Подсказка! На одной из стадий используйте реакцию Михаэля.

Раздел Е. Определение структуры по свойствам

Е-1. Какому химическому превращению был подвергнут ацетоуксусный эфир, если полученный продукт при нагревании с разбавленной кислотой образует 2,6-гептандион.

Е-2. Установите строение β -кетозэфира $C_8H_{14}O_3$, если при нагревании с разбавленной кислотой он образует диэтилкетон. Получите этот эфир сложноэфирной конденсацией.

Е-3. Вещество $C_7H_{12}O_3$ не реагирует с раствором соды и не дает цветной реакции с хлоридом железа (III). При нагревании с концентрированной щелочью подвергается расщеплению, одним из продуктов которого является изомасляная кислота. Установите строение исходного соединения.

Е-4. Какому химическому превращению был подвергнут ацетоуксусный эфир, если полученный продукт при нагревании с концентрированной щелочью образует наряду с другими продуктами глутаровую кислоту.

Е-5. Какое производное одной из винных кислот является оптически активным, но превращается в оптически неактивное соединение при метилировании его диазометаном или при гидролизе?

Е-6. Установите структуру природного соединения **A**, которое широко используется в пищевой промышленности, является важным метаболитом в центральном метаболическом цикле.

При нагревании с разбавленной серной кислотой соединение **A** отщепляет муравьиную кислоту, превращаясь в соединение **B** с симметричной структурой, которое в свою очередь при высокой температуре подвергается декарбоксилированию, образуя соединение **C** (C_3H_6O) (известный растворитель, продукт крупнотоннажного органического синтеза).

Е-7. Озонолиз вещества **A** ($C_{10}H_{16}O_4$) приводит к единственному продукту окисления **B** ($C_5H_8O_3$). Гидролиз соединения **B** дает кислоту **C** ($C_3H_4O_3$), являющуюся конечным метаболитом при гликолизе углеводов и спирт **D**, использующийся в качестве исходного сырья в производстве синтетического каучука.

Если провести гидролиз вещества **A**, то образуется кислота **F**, которая при длительном нагревании дает вещество **G** ($C_6H_6O_3$), лишенное кислотных свойств. Это вещество может реагировать с водой, образуя кислоту **H** – изомер кислоты **F**, отличающийся по температуре плавления и не изменяющийся при нагревании. Обе кислоты обесцвечивают водный раствор перманганата калия, превращаясь в диастереомерные соединения **I** и **J**.

Напишите структуры всех указанных соединений и уравнения приведенных реакций. Укажите, будут ли соединения **I** и **J** обладать оптической активностью?

Е-8. Бесцветная жидкость **A** ($C_6H_{12}O_3$) при нагревании с серной кислотой в качестве единственного продукта образует вещество **B** с плотностью (C_2H_4O). Действие на вещество **A** диоксида селена в диоксане в присутствии 50%-ной уксусной кислоты приводит к желтой жидкости **C**. Последовательное действие на **C** крепкой щелочи и 2М соляной кислоты дает вещество **D** ($C_2H_4O_3$), которое при нагревании с разбавленной серной кислотой расщепляется на вещества **E** и **F**, каждое из которых дает реакцию "серебряного зеркала".

Е-9. Кислота **A** - важный продукт жизнедеятельности животных организмов. При кипячении **A** с разбавленной соляной кислотой образуются соединения **B** и **C**, причем как **B**, так и **C** дают реакцию "серебряного зеркала". Нагревание **A** до $150^{\circ}C$ приводит к веществу **D** состава $C_6H_8O_4$. Взаимодействие **D** с избытком эфирного раствора метилмагнийбромида с последующим подкислением приводит к веществу **E**, которое является продуктом гидроксирования триметилэтилена щелочным раствором перманганата калия.

Приведите структурные формулы веществ **A** – **E**, напишите уравнения всех реакций.

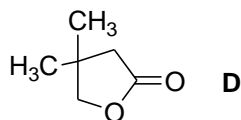
Е-10. Пиролиз паров ацетона при $600-700^{\circ}\text{C}$ приводит преимущественно к образованию двух соединений: **А**- простейшего алкана и **В**, которое в процессе конденсации димеризуется с образованием жидкости **С**, последняя при взаимодействии с этанолом превращается в соединение **Д**, широко используемое в органическом синтезе. Нагревание **Д** с раствором кислоты приводит к образованию углекислого газа, этанола и ацетона.

Если **Д** последовательно обработать этилатом натрия, затем неким первичным бромалканом **Х** с нормальной цепью (в мольных соотношениях 1 : 1 : 1), а продукт реакции **У** прокипятить с 10%-ной соляной кислотой, то из реакционной смеси можно выделить соединение **З** состава $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$, используемое в парфюмерии.

Установите структурные формулы соединений **А**, **В**, **С**, **Д**, **Х**, **У** и **З**. Напишите схемы проведенных реакций.

Е-11. Определите структуру соединения **А** ($\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$), которое не проявляет кислотных свойств, не реагирует с реактивом Толленса, не дает иодоформной реакции. При нагревании с водной щелочью соединение **А** превращается в соединение **В** ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$), которое реагирует с раствором соды выделяя газ. При нагревании с водной кислотой соединение **А** образует продукт **С** ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$), растворяющийся в водном растворе щелочи, не дающий реакции "серебряного зеркала" и образующий оксим с гидроксиламином. Напишите уравнения всех указанных реакций.

Е-12. Определите структуру соединения **А** ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$), которое является структурным фрагментом биологически важного вещества – *пантотеновой кислоты*, если при нагревании в различных условиях оно может образовать смесь двух продуктов **В** и **С** ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$), оба они дают реакцию "серебряного зеркала". В другом случае соединение **А** превращается в циклическое производное **Д**.



Пантотеновая кислота образуется при взаимодействии соединения **А** и β -аминопропионовой кислоты. Напишите уравнения всех указанных реакций.

Е-13. При взаимодействии вещества **X** ($C_4H_6O_3$) с алюмогидридом лития в пиридине образуется соединение **A** ($C_4H_{10}O_2$). Если же предварительно растворить алюмогидрид лития в пиридине и полученный раствор выдержать в течение суток, то при добавлении **X** продуктом восстановления будет соединение **B** ($C_4H_8O_3$). Ни один из продуктов восстановления не может существовать в виде оптических изомеров. При кислотной дегидратации **A** в зависимости от условий может отщеплять либо одну, либо две молекулы воды, что приводит к образованию широко используемых соединений **C** (C_4H_8O) и **D** (C_4H_6), соответственно. Вещество **B** при нагревании легко дегидратируется, теряя одну молекулу воды и превращаясь в соединение **E** ($C_4H_6O_2$).

Напишите структурные формулы соединений **A** – **E**, **X**.
Напишите схемы всех перечисленных в условиях задачи реакций.

Е-14. Определите структуру соединения **A** ($C_5H_8O_3$), которое растворяется в водной щелочи, не дает реакции "серебряного зеркала", при нагревании декарбоксилируется, образуя соединение **B**. Соединение **B** дает реакцию "серебряного зеркала", а при действии сильных оснований превращается в 3-окси-2,2,4-триметилпентаналь. Напишите уравнения всех реакций.

Е-15. Определите структуру соединения **X** ($C_{12}H_{18}O_6$), имеющего симметричное строение, если известно, что при нагревании с концентрированной щелочью оно образует смесь трех продуктов: **A** (C_2H_6O), **B** ($C_2H_4O_2$) и **C** ($C_4H_6O_4$) в соотношении 2 : 2 : 1. При нагревании с разбавленной кислотой соединение **X** выделяет углекислый газ (2 моля) и образует смесь двух продуктов **A** и **D** ($C_6H_{10}O_2$) в соотношении 2 : 1. Как соединение **X**, так и продукт **D** дают положительную иодоформную реакцию, продукт **C** при нагревании легко отщепляет воду, превращаясь в циклическое производное **E**. Напишите уравнения всех реакций, перечисленных в условиях задачи.

**Денисов
Виктор Яковлевич**

**Мурышкин
Дмитрий Леонидович**

**Ткаченко
Татьяна Борисовна**

**Чуйкова
Татьяна Владимировна**

**СБОРНИК ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ
ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**Часть 3. Алифатические карбонилсодержащие производные
(альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, окси- и
оксокислоты)**

Учебное пособие

Редактор

Подписано к печати _____ Формат 82x84 1/16
Печать офсетная. Бумага офсетная. Усл. печ. л 5.
Уч. изд. л. 5. Тираж 150 экз. Заказ № _____.

ГОУ ВПО «Кемеровский госуниверситет»,
650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6.
Отпечатано в типографии «Кузбассвузиздат».
650043, г. Кемерово, ул. Ермака, 7.