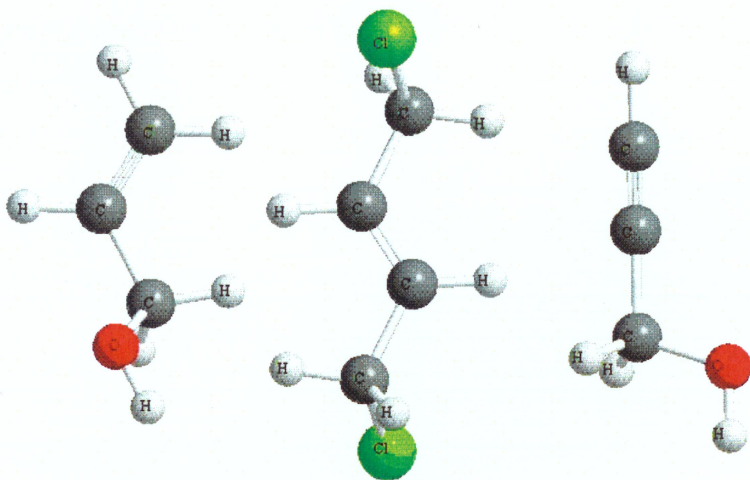


# АЛИФАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

*Учебное пособие по органической химии  
для студентов очной и заочной форм обучения*



Министерство образования и науки Российской Федерации  
Тольяттинский государственный университет  
Институт химии и инженерной экологии  
Кафедра «Химия»

# **АЛИФАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ**

Учебное пособие  
по органической химии  
для студентов очной и заочной форм обучения

Тольятти  
ТГУ  
2010



УДК 547.1  
ББК 24.2  
А502

Рецензенты:

к.х.н., доцент Самарского государственного  
аэрокосмического университета *Н.А. Кудрявцева*;  
к.х.н., доцент Тольяттинского государственного университета  
*И.В. Цветкова*.

**А502** Алифатические соединения : учеб. пособие по органической химии для студентов очной и заочной форм обучения / сост. В.Е. Стацюк, В.М. Казанцева, Н.В. Утехина. – Тольятти : ТГУ, 2010. – 72 с.

В учебном пособии приведены краткие теоретические сведения по разделам: «Номенклатура органических соединений», «Углеводороды», «Галогенуглеводороды», «Спирты», «Альдегиды и кетоны», «Кислоты»; упражнения для самоконтроля и задачи для самостоятельной работы.

Пособие написано в соответствии с программой лекционного курса и практикума по органической химии для студентов очной и заочной форм обучения по специальностям: 020101 «Химия», 240401 «Химическая технология органических веществ», 080401 «Товароведение и экспертиза товаров», 260501 «Технология продуктов питания» и направления 240100.62 «Химическая технология и биотехнология» (бакалавриат).

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом Тольяттинского государственного университета.

## ВВЕДЕНИЕ

Органическая химия относится к числу относительно молодых естественнонаучных дисциплин и насчитывает немногим более полутора столетия своего развития. Несмотря на относительную молодость, органическая химия занимает доминирующее положение и в мировой химической индустрии, где ежегодно производится тысячи наименований органических продуктов. Для органических соединений характерно огромное разнообразие структур; наиболее удобной системой их классификации является подразделение веществ по функциональным группам.

Курс органической химии, как правило, начинается с изучения алифатических соединений и их производных. В данном учебном пособии все рассматриваемые соединения сгруппированы именно таким образом – сначала рассмотрены методы получения и химические свойства алифатических углеводородов (алканы, алкены, алкины), а затем в определенной последовательности рассматриваются те же аспекты применительно к функционально замещенным углеводородам (галогеналканы, спирты, кислоты и т. д.). Для более полного и глубокого усвоения теоретического материала в каждом разделе приведены типовые упражнения с решениями и пояснениями основных этапов решения; кроме того, в пособии приведены задачи для самостоятельной работы студентов.

Для удобства самоконтроля и контроля со стороны преподавателя в учебном пособии использована сквозная нумерация задач.

# 1. НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

## 1.1. Тривиальная (случайная) номенклатура

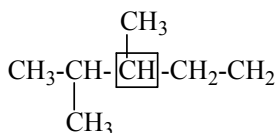
Названия органических соединений представляют собой исторически сложившиеся «собственные имена» (тривиальные названия).

$CH_3-COOH$  – уксусная кислота

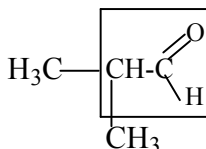
$CH_3-CO-CH_3$  – ацетон

## 1.2. Рациональная номенклатура (устаревшая, но довольно широко используемая)

При формировании названия органического соединения за основу берётся название простейшего представителя класса. К нему добавляются названия заместителей (радикалов), их количество указывается с помощью приставок *ди-*, *три-*, *тетра-* и т. д.

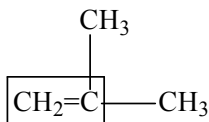


метилэтилизопропилметан

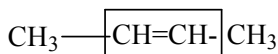


диметилуксусный альдегид

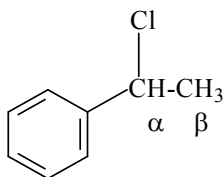
Положение заместителей у базового фрагмента указывают цифрами, буквами латинского алфавита ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ...) или словами «симметричный» (симм-), «несимметричный» (несимм-), орто-(о-), мета-(м), пара-(п-), буквами N- (у азота), O- (у кислорода) и т. д.



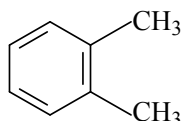
несимм-диметилэтилен



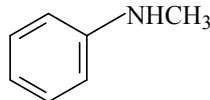
симм-диметилэтилен



$\alpha$ -хлорэтилбензол



орто-диметилбензол



N-метиланилин

### 1.3. Номенклатура IUPAC (международная)

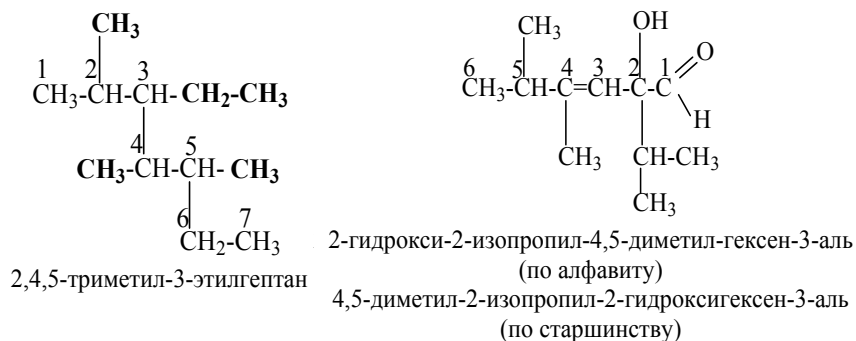
Основные правила при формировании названия органического соединения:

- за основу названия берётся самая длинная углеродная цепь, включающая старшую функциональную группу, с добавлением в суффиксе родового окончания, соответствующего последней;
- атомы углерода в цепи нумеруются последовательно с того конца, к которому ближе расположена старшая функциональная группа (при прочих равных условиях предпочтение отдаётся двойной, затем тройной связи). Если оба варианта нумерации равнозначны, то направление выбирается таким образом, чтобы сумма цифр, указывающих положение заместителей, была наименьшей;
- к основе названия добавляются названия заместителей (начиная с простейшего или в алфавитном порядке). При необходимости указывается их количество (приставками ди-, три-, тетра- и т. д.). Для каждого заместителя указывается его место в цепи, то есть номер атома (в сквозной нумерации), к которому присоединён заместитель.

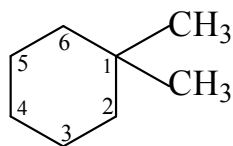
Положение и название заместителей указывают в префиксе перед названием цепи, отделяя цифры дефисом.

Для функциональной группы цифры ставят перед её названием или после названия, отделяя их в суффиксе также дефисом.

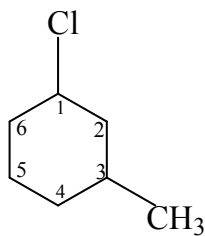
Например:



Названия моноциклоалканов образуются добавлением приставки «цикло» к названиям соответствующих линейных алканов. Положение заместителей в замещённых циклоалканах указывают цифрой, нумерацию осуществляют так, чтобы сумма цифр в названии была наименьшей.



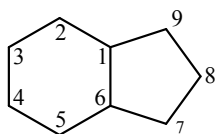
1,1-диметилциклогексан



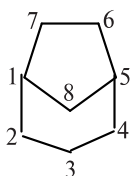
3-метил-1-хлорциклогексан

Конденсированные мостиковые циклоалканы называют, исходя из общего числа атомов углерода в кольцевых системах, с добавкой приставки бицикло-, трицикло- и т. д. В квадратных скобках указывают (в порядке уменьшения) числа атомов углерода в каждой из цепей, соединяющих узловые атомы. Узловые атомы – наиболее замещённые атомы углерода циклической системы, связанные между собой мостиковой цепью.

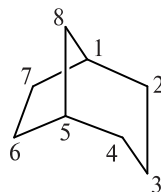
Нумерацию в конденсированных мостиковых циклоалканах ведут, начиная с одного из узловых атомов по самому длинному пути к другому узловому атому, затем нумеруется оставшаяся часть:



бицикло[4,3,0]нонан

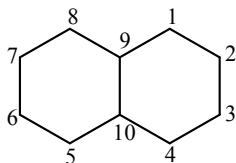


или




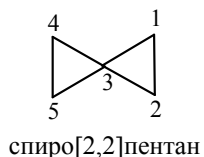
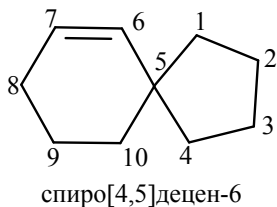
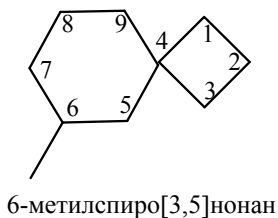
бицикло[3,2,1]октан

Нумерацию атомов в конденсированных циклоалканах можно также осуществлять, начиная с малого цикла, пропуская узловой атом, по или против часовой стрелки, чтобы в названии сумма цифр, указывающих положение заместителей, была наименьшей.



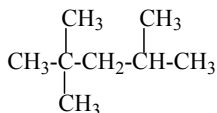
бицикло[4,4,0]декан  
(тривиальное название декалин)

Спироалканы  называют, добавляя приставку спиро- к названию n-алкана, содержащего такое же число атомов углерода, что и в кольцевых системах. В квадратных скобках указывают число атомов углерода (в порядке увеличения) в цикле без узлового атома. Нумерацию ведут с ближнего к спиро-атому углерода меньшего кольца, проходя через спиро-атом большое кольцо в таком направлении, чтобы сумма цифр, указывающих положение заместителей и кратных связей, была наименьшей.



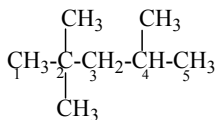
### Упражнения

1. Назвать соединение



*Ответ*

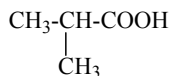
- 1) Углеводород содержит 8 углеродных атомов и имеет разветвлённый скелет молекулы. Тривиальное название – изооктан.
- 2) Основу соединения представляет метан, содержащий два заместителя (изопропил- и трет-бутил). Название по рациональной номенклатуре – изопропил-трет-бутилметан.
- 3) Длинная цепь углеродного скелета содержит 5 атомов, три метильных заместителя, расположенных у второго (два заместителя) и четвёртого углеродных атомов.



(нумерация в таком направлении даёт меньшую сумму локантов в названии).

Название по номенклатуре IUPAC – 2,2,4-триметилпентан.

2. Назвать соединение



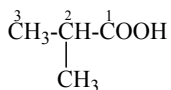
*Ответ*

1) Функциональная группа – *COOH* определяет принадлежность этого соединения к карбоновым кислотам. Молекула содержит 4 углеродных атома, разветвлённый радикал.

Тривиальные названия – изобутановая кислота, изомаляная кислота.

2) В основе этого соединения – уксусная кислота, у которой два атома водорода замещены метильными группами. Название по рациональной номенклатуре – диметилуксусная кислота.

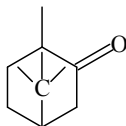
3) Длинная цепь углеродного скелета, включающая функциональную группу, содержит три углеродных атома



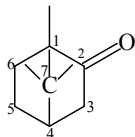
и метильный заместитель у второго углеродного атома.

Название соединения по номенклатуре IUPAC – 2-метилпропановая кислота.

3. Назвать соединение



*Ответ.* Это мостиковое бициклическое соединение, содержащее функциональную кето-группу, метильные заместители, 7 углеродных атомов в циклической системе.



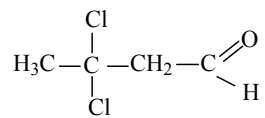
1,7,7-триметилбицикло[2,2,1]гептанон-2.

Тривиальное название – камфора.

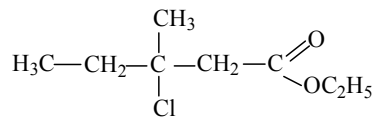




24.



25.



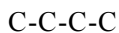
## 2. УГЛЕВОДОРОДЫ

Углеводородами называют органические соединения, молекулы которых состоят из атомов углерода и водорода. Углеродная цепь (скелет молекулы) может содержать кратные связи, быть открытой (незамкнутой), замкнутой в цикл.

Углеводороды с открытой цепью называют ациклическими (алифатическими), с замкнутой цепью — алициклическими. Особый класс представляют собой ароматические углеводороды, простейшим из которых является бензол.

### 2.1. Алканы

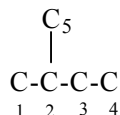
Предельные (насыщенные) углеводороды с открытой цепью называют алканами (парафинами). Простейший из них метан  $\text{CH}_4$ . Общая формула алканов  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ . Они образуют гомологический ряд метановых углеводородов. Начиная с четвертого члена гомологического ряда, скелет молекулы может быть линейным или разветвлённым (явление изомерии).



бутан



изобутан



изопентан

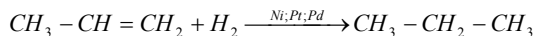
Углеродные атомы 1, 4, 5 называют первичными, 3 — вторичный, 2 — третичный. Углеродный атом, соединенный с четырьмя углеводородными радикалами, называется четвертичным.

#### 2.1.1. Получение алканов

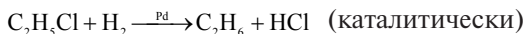
Препаративные методы получения алканов можно разделить на две большие группы: с сохранением углеродного скелета исходного соединения и с изменением углеродного скелета.

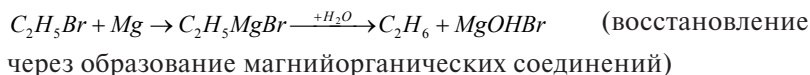
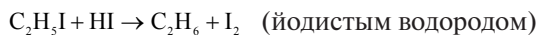
##### *Синтезы с сохранением углеродного скелета*

1. Каталитическое гидрирование непредельных углеводородов



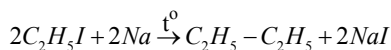
2. Восстановление галогенпроизводных углеводородов



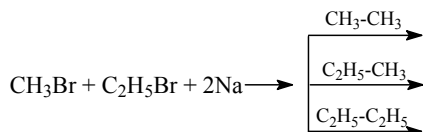


### Синтезы с изменением углеродного скелета

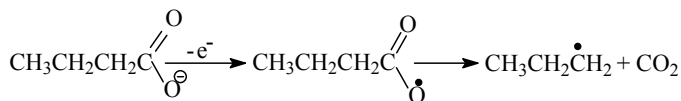
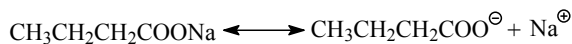
1. Удлинение углеродной цепи по реакции Вюрца.



При использовании в качестве исходных веществ смеси различных алкилгалогенидов получается смесь углеводородов.



2. Электролиз водных растворов натриевых или калиевых солей карбоновых кислот (реакция Кольбе) также приводит к удлинению углеродной цепи.



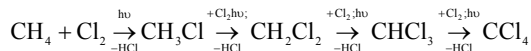
3. Укорочение углеродной цепи происходит при декарбоксилировании солей карбоновых кислот (реакция Дюма).



### 2.1.2. Химические свойства алканов

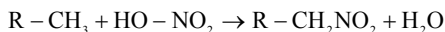
Химические превращения алканов могут происходить либо за счёт разрыва цепи углеродных атомов (реакция расщепления), либо за счёт отрыва атомов водорода с последующим замещением их на другие атомы или группы (реакция замещения). Реакции, как правило, носят радикальный характер.

## 1. Галогенирование



Также галогенируются гомологи метана. Легкость замещения атомов водорода уменьшается в ряду  $\text{C}_{\text{трет}} > \text{C}_{\text{втор}} > \text{C}_{\text{перв}}$ .

## 2. Нитрование

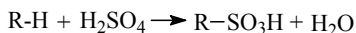


При жидкофазном нитровании (способ М.И. Коновалова) нитрующим агентом является разбавленная азотная кислота, температура 140–150° С.

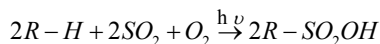
В промышленности осуществляют газофазное нитрование парами азотной кислоты (температура 370–450° С). В результате реакции получается смесь нитроалканов, так как при высоких температурах одновременно идёт разрыв С-С связей.

## 3. Сульфохлорирование и сульфоокисление

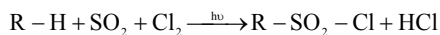
– Дымящая серная кислота с высшими алканами образует алкилсульфоокислоты



– Сульфоокисление алканов происходит под действием смеси  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$  при облучении УФ-светом

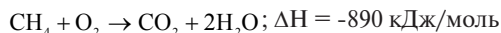


– Сульфохлорирование происходит при действии на алканы смеси хлора и диоксида серы или хлористого сульфурила ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ )



## 4. Окисление алканов

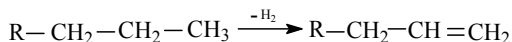
– Горение алканов служит основным источником тепловой энергии



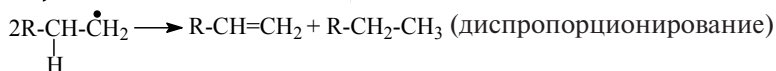
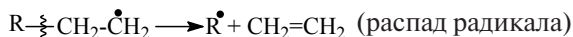
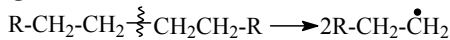
– Жидкофазное окисление сильными окислителями при температуре 150–250° С в присутствии марганцевых катализаторов приводит к образованию спиртов, которые далее могут окисляться до альдегидов, кетонов, карбоновых кислот.

### 5. Крекинг алканов при высоких температурах

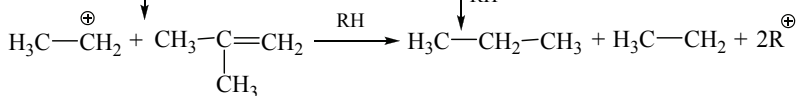
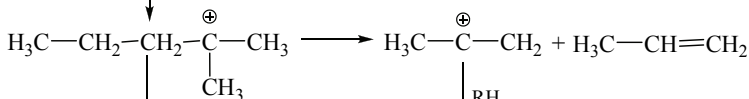
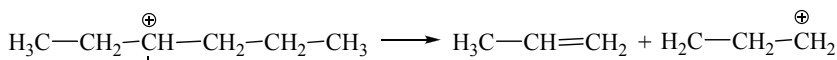
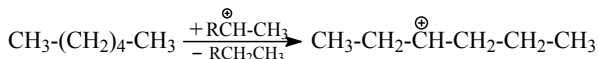
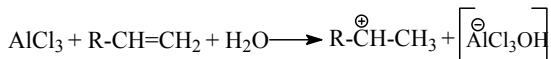
Основными процессами при высокотемпературном (300–700° С) крекинге являются дегидрогенизация углеводородов



и разрыв углеродной цепи с образованием радикалов и их дальнейшее превращение



При каталитическом крекинге (катализаторы кислотного типа) имеет место гетеролитический разрыв С-С связей с образованием карбкатионов, их изомеризация и дальнейшие превращения:



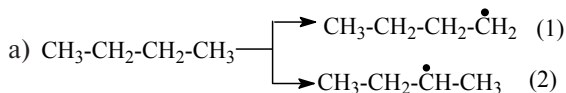
### Упражнения

1. Какие свободные радикалы могут образовываться при бромировании на свету:

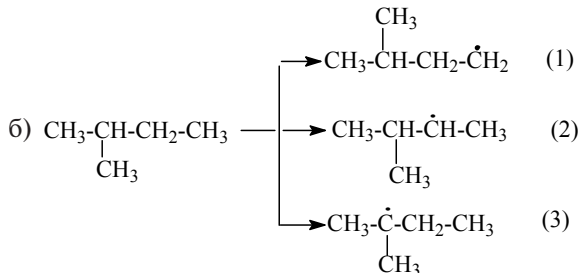
- н-бутана;
- 2-метилбутана.

В каждом случае расположите радикалы в порядке их устойчивости и назовите наиболее вероятный продукт монобромирования.

Ответ:

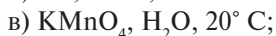
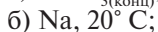


Вследствие делокализации электрона устойчивость (2) > (1). Наиболее вероятный продукт монобромирования – 2-бромбутан.



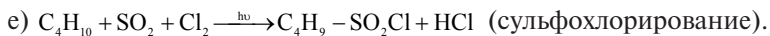
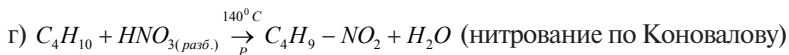
По устойчивости (3) > (2) > (1). Наиболее вероятный продукт монобромирования – 2-бром-2-метилбутан.

2. Написать возможные реакции при действии следующих реагентов на н-бутан:

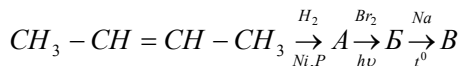


Ответ:

Реакции а), б), в), д) – невозможны;



3. Указать промежуточные и конечный продукты:



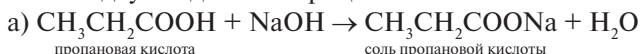
Ответ: А – н-бутан – продукт каталитического гидрирования;

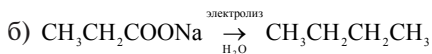
Б – 2-бромбутан – продукт бромирования на свету;

В – 3,4-диметилгексан – продукт реакции Вюрца.

4. Получить н-бутан из пропановой кислоты.

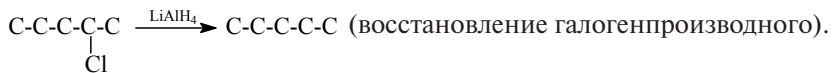
Ответ: двухстадийный процесс





5. Из 2-хлорпентана получить *n*-пентан.

Ответ:



## Задачи

### Получение алканов

26. Предложите исходные реагенты для получения по реакции Вюрца 2,2,3-триметилпентана. Напишите побочные реакции.

27. По методу Вюрца получите 4,5-диметилпентан так, чтобы он был единственным продуктом реакции.

28. Напишите уравнение реакции и назовите продукт, который получится при нагревании 1,4-дихлорбутана с магнием.

29. Какой продукт получится при нагревании 2,6-дибром-3-метилгексана с цинком?

30. Напишите уравнение реакции и назовите продукт пиролиза пропионата натрия в присутствии твердого NaOH.

31. Натриевую соль 2-метилпропановой кислоты сплавили с твердой натронной известью. Напишите уравнение реакции и назовите продукт.

32. Назовите по IUPAC и рациональной номенклатуре продукт гидролиза изопропилмагнийиодида.

33. Предложите магнийорганическое соединение для получения изобутана.

34. Из раствора соли соответствующей карбоновой кислоты получите 2,3-диметилбутан.

35. Предложите не менее трех способов получения пропана.

36. Образование каких продуктов можно ожидать при действии металлического натрия на смесь этилйодида и изопропилйодида?

37. Предложите способ получения 2,2-диметилбутана.

38. 2,6-дибром-3-метилгептан нагревали в присутствии цинковой пыли. Напишите уравнение происходящей реакции и назовите продукт.

39. Изобутилен обработали цинковой пылью в растворе соляной кислоты. Напишите уравнение происходящей реакции и назовите продукт.

40. При гидролизе алкилмагнийбромида получили изобутан. Предложите структуру алкила в составе магнийорганического соединения.

### *Химические свойства алканов*

41. Покажите по стадиям механизм реакции фотохимического бромирования *n*-гексана с образованием 2-бромгексана.
42. Из 2-метилбутана получите 2-бром-2-метилбутан.
43. Изобутан обработали хлором при нагревании. Какие углеводороды даст образовавшаяся смесь монохлоридов при взаимодействии с металлическим натрием?
44. Какие продукты мононитрования можно ожидать при нитровании 2,5-диметилгексана по Коновалову? Как изменится реакция, если её проводить в газовой фазе при 450° С?
45. Углеводород C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> при хлорировании даёт только одно монохлорзамещённое соединение. Какова структура C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>?
46. Какие вещества могут образоваться при крекинге гексана?
47. Написать реакцию и назвать продукт взаимодействия изопентана с SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> на свету.
48. 2,2-диметилбутан обработали дымящей серной кислотой. Напишите продукты реакции.
49. Какие нитросоединения могут образоваться при нитровании пропана в газовой фазе при 450° С?
50. При сжигании образца углеводорода массой 2,15 мг получено 6,6 мг CO<sub>2</sub> и 3,15 мг H<sub>2</sub>O. Плотность паров вещества по водороду равна 2. Напишите возможную структурную формулу углеводорода.

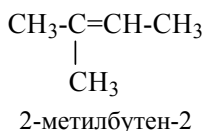
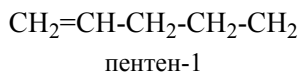
## 2.2. Алкены

Соединения, молекулы которых содержат двойные и тройные связи, называют ненасыщенными или непредельными. Алкены (олефины) – ненасыщенные углеводороды, содержащие одну двойную связь.

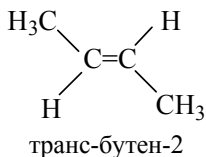
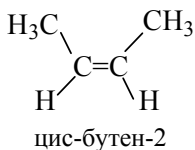
Простейшим алкеном является этилен CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>. Он образует гомологический ряд этиленовых углеводородов, общая формула которых C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>.

Начиная с четвёртого члена ряда, возможна структурная изомерия, связанная со строением углеродной цепи и положением двойной связи в цепи.

Кроме того, в ряду этиленовых углеводородов возможна пространственная (геометрическая) изомерия.

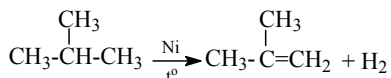




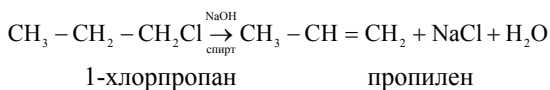


### 2.2.1. Получение алкенов

1. Каталитическое дегидрирование алканов при высоких температурах (пиролиз) или в более мягких условиях в присутствии катализаторов (Ni, Pt, Pd).

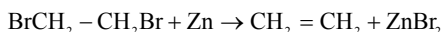


2. Отщепление галогеноводородов от галогеналканов действием сильных оснований (спиртовых растворов щелочей, алкоголятов, амидов щелочных металлов)

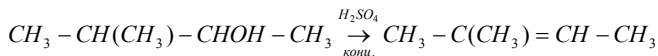


Атом водорода отщепляется от соседнего наименее гидрогенизированного атома углерода (правило Зайцева).

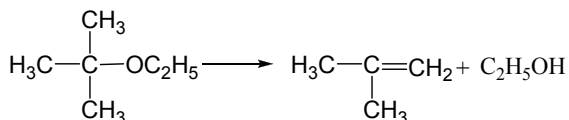
3. Отщепление галогенов от вицинальных дигалогеналканов действием цинковой пыли или стружек в водно-спиртовом растворе



4. Дегидратация спиртов при действии водоотнимающих средств (концентрированная серная кислота, оксиды алюминия, цинка, фосфора)



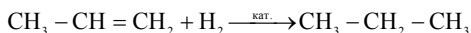
5. Отщепление спиртов от простых эфиров действием сильных кислот



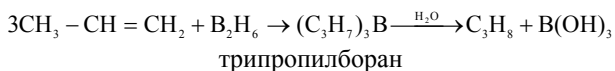
### 2.2.2. Химические свойства алкенов

Для алкенов характерными являются реакции присоединения по месту разрыва  $\pi$ -связи и реакции замещения по  $C_\alpha$ -H связи.

1. *Гидрирование алкенов* (присоединение водорода, восстановление) в присутствии катализаторов (Ni, Pt, Pd)

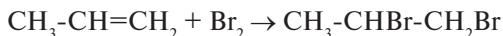


В качестве восстановителя при гомогенном гидрировании можно использовать диборан  $B_2H_6$ . Образующиеся алкилбораны легко разлагаются водой до алканов

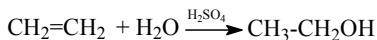


2. *Электрофильное присоединение* к алкенам по C-C  $\pi$ -связи является наиболее характерным:

- галогенирование (присоединение галогенов)

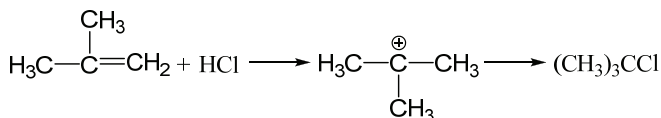


- гидратация (присоединение воды)



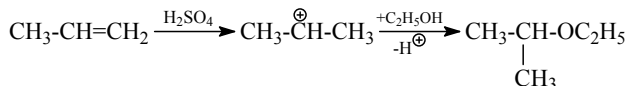
(гомологи этилена образуют вторичные и третичные спирты);

- присоединение минеральных кислот

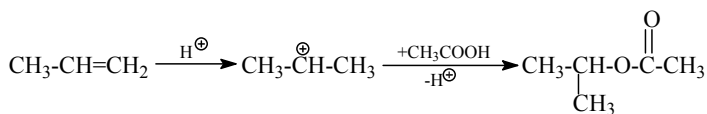


при этом возможна изомеризация карбокатиона;

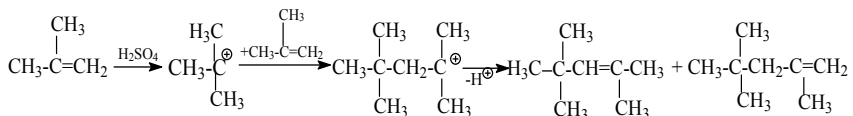
- присоединение спиртов в присутствии сильных кислот приводит к образованию простых эфиров



- присоединение карбоновых кислот к алкенам приводит к образованию сложных эфиров. Реакция ускоряется сильными минеральными кислотами



– алкилирование алкенов действием 60%-ной серной кислоты на низшие алкены

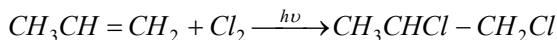


2,4,4-триметилпентен-2    2,4,4-триметилпентен-1

Гидрированием полученных алкенов в присутствии никеля получают изооктан.

### 3. Реакции радикального присоединения

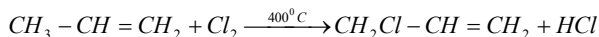
В газовой фазе при освещении УФ-светом легко осуществляются реакции присоединения галогенов



Присоединение галогеноводородов по радикальному механизму (в присутствии перекисей) идёт против правила Марковникова



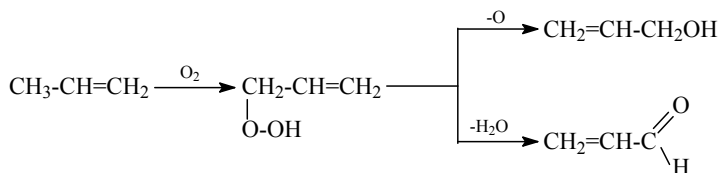
### 4. Реакции радикального замещения по C<sub>α</sub>-H связи



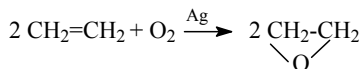
### 5. Окисление алкенов

Направление окисления зависит от условий реакции и выбора окислителя:

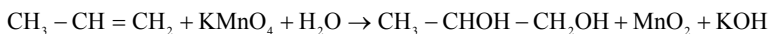
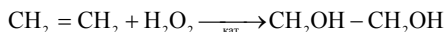
– кислород воздуха без катализаторов окисляет алкены через образование перекисей. Воздействию кислорода подвергается обычно наиболее подвижный атом водорода у α-углеродного атома.



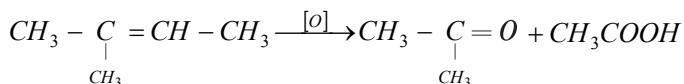
– кислород воздуха в присутствии серебряного катализатора окисляет алкены до органических окисей



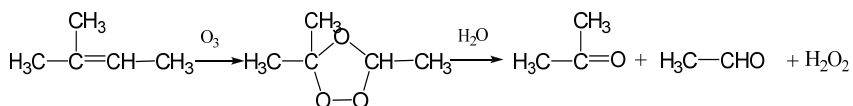
– разбавленный раствор перманганата калия (реакция Вагнера) или перекись водорода в присутствии катализаторов ( $\text{HCOOH}$ ;  $\text{CrO}_3$ ;  $\text{OsO}_4$  и др.) окисляют алкены до гликолей.



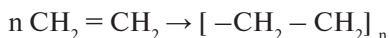
– сильные окислители (концентрированные растворы  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{HNO}_3$ ) окисляют алкены с разрывом углеродной цепи по месту двойной связи. При этом образуются кетоны или кислоты ( в зависимости от строения алкена)



– озонлиз алкенов: окисление озонем в мягких условиях через образование озонидов, которые при гидролизе дают кетоны и альдегиды, окисляющиеся до карбоновых кислот.



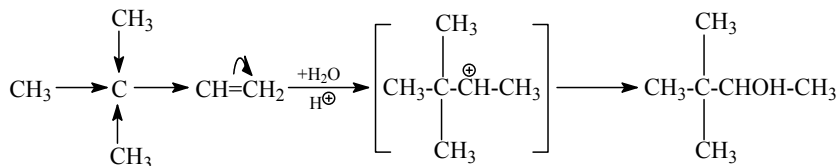
## 6. Полимеризация алкенов



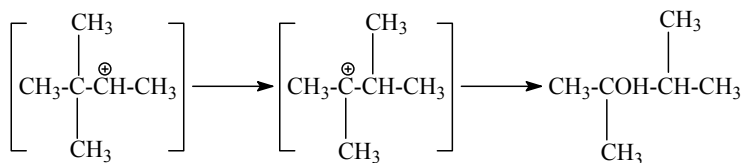
### Упражнения

1. Гидратация *трет*-бутилэтилена в присутствии кислоты приводит к образованию  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CHON}-\text{CH}_3$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{CON}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , но не  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ . Почему?

Ответ:



гидратация по правилу Марковникова

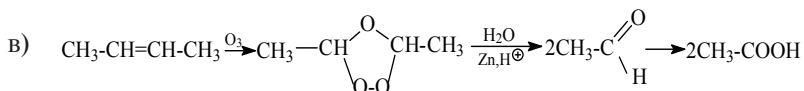
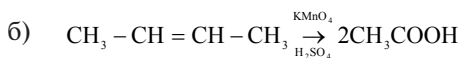
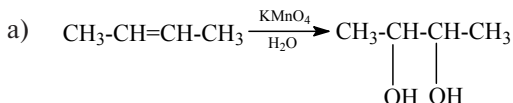


изомеризация с образованием более устойчивого карбокатиона.

2. Что представляют собой продукты окисления бутена-2:

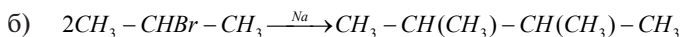
- 1) водным раствором  $\text{KMnO}_4$  при низкой температуре;
- 2) раствором  $\text{KMnO}_4$  в присутствии серной кислоты при нагревании;
- 3) озоном с последующим разложением озонида?

Ответ:

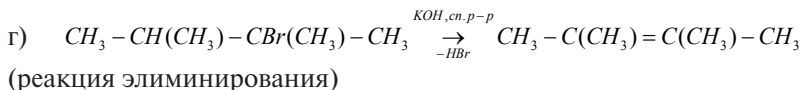
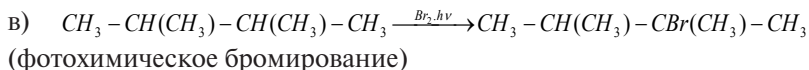


3. Каким образом пропилен можно превратить в 2,3-диметилбутен-2?

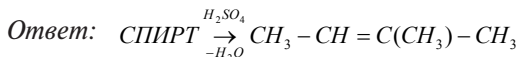
Ответ:



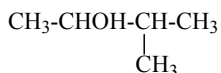
(реакция Вюрца)



4. Дегидратацией соответствующего спирта получить 2-метилбутен-2.

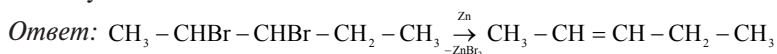


По расположению двойной связи в продукте дегидратации заключаем, что спирт должен быть *втор*-изопентанол



При дегидратации атом водорода отщепляется от наименее гидрогенизированного атома углерода (правило Зайцева). Кроме того, атом водорода у третичного углеродного атома наиболее подвижен.

5. Каким реагентом следует подействовать на 2,3-дибромпентан, чтобы получить пентен-2



### Задачи

#### *Получение алкенов*

51. Какие алкены можно получить при каталитическом крекинге бутана и пентана?

52. Из каких спиртов можно получить 2-метилбутен-2 и 4-метилпентен-1? Напишите уравнение реакции; укажите условия.

53. Укажите галогенуглеводороды, которые могут служить исходными реагентами для получения 2,3-диметилбутена-2. Напишите уравнение реакции; укажите условия.

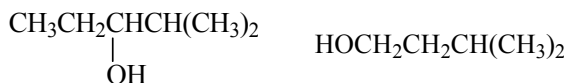
54. Укажите условия реакции дегидрогалогенирования и предложите галогеналкил для получения 2,4-диметилпентена-2.

55. 2-бром-2-метилбутан обработали спиртовым раствором КОН. Назовите образовавшийся продукт по рациональной номенклатуре.

56. Назовите алкен, который образуется при нагревании 2-метил-2-метоксибутана в присутствии концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

57. 2,3-дибром-4-метилпентан нагрели в спиртовом растворе в присутствии цинковой пыли. Напишите уравнение реакции и назовите образовавшийся продукт по рациональной номенклатуре.

58. Какие алкены образуются при дегидратации следующих спиртов:



#### *Химические свойства алкенов*

59. Напишите реакции для превращения 3-метилпентена-1 в 3-метилпентен-2 и для последней реакции с  $\text{HCl}$  и  $\text{HOCl}$ .

60. Предложите механизм присоединения  $\text{HBr}$  к 3,3,3-трифторпропену-1.

61. Напишите реакцию и назвать продукты присоединения HBr к 3-метилпентену-1 в присутствии перекиси бензоила и без неё. Покажите механизм реакций.

62. *Трет*-бутилэтилен обработали концентрированной серной кислотой при нагревании. Какие продукты образуются в реакционной смеси?

63. Какие продукты образуются при обработке 1-хлор-3-метилпентена-3 хлористым водородом а) при полном отсутствии перекиси, б) в присутствии перекиси бензоила в газовой фазе?

64. Из пропилена получить 2,3-диметилбутан.

65. Как из пентена-1 получить пентен-2?

66. Напишите реакцию окисления бутена-2 перманганатом калия в нейтральной или щелочной среде. Назовите продукт окисления.

67. Какие соединения получатся, если пентен-2 и 2-метилбутен-2 подвергнуть озонолузу?

68. Написать структуру алкена, при озонолузе которого получены формальдегид и метилэтилуксусный альдегид.

69. При растворении изобутилена в 60%-ной серной кислоте протекают реакции, приводящие к смеси алкенов, в которой преимущественно содержатся два соединения общей формулы  $C_8H_{16}$ . Написать схемы их образования.

70. Из этилена получите ацетилен.

71. Напишите реакции и назовите продукты, которые получатся при обработке дивинила (бутадиена-1,3) перекисью водорода в кислой среде.

72. Напишите структурные формулы алкенов, при жестком окислении которых получают: а) ацетон и уксусная кислота; б) ацетон и 3-метилбутановая кислота; в) только ацетон.

73. Какой углеводород получится при действии спиртового раствора щёлочи на 2-бром-2,4-диметилпентан?

74. Газообразный углеводород, содержащий 85,72% углерода и 14,28% водорода, легко присоединяет хлористый водород и образует соединение состава: C – 45,86%, H – 8,92%, Cl – 45,22%. Установите структурную формулу этого углеводорода.

75. Рассчитайте состав (в %<sub>мас</sub>) смеси гексена и гексана, если 5 г её присоединяют 5 г брома.

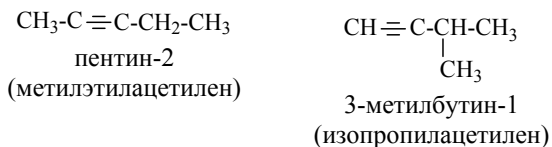
76. 7 г алкена обесцвечивают 16 г брома. Укажите возможные структурные формулы алкена.

77. Какая масса бромида получится при действии 4 г брома на 10 г 20%-ного раствора гексена в хлороформе?

## 2.3. Алкины

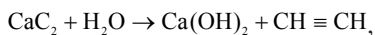
Углеводороды, молекулы которых содержат тройную углерод-углеродную связь, называют алкинами.

Простейший алкин  $\text{CH} \equiv \text{CH}$  (ацетилен). Ацетиленовые углеводороды образуют гомологический ряд с общей формулой  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ . Структурная изомерия связана со строением углеводородного радикала и положением тройной связи в молекуле.

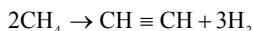


### 2.3.1. Получение алкинов

Ацетилен получают разложением водой карбида кальция

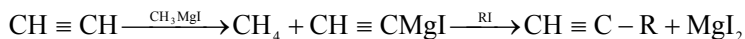
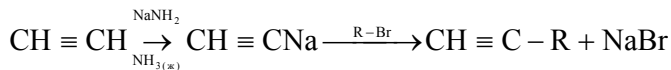


а также высокотемпературным пиролизом метана и лёгких алканов ( $1500\text{--}2500^\circ \text{C}$ )



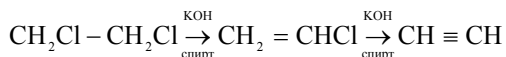
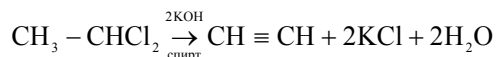
Гомологи ацетилена получают алкилированием ацетилена, отщеплением галогеноводородов (дегидрогалогенированием) или галогенов от полигалогенопроизводных.

*Алкилирование ацетилена:*



(реакция Иоцича).

*Дегидрогалогенирование* геминальных и вицинальных дигалогенпроизводных алканов или алкенов действием спиртовой щёлочи:



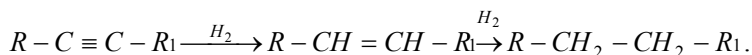


Кроме спиртовой щёлочи в качестве дегидрогалогенирующих средств могут быть использованы амид натрия  $\text{NaNH}_2$ , порошкообразный  $\text{KOH}$ .

### 2.3.2. Химические свойства алкинов

Химические свойства алкинов обусловлены наличием  $\pi$ -связей (реакции присоединения) и  $C_{sp}$ -H связи (кислотные свойства).

1. *Каталитическое гидрирование* алкинов до алканов в присутствии Ni, Pt, Pd. При использовании менее активных катализаторов можно выделить алкен:

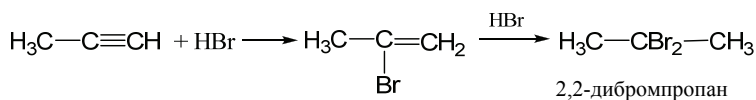


2. *Электрофильное присоединение*

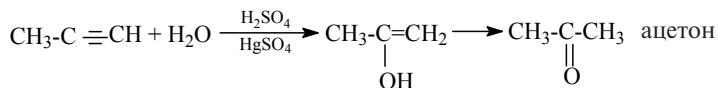
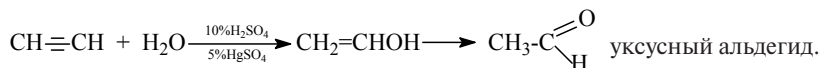
– галогенирование алкинов (идёт с меньшей скоростью, чем алкенов)



– присоединение галогеноводородов

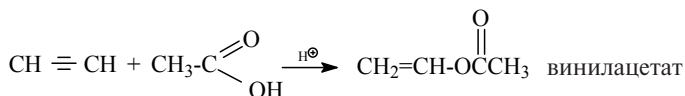


– присоединение воды в кислой среде в присутствии солей ртути (реакция Кучерова).

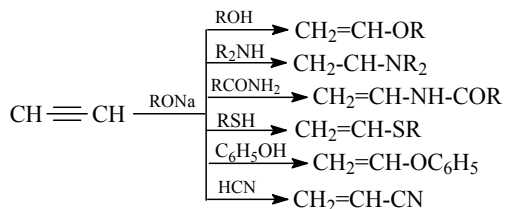


(виниловые спирты легко изомеризуются в более устойчивые альдегиды и кетоны);

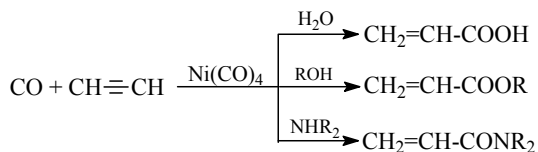
– присоединение карбоновых кислот с образованием сложных эфиров идёт в кислой среде ( $\text{CCl}_3\text{COOH}$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{HgO}$ ).



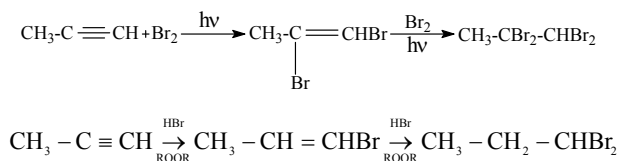
3. *Нуклеофильное присоединение к алкинам (винилирование)* в присутствии гидроксидов или алкоголятов щелочных металлов характерно для спиртов, фенолов, тиолов, первичных и вторичных аминов, амидов, синильной кислоты



4. *Карбонилирование алкинов* (взаимодействие с оксидом углерода и нуклеофилами, имеющими подвижный атом водорода) под давлением в присутствии карбонил металлов (катализатор В. Реппе)

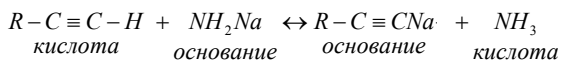


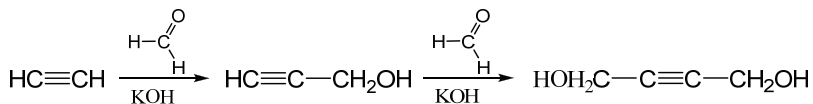
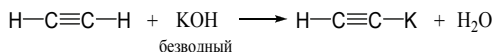
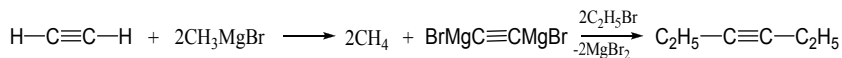
5. *Радикальное присоединение* (аналогично алкенам):  
– присоединение галогенов, галогеноводородов к алкинам на свету или в присутствии перекисей.



6. *Кислотные свойства алкинов*

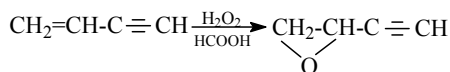
Благодаря наличию поляризованной  $C_{sp}\text{-H}$  связи под действием сильных оснований алкины проявляют кислотные свойства:



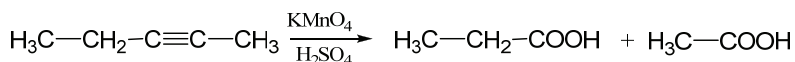


### 7. Окисление алкинов

Алкины окисляются значительно труднее алкенов

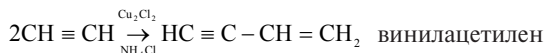


Сильные окислители окисляют алкины с разрывом тройной связи до карбоновых кислот.



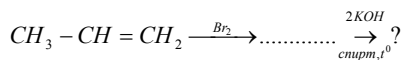
### 8. Олигомеризация алкинов.

– димеризация в присутствии хлорида меди (I) и хлорида аммония

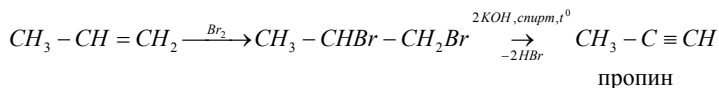


## Упражнения

1. Какой алкин является конечным продуктом реакции

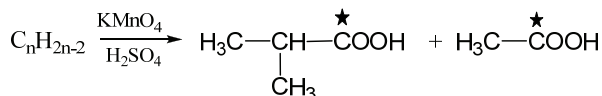


Ответ:

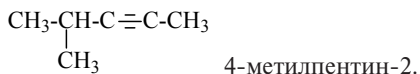


2. Какой алкин при окислении сильным окислителем образует уксусную и метилпропановую кислоты?

Ответ:

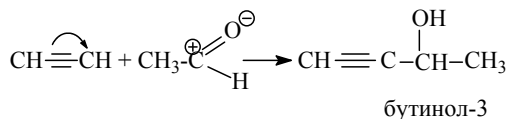


Сильные окислители окисляют алкины с разрывом углеродной цепи по месту тройной связи. Звездочкой обозначены атомы углеродов, связанные кратной связью. Следовательно, алкин имеет строение



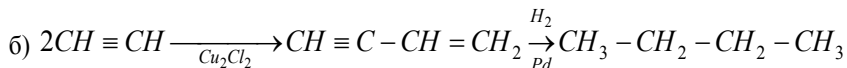
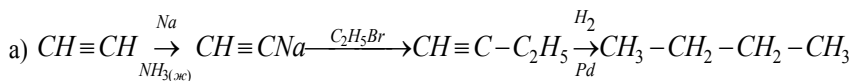
3. Какое соединение образуется при взаимодействии ацетилен с уксусным альдегидом?

*Ответ:*



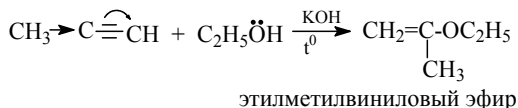
4. Из ацетилен получить бутан.

*Ответ.* Возможны несколько способов. Например,



5. Какое соединение образуется при нагревании метилацетилен с этиловым спиртом в присутствии щёлочи?

*Ответ.* Винилирование спиртов алкинами в присутствии щелочей – реакция А.Е. Фаворского.



### Задачи

78. Назвать продукт и показать механизм реакции бут-1-ина с бромистым водородом в присутствии перекиси бензоила и без неё.

79. Показать механизм и условия проведения реакции получения акрилонитрила из ацетилен.

80. Указать условия и назвать продукт реакции ацетилен с формальдегидом.

81. Превратить ацетилен в 6-метилгептин-3.

82. Указать условия и назвать продукт взаимодействия ацетилена с ацетоном.

83. Назвать продукт присоединения брома к ацетилену в отношении 1:1. Каким ещё может быть взаимодействие этих реагентов?

84. Показать механизм и условия проведения реакции метилацетилена с этанолом в присутствии твердого КОН.

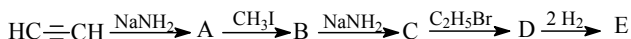
85. Написать уравнение реакции ацетиленида натрия с этилийодидом.

86. Написать уравнение реакции и назвать продукт взаимодействия ацетилена с оксидом углерода в присутствии влажного тетракарбонила никеля.

87. Написать возможные реакции образования ацетиленидов из а) бутилацетилена; б) 4-метилпентина-2; в) 4-метилпентина-1.

88. Предложить алкин для получения 3-метилпентанона-2 по реакции Кучерова.

89. Написать и назовите промежуточные и конечный продукты в схеме превращений:



90. Предложить структурную формулу ненасыщенного углеводорода, если известно, что 0,4 г его:

- при сжигании образуют 1,32 г  $\text{CO}_2$  и 0,36 г  $\text{H}_2\text{O}$ ;
- при полном гидрировании поглощают 448 мл водорода;
- обесцвечивают 3,2 г брома.

91. Расшифровать схему превращений



92. Предложить структурную формулу углеводорода состава  $\text{C}_5\text{H}_8$ , который дает осадок с аммиачным раствором оксида серебра, в условиях реакции Кучерова превращается в кетон, а при полном гидрировании образует 2-метилбутан.

93. Какой объем ацетилена требуется для получения 1 т уксусного альдегида по реакции Кучерова?

94. Из 3 м<sup>3</sup> ацетилена в промышленных условиях получили 4,72 кг уксусного альдегида. Каков практический выход альдегида?

95. При гидратации ацетилена получили 2 тонны уксусного альдегида. Какой объем ацетилена (н.у.) был израсходован, если его производственные потери составляют 5%?

### 3. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

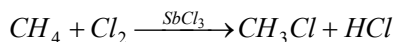
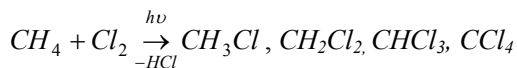
Галогенуглеводороды можно рассматривать как продукты замещения в углеводородах одного или нескольких атомов водорода на атомы галогенов. Изомерия галогенуглеводородов связана с положением галогена и строением углеродного скелета молекулы.

Различают моно-, ди-, полигалогенуглеводороды:

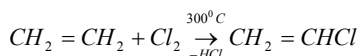
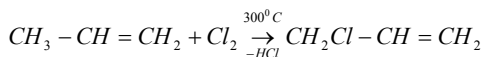
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{Cl}$	монохлорэтан
$\text{CH}_3\text{—CHCl}_2$	гем-дихлорэтан (заместители у одного атома углерода – геминальные)
$\text{CH}_2\text{Cl—CH}_2\text{Cl}$	виц-дихлорэтан (заместители у соседних углеродных атомов – вицинальные).

#### 3.1. Получение галогенуглеводородов

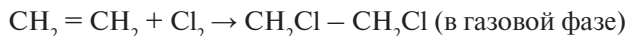
1. Радикальное замещение на галоген (Hal) атомов водорода алканов на свету или в присутствии катализаторов ( $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ )



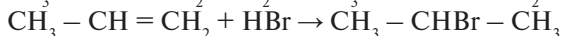
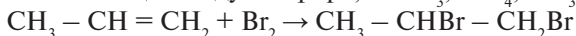
2. Радикальное замещение на галоген (Hal) атомов водорода алкенов



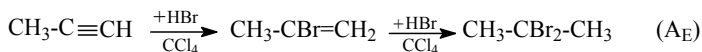
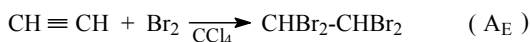
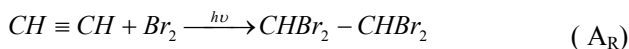
3. Радикальное присоединение галогенов или галогенводородов к алкенам



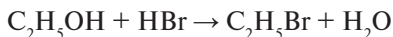
4. Электрофильное присоединение галогенов или галогенводородов к алкенам. Реакцию ведут в эфире,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .



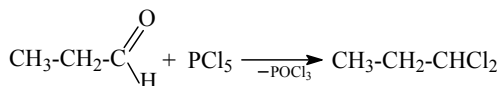
5. Радикальное или электрофильное присоединение галогенов или галогенводородов к алкинам



6. Нуклеофильное замещение на галоген гидроксильной группы спиртов. Галогенирующим реагентом может быть  $HNaL$ ,  $PCl_3$ ,  $SOCl_2$



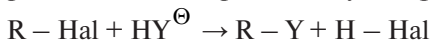
7. Действие нуклеофильных реагентов ( $PCl_3$ ,  $SOCl_2$ ,  $PCl_5$ ) на альдегиды и кетоны



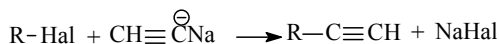
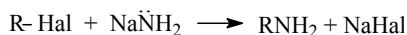
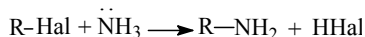
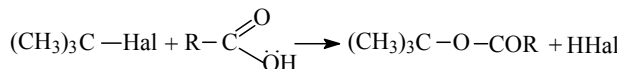
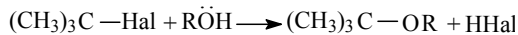
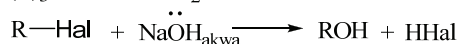
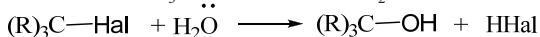
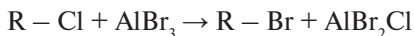
### 3.2. Химические свойства галогенуглеводородов

Химические свойства галогенуглеводородов обусловлены наличием связей  $C-Hal$ ,  $C_\alpha-H$ ,  $C_\beta-H$ .

Связь  $C-Hal$  поляризована ( $C^{\delta+}-Hal^{\delta-}$ ), в растворе расщепляется гетеролитически и определяет нуклеофильное замещение галогена:



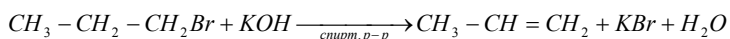
1. Реакции замещения галогена:



## 2. Реакции элиминирования

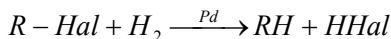
Реакции элиминирования (отщепления) часто сопровождают реакции нуклеофильного замещения. Направление реакции и соотношение продуктов зависит от подбора реагентов и условий проведения реакций. Повышение температуры, использование сильных оснований, пространственные затруднения (например, в случае третичных алкилгалогенидов) увеличивают долю реакции отщепления.

При действии спиртовых растворов щелочей или органических оснований алкилгалогениды теряют галогенводород и образуют алкены:

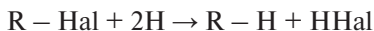


## 3. Реакции восстановления

- Каталитическое восстановление водородом

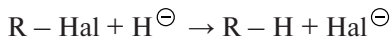


- Восстановление водородом в момент выделения ( $Na/C_2H_5OH$ ,  $Zn/HCl$ )



- Восстановление гидридами металлов ( $NaBH_4$ ,  $LiAlH_4$ ,  $LiH$ )

Гидрид ион ( $H^\ominus$ ) выступает как обычный нуклеофил



- Восстановление через образование металлорганических соединений и их гидролиз



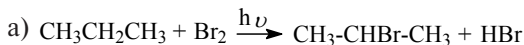
## Упражнения

1. Каковы основные продукты взаимодействия 2-бром-3-метилпентана с а) водным раствором  $NaOH$ ; б) спиртовым раствором  $NaOH$ ; в) амидом натрия в жидком аммиаке?

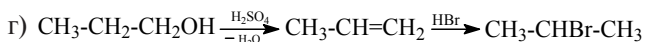
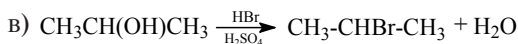
*Ответ:* а) 3-метилпентанол-2; б) 3-метилпентен-2; в) 2-амино-3-метилпентан.

2. Получите бромистый изопропил из а) пропана; б) пропена; в) изопропилового спирта; г) пропилового спирта.

*Ответ:*

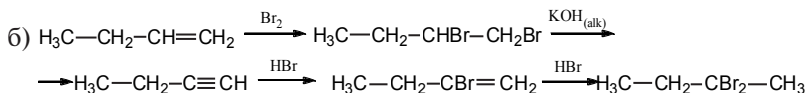






3. Из бутена-1 получить а) 1-бромбутан; б) 2,2-дибромбутан.

*Ответ:*

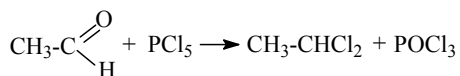


4. Какие соединения образуются при действии металлического цинка на а) 1,2-дибромбутан; б) 1,4-дибромбутан?

*Ответ:* а) бутен-1; б) циклобутан.

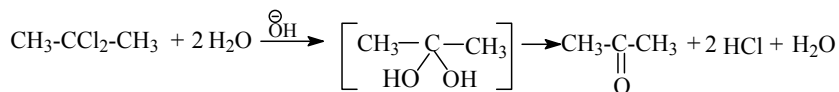
5. Уксусный альдегид превратить в гем-дихлорэтан.

*Ответ:*



6. Какое соединение образуется при гидролизе 2,2-дихлорпропана?

*Ответ:*



### Задачи

*Получение галогенуглеводородов*

96. 2-метилпропен-1 обработали при высокой температуре хлором. Напишите уравнения происходящих реакций и назовите продукты.

97. Раствор 2-метилпропена в  $\text{CCl}_4$  при комнатной температуре обработали бромом. Напишите уравнения реакции и назовите продукт.

98. Предложите углеводород, при действии на который бромистым водородом можно получить изопропилбромид.

99. Из бутена-1 действием бромистого водорода получите различные бромпроизводные бутана.

100. Приведите пример радикального ( $A_R$ ) и электрофильного ( $A_E$ ) присоединения бромистого водорода к 2-метилпропену. Назовите продукты.

101. Предложите схему синтеза и реагенты для получения 2,2-дихлорпропана из соответствующего алкена.

102. Предложите спирты для синтеза 2-бром-2-метилбутана. Какими реагентами нужно воспользоваться для этого синтеза?

103. Укажите условия синтеза и реагенты для превращения 4-метилпентанола-2 в 2,3-дибром-4-метилпентан.

104. В каких условиях и при помощи каких реагентов из ацетилена можно получить 1,1-дихлорэтан?

105. Напишите уравнения реакций монохлорирования 2-метилбутана и тетраметилметана. Назовите образовавшиеся продукты.

#### *Химические свойства галогенуглеводородов*

106. Написать уравнения реакций и назвать продукты взаимодействия 2-хлорбутана, 2,3-дихлорбутана и 1,3-дихлорбутана с натрием.

107. Написать уравнения реакций и назвать продукты взаимодействия 2,5-дихлоргептана с цинком.

108. Написать уравнения реакций и назвать продукт, который получится при нагревании 2-бромпропана с магнием в сухом эфире.

109. Написать уравнения реакций и назвать продукт, который получится при обработке 2,2-дибромбутана а) избытком спиртового раствора КОН, б) водным раствором КОН при нагревании.

110. Какие соединения получатся при обработке 2-хлорбутана а) KCN, б) AgCN и последующем омылении продуктов?

111. 2-хлорпропан обработали аммиаком в щелочном растворе. Какие вещества образуются в реакционной среде?

112. Бромэтил обработали амидом натрия  $\text{NaNH}_2$  в жидком аммиаке. К какому классу органических соединений относится полученный продукт?

113. К какому классу органических соединений относится продукт, полученный при взаимодействии этилхлорида с этанолом?

114. Для каких целей используют реакцию ацетиленида натрия с галогеналкилами? Приведите примеры.

115. 2-хлорпропан нагревали с раствором уксусной кислоты. Как называется продукт их взаимодействия?

116. Предложите реагенты для восстановления 2-бромпропана водородом в момент его выделения. Какой продукт получится?

117. Натриевую соль уксусной кислоты обработали этилхлоридом. К какому классу органических соединений относится продукт реакции?

118. К какому классу органических соединений относится продукт, полученный при взаимодействии этилхлорида с раствором  $\text{AgNO}_2$ ?

119. Каким реагентом нужно воспользоваться, чтобы из изопропилхлорида получить пропан?

120. Каким реагентом нужно воспользоваться, чтобы из изопропилоидида получить пропен?

121. Предложите галогеналкил для получения изопропилового спирта. Каким реагентом можно воспользоваться для этого превращения?

122. Предложите галогеналкил для получения ацетона. Каким реагентами можно воспользоваться для этого превращения?

123. Действуя на галогеналкил спиртовым раствором щелочи, получили 2-метилбутин-1. Напишите структурную формулу и назовите исходный галогеналкил.

124. Изопропанол обработали последовательно  $\text{HBr}$ ,  $\text{Mg}$  (в эфире),  $\text{H}_2\text{O}$ . Напишите реакции и назовите промежуточные и конечный продукты.

125. Пропин обработали последовательно  $\text{HCl}$ , затем влажной  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Напишите реакции и назовите промежуточный и конечный продукты.

126. Предложите структуру соединения  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ , если при его нагревании в водном растворе  $\text{KOH}$  образуется третичный спирт, а в спиртовом растворе той же щелочи – триметилэтилен.

127. Предложите структурные формулы двух изомеров состава  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2$ , если при озонлизе одного из них образуется формальдегид и 2,3-дихлорпропионовый альдегид, а в продуктах озонлиза другого, только хлоруксусный альдегид.

128. При сжигании 1,960 мг вещества образовалось 1,743 мг  $\text{CO}_2$  и 0,712 мг  $\text{H}_2\text{O}$ . При обработке этого вещества концентрированной азотной кислотой в присутствии  $\text{AgNO}_3$  образовалось 0,173 мг  $\text{AgCl}$ . Предложите структурную формулу этого вещества, зная, что его молярная масса равна 99 г/моль, и напишите уравнения перечисленных реакций.

129. При сжигании 6,49 мг вещества образуется 5,31 мг  $\text{CO}_2$  и 2,16 мг  $\text{H}_2\text{O}$ . При сплавлении 4,21 мг этого вещества с пероксидом натрия и последующей обработке  $\text{AgNO}_3$  образуется 7,26 мг  $\text{AgBr}$ . Предложите структурную формулу этого вещества.

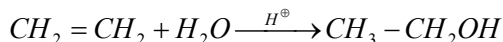
130. Бутен-1 обработали хлором при  $500^\circ\text{C}$ . Одну часть продукта реакции обработали спиртовым раствором этилата натрия, другую – ацетиленидом натрия. Затем растворы соединили. Напишите уравнения реакций и назовите образовавшийся продукт.

## 4. СПИРТЫ

Спирты (алкоголи) – органические соединения, в молекулах которых содержится одна или несколько гидроксильных групп у насыщенных углеродных атомов. В зависимости от характера углеводородного радикала, связанного с *ОН*-группой, спирты могут быть первичными (*R-CH<sub>2</sub>OH*), вторичными (*RR'CHOH*), третичными (*RR'R''COH*). По числу гидроксильных групп в молекуле различают: одноатомные спирты, двухатомные (диолы, гликоли), трёхатомные (триолы, глицерины), многоатомные спирты. Наличие гидроксигруппы в названии соединения обозначается суффиксом – *ол* (напр., C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH – этанол, CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub> – пропанол-2).

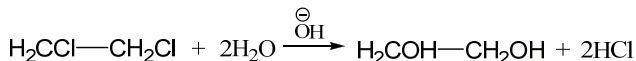
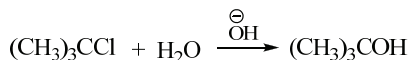
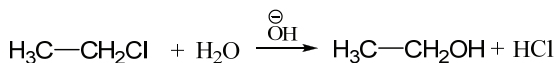
### 4.1. Получение спиртов

1. Гидратация этиленовых углеводородов.



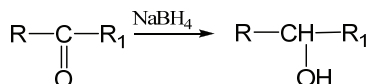
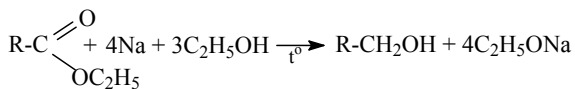
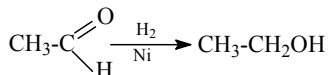
Гомологи этилена дают вторичные или третичные спирты.

2. Гидролиз моно- или вицинальных алкилгалогенидов водными растворами щелочей



Лёгкость замещения галогена у углеродного атома убывает в ряду: третичный > вторичный > первичный.

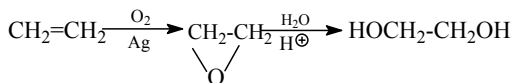
3. Восстановление альдегидов, кетонов, сложных эфиров возможно водородом в момент выделения (Zn/HCl, Na/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH или гидридами металлов), а также каталитически в присутствии Ni, Co, Cu, Pt, Pd.



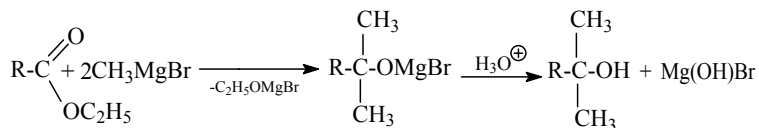
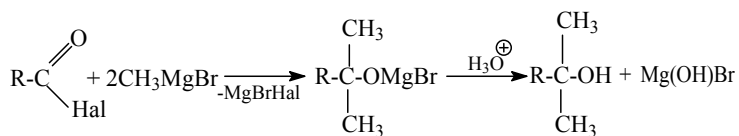
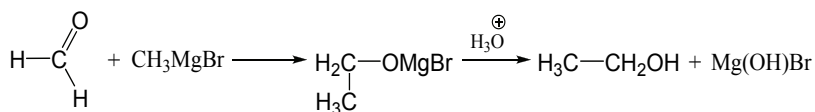
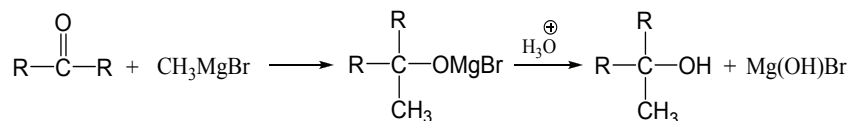
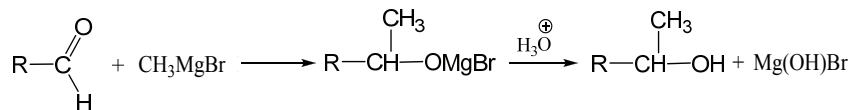
4. Окисление алкенов мягкими окислителями ( $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCOOH}$ )



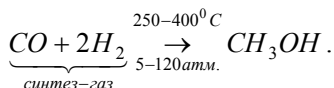
5. Окисление алкенов кислородом воздуха в присутствии серебряного катализатора с последующей гидратацией образовавшихся окисей.



6. Взаимодействие альдегидов, кетонов, производных карбоновых кислот с металлоорганическими (в основном магниорганическими) соединениями позволяет получать первичные, вторичные, третичные спирты с удлинением углеродной цепи.



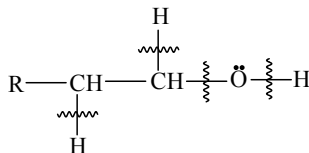
7. Каталитическое гидрирование оксида углерода (промышленный способ)



В качестве катализаторов используют  $ZnO + Cr_2O_3$ ;  $CuO + ZnO + Cr_2O_3$ ;  $CuO + ZnO + Al_2O_3$ ; Pt, Pd, Ir.

## 4.2. Химические свойства спиртов

Химические свойства спиртов обусловлены наличием в молекуле гидроксильной группы и  $C_\alpha-H$ ,  $C_\beta-H$  связей в углеродном радикале.

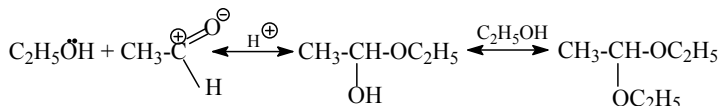
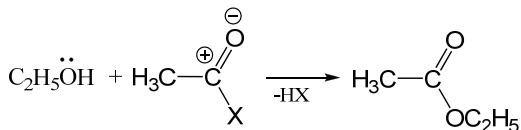
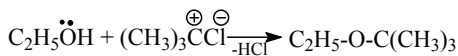
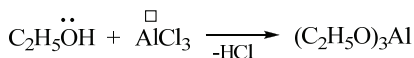
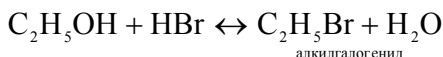


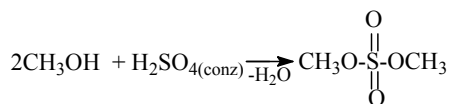
1. Спирты как кислоты реагируют с сильными основаниями ( $\text{NaNH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ ,  $\text{NaH}$ , щелочными и щелочно-земельными металлами). При этом образуются более слабые кислоты.

- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Na} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \frac{1}{2}\text{H}_2$
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NaNH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{NH}_3$
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{MgBr} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OMgBr} + \text{CH}_4$

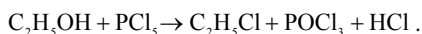
Анионы спиртов называются алкоголятами ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ —этилат,  $\text{CH}_3\text{O}^-$ —метилат).

2. Спирты как основания и нуклеофильные реагенты вступают во взаимодействие с различными кислотами и электрофильными субстратами (алкилгалогенидами, альдегидами, кетонами, карбоновыми кислотами и их производными).



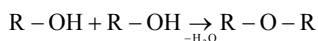


Легко идёт реакция с галогенангидридами минеральных кислот

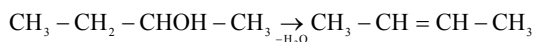


3. При нагревании в присутствии водоотнимающих средств (концентрированная  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) происходит *дегидратация* спиртов:

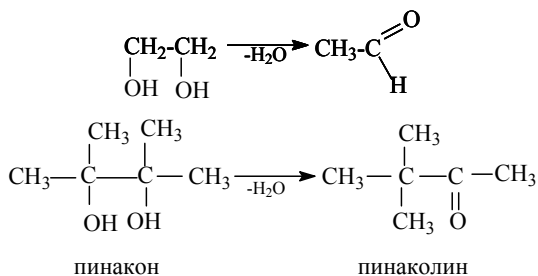
а) при температуре до  $150^\circ\text{C}$  межмолекулярная, с образованием простых эфиров



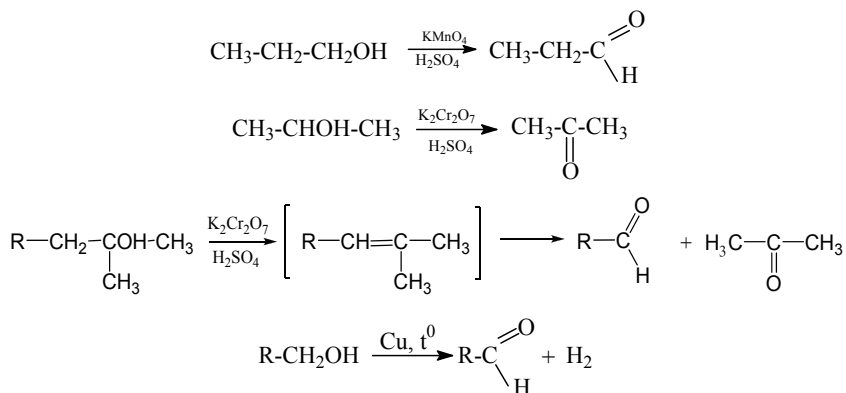
б) при температуре выше  $150^\circ\text{C}$  внутримолекулярная, с образованием непредельных углеводородов



Атом водорода отщепляется от соседнего наименее гидрогенизированного атома углерода. Особенно легко элиминируется вода из третичных спиртов. Дегидратация гликолей (в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ) сопровождается миграцией атома водорода (в виде гидрид-иона) или метильной группы и приводит к образованию альдегидов и кетонов (пинаколиновая перегруппировка).



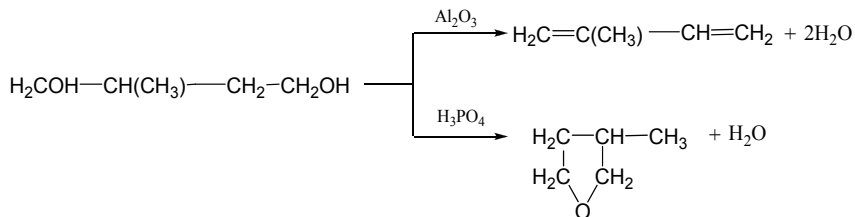
4. *Окисление спиртов* можно осуществить действием сильных окислителей ( $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ ) или каталитически (в присутствии  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Pt}$ ) кислородом воздуха, или окислительным дегидрированием. Первичные спирты превращаются в альдегиды, вторичные – в кетоны с тем же числом углеродных атомов. Третичные спирты более устойчивы, окисление их идёт через образование *-ена* и расщепление углеродной цепи. При этом образуются альдегиды и кетоны с меньшим числом углеродных атомов в молекуле.



### Упражнения

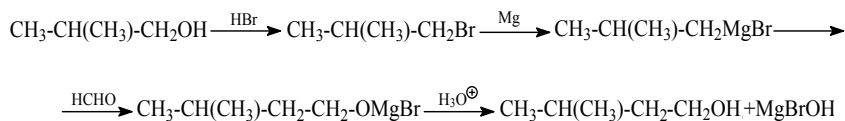
1. Какие соединения образуются при внутримолекулярной дегидратации 2-метил-1,4-бутандиола в присутствии кислых катализаторов?

*Ответ.* В зависимости от взятого катализатора:



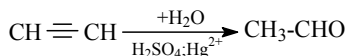
2. Каким способом изобутиловый спирт можно превратить в изопентиловый спирт?

*Ответ:*

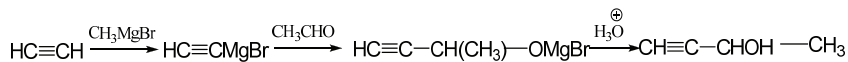


3. Из ацетилена, используя реактив Гриньяра, получить *втор*-бутинол.

*Ответ:*

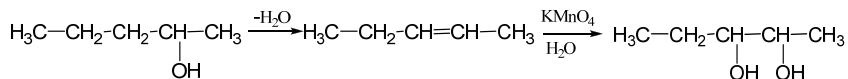






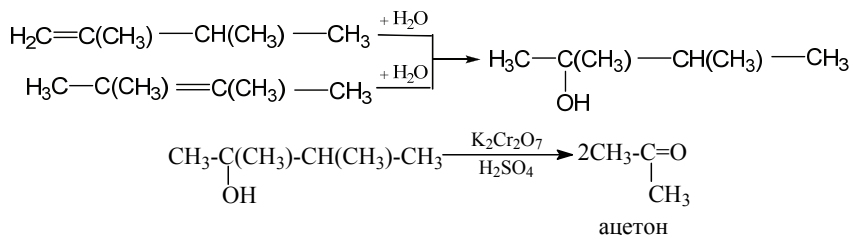
4. Какое соединение образуется, если продукт дегидратации 2-пентанола обработать разбавленным раствором перманганата калия?

*Ответ:*



5. Гидратацией каких этиленовых углеводородов можно получить 2,3-диметилбутанол-2? Что представляет собой продукт окисления этого спирта сильным окислителем?

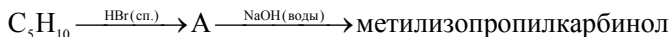
*Ответ:*



## Задачи

### *Получение спиртов*

131. Какой из изомеров  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  использован в схеме превращений



132. Используя необходимый реактив Гриньяра, из ацетона получить а) 2-метилбутанол-2, б) 2-метилбутандиол-2,3.

133. При действии каких реагентов на 1-хлор-2-метилциклопентан можно получить 1-метилциклопентанол-1?

134. Используя необходимые реагенты, из 1-хлор-2-метилциклопентана получите 1-метилциклопентандиол-1,2.

135. Используя необходимые реагенты из перечисленных:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{KMnO}_4$  (водн.),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.), этилмагнийбромид и  $\text{H}_2\text{O}$  – предложите схему получения 3-хлор-2-метилбутанола-2 из ацетилена.

136. Из тетраметилэтилена, йодистого метила и неорганических веществ получите 2,3,3-триметилбутанол-2.

137. Из пропанола-1 и неорганических реагентов получите 2-метилпентандиол-1,3.

138. Какие из изомерных спиртов состава  $C_4H_9OH$  можно получить восстановлением альдегидов и кетонов? Напишите уравнения соответствующих реакций.

139. Напишите продукт гидратации в кислой среде соединения, полученного при нагревании 1-бромбутана со спиртовым раствором щелочи.

140. Напишите продукт окисления разбавленным водным раствором перманганата калия соединения, полученного при нагревании ( $300^\circ\text{C}$ ) бутанола-2 в присутствии  $Al_2O_3$ .

141. 1-Бромбутан нагрели со спиртовым раствором КОН. Образовавшийся продукт обработали водой в кислой среде. Напишите реакции и назовите конечный продукт.

#### *Химические свойства спиртов*

142. Какое соединение получится при действии на холоде концентрированной  $H_2SO_4$  на изопропиловый спирт? Что произойдёт при длительном нагревании полученного соединения при  $100\text{--}130^\circ\text{C}$ ? Напишите уравнения реакций, назовите образовавшиеся соединения.

143. Расположите перечисленные спирты по увеличению лёгкости образования хлоридов при встряхивании с концентрированной соляной кислотой: *n*-бутанол, диметилэтилкарбинол, 2,3-диметилбутанол-1, диметилизопропилкарбинол.

144. Предложите схему превращения 2,2-диметилбутанола-1 в метилтретбутилкарбинол.

145. Из предложенных реагентов: *n*-бутанол, *n*-бутилат натрия, *n*-бромбутил,  $H_2SO_4(t^0)$  выберите те, единственным продуктом взаимодействия которых является дибутиловый эфир.

146. Напишите уравнения реакции окисления изопропилметилметанола. Укажите условия проведения реакции и назовите продукт.

147. Назовите продукт реакции красного фосфора и йода с 2-метилпропанолом-2.

148. Предложите схему получения тетраметилэтана из изопропанола.

149. Напишите уравнение реакции между изобутиловым спиртом и бромидом фосфора (III), назовите продукт реакции.

150. Напишите уравнения реакций и укажите условия внутримолекулярной и межмолекулярной дегидратации изобутилового спирта.

151. Какие соединения могут получиться при действии на этанол концентрированной  $H_2SO_4$  при различных температурах? Напишите уравнения реакций.

152. Из этанола получите бутан, используя только неорганические реактивы.

153. При гидратации соединения  $C_5H_{10}$  в кислой среде образуется спирт «А», не изменяющийся при действии бихромата калия в разбавленной  $H_2SO_4$ .

Галогеналкилирование  $C_5H_{10}$  в присутствии перекиси бензоила, а затем щелочной гидролиз галогеналкила даёт спирт «В», изомерный спирту «А». Спирт «В» при мягком окислении образует соединение  $C_5H_{10}O$ , реагирующее с аммиачным раствором окиси серебра. Напишите структурную формулу  $C_5H_{10}$  и все перечисленные реакции.

154. Предложите возможные структуры соединения, если известно, что:

- элементный анализ даёт содержание углерода 60%, водорода 13,33%;
- 0,482 г его при реакции с этилмагнийбромидом выделяют 0,241 г газа;
- при нагревании с концентрированной  $H_2SO_4$  до  $150^\circ C$  образуется соединение, плотность паров которого по водороду равна 51, содержащее 70,59% углерода, 13,725% водорода.

155. Определите структуру соединения состава 85,71% C и 14,28 H, плотность паров которого по водороду равна 35, если известно, что:

- при взаимодействии его с  $HCl$  получится вещество, которое, гидролизуясь, превращается в спирт;
- при окислении спирта образуется соединение, не дающее реакцию серебряного зеркала;
- при каталитическом гидрировании его получается диметилэтилметан.

Напишите все перечисленные реакции.

156. Предложите возможные структуры кислородсодержащего соединения, состава 64,86% C и 13,51%  $H_2$ , если известно, что оно:

- взаимодействует с металлическим натрием с выделением водорода;
- при нагревании с концентрированной  $H_2SO_4$  выше  $170^\circ C$  образует соединение состава 85,71% C и 14,28% H, плотность которого по водороду равна 28;
- при окислении образует соединение, не дающее реакцию серебряного зеркала.

Напишите схемы реакций, назовите продукты.

157. Определите структуру соединения  $C_6H_{14}O$ , если оно:

- медленно реагирует с металлическим Na, выделяя водород;
- при окислении  $K_2Cr_2O_7$  в кислой среде образует  $C_6H_{12}O$ , не дающее реакции серебряного зеркала;

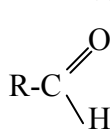


166. При нагревании 23 г одноатомного спирта с концентрированной серной кислотой образовался алкен с выходом 80% от теоретического. Каково строение исходного спирта, если полученный алкен может присоединить 64 г брома?

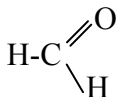
167. Из одноатомного спирта получен алкен симметричного строения, 14 г которого вступает в реакцию с 40 г брома. Предложите структуру исходного спирта.

## 5. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Альдегиды и кетоны – это большая группа органических соединений, называемых карбонильными. Их молекулы содержат карбонильную группу  $>C=O$ , углеродный атом в которой также называется карбонильным. Наличие карбонильной группы в углеродной цепи в названии соединения обозначается суффиксом – «он» для кетонов, «аль» – для альдегидов.



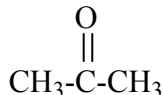
альдегид



простейший альдегид  
(муравьиный, формальдегид)



кетон

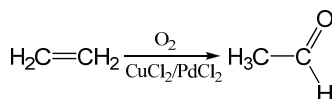
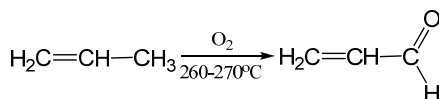


простейший кетон (ацетон)

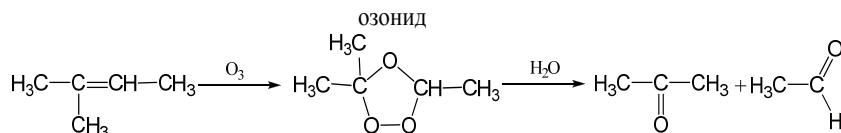
### 5.1. Получение альдегидов и кетонов

1. Из этиленовых углеводородов:

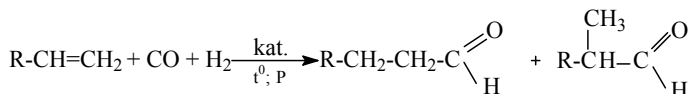
– окисление кислородом



– деструктивное окисление озоном

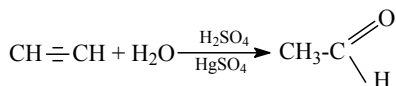


– оксосинтез (гидроформилирование) в присутствии кобальтсодержащих катализаторов



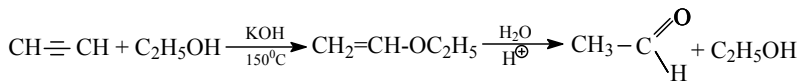
2. Из ацетиленовых углеводородов:

– гидратация (реакция Кучерова)

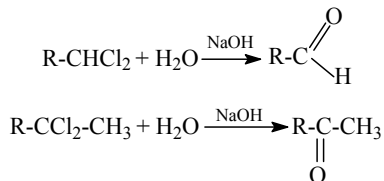


(гомологи ацетилена образуют кетоны);

– винилирование спиртов алкинами в присутствии щелочей (реакция Фаворского) с последующим гидролизом виниловых эфиров в кислой среде

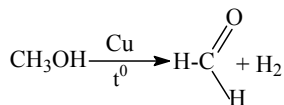


3. Из геминальных дигалогенуглеводородов гидролизом в водных растворах щелочей:



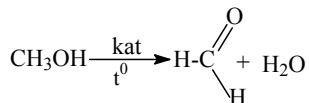
4. Из спиртов:

– окислительное дегидрирование первичных или вторичных спиртов



(вторичные спирты образуют кетоны);

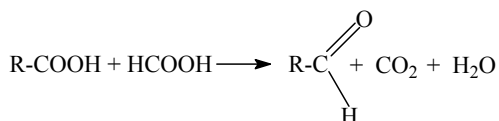
– каталитическое окисление кислородом воздуха в присутствии Cu или оксидных Fe-Mn катализаторов

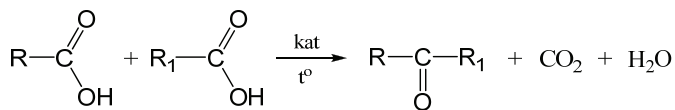


– окисление сильными окислителями ( $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Первичные спирты при этом образуют альдегиды, вторичные – кетоны с тем же числом углеродных атомов. Третичные спирты окисляются с расщеплением углеродной цепи и образуют альдегиды и кетоны с меньшим числом углеродных атомов в молекуле (см. окисление спиртов).

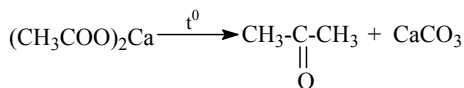
5. Из карбоновых кислот:

– пропуская пары кислот при температуре выше  $300^\circ\text{C}$  над оксидами марганца или тория,



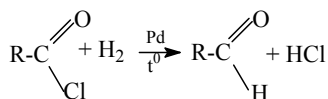


– или пиролизом кальциевых или бариевых солей карбоновых кислот.

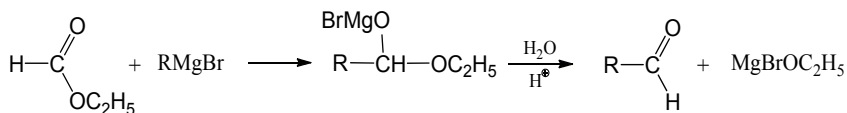
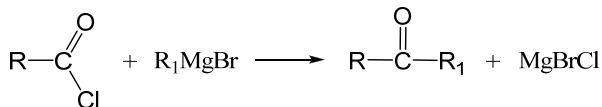


6. Из производных карбоновых кислот:

– восстановлением водородом на Pd-катализаторе

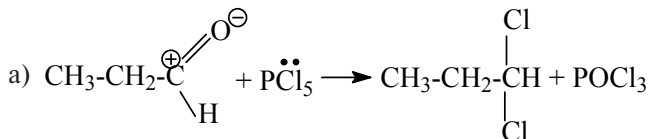


– с помощью магнийорганического синтеза

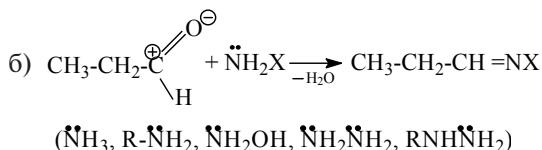


## 5.2. Химические свойства альдегидов и кетонов

1. Реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе

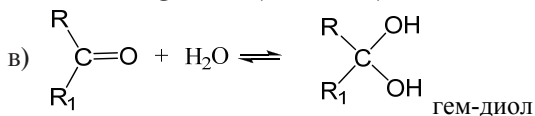


Образуются геминальные дигалогенуглеводороды.

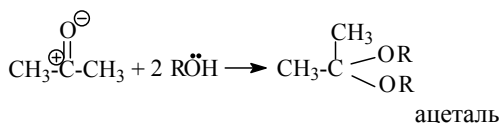
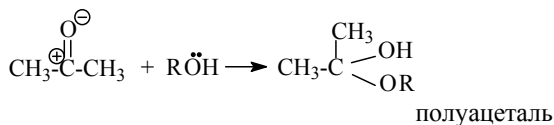




Реакция катализируется кислотами. Образуются имины ( $X = H$ ), замещённые имины ( $X = R$ ), оксимы ( $X = OH$ ), гидразоны ( $X = NH_2$ ), замещённые гидразоны ( $X = NHR$ ).

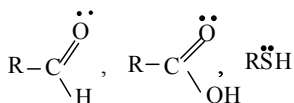


Наличие электроноакцепторных групп в углеводородном радикале увеличивает устойчивость гем-диолов и смещает равновесие в сторону их образования. Например,  $CCl_3CHO + H_2O \rightarrow CCl_3-CH(OH)_2$

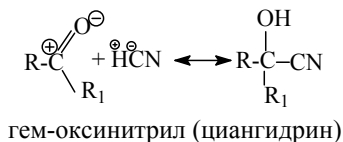


Реакция катализируется кислотами и основаниями.

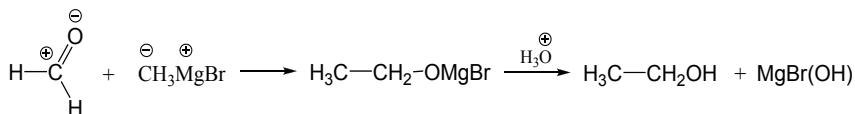
Аналогично идет реакция и с другими нуклеофилами, например,



г) Взаимодействие с нуклеофилами, представляющими собой карбанионы, генерированные из C-H – кислот, или входящими в состав металлоорганических соединений.

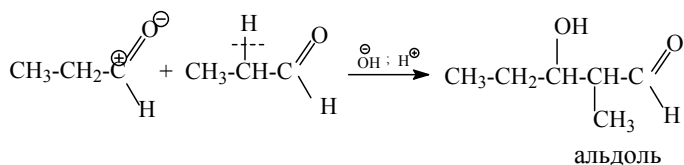


Реакция катализируется основаниями. Состояние равновесия зависит от устойчивости циангидринов.



2.

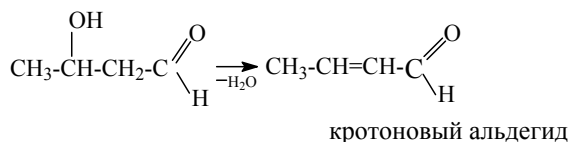
## Альдольно-кетоновая конденсация



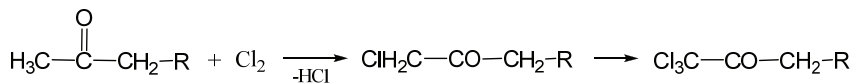
Реакция катализируется кислотами и основаниями.

При нагревании альдоли легко отщепляют воду с образованием  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных альдегидов или кетонов.

Например,

3. Реакции замещения по связи  $\text{C}_{\alpha}\text{-H}$  альдегидов и кетонов

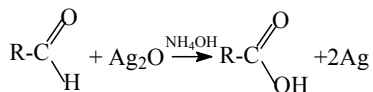
Реакции катализируются кислотами и основаниями



Возможно замещение всех  $\alpha$ -атомов водорода на галоген.

## 4. Окисление альдегидов и кетонов

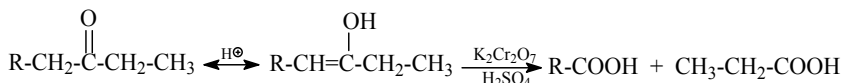
Альдегиды легко окисляются до кислот даже мягкими окислителями (оксиды серебра или меди в виде аммиачных растворов). Реакция серебряного зеркала является качественной на присутствие альдегидов.



Кетоны окисляются только жёсткими окислителями с расщеплением цепи и образованием смеси карбоновых кислот с меньшим числом углеродных атомов



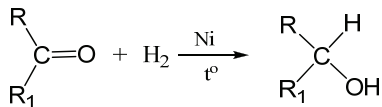
или



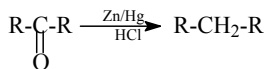
### 5. Восстановление альдегидов и кетонов

В зависимости от типа восстановителя и условий реакции возможно восстановление до спиртов или до углеводов:

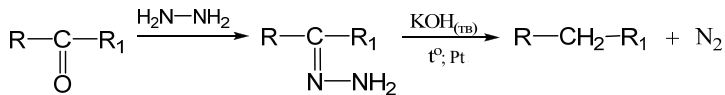
а) водородом в присутствии катализаторов (Ni, Pt, Pd), гидридами металлов ( $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ )



б) по Клеменсену амальгамированным цинком в соляной кислоте приводит к образованию углеводов (реакция характерна для кетонов)

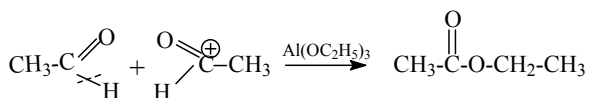


в) по методу Кижнера-Вольфа через образование гидразона.



### 6. Сложно-эфирная конденсация альдегидов

Альдегиды в присутствии каталитических количеств алкоголятов алюминия или титана вступают в реакцию конденсации с переносом гидрид-иона альдегидной группы и образованием сложного эфира (реакция Тищенко).



### Упражнения

1. С какими из приведенных окислителей:  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ ,  $\text{KMnO}_4$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{t}^\circ$ ) и как реагируют а) пропаналь, б) бутанон?

Ответ:

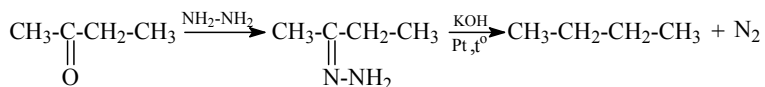
1) Пропаналь реагирует со всеми окислителями с образованием пропановой кислоты.

2) Бутанон окисляется только сильным окислителем  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{t}^\circ$ ) с расщеплением углеродного скелета:



2. Метилэтилкетон обработали избытком гидразина, а затем нагрели с твердой щелочью в присутствии платины. Напишите реакцию, укажите её название и назовите конечный продукт.

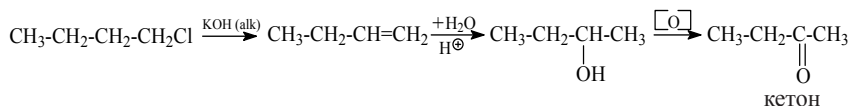
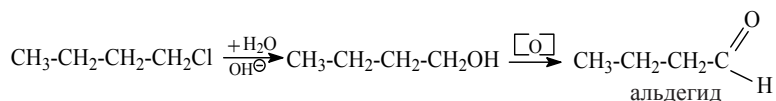
Ответ:



Реакция восстановления по Кижнеру-Вольфу; конечный продукт – бутан.

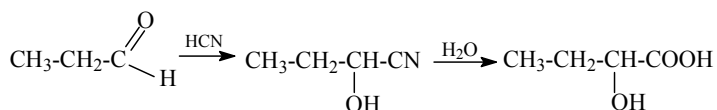
3. Из н-бутилхлорида получить а) бутаналь и б) бутанон.

Ответ:



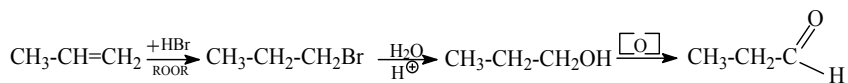
4. Из пропаналя получить 2-оксималяную кислоту.

Ответ:



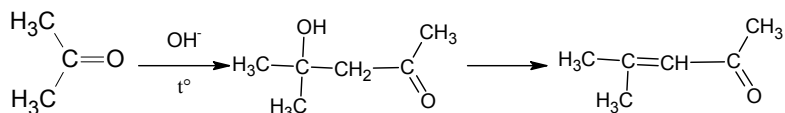
5. Из пропилена получить пропаналь.

Ответ:



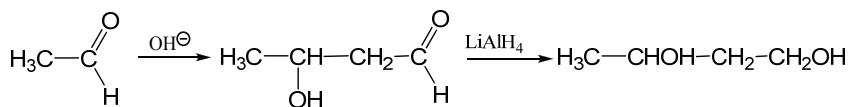
6. Из ацетона получить 4-метилпент-3-ен-2-он.

Ответ:



7. Из ацетальдегида получить бутандиол-1,3.

Ответ:



### Задачи

*Получение альдегидов и кетонов*

168. Из соответствующего дигалогенпроизводного получите пропаналь.

169. Из пропилена и неорганических реагентов получите ацетон.

170. Из этилового спирта и неорганических реагентов получите метилпропилкетон.

171. Из формальдегида и ацетона получите ненасыщенный кетон.

172. Из 3-метил-1,1-дихлорбутана получите изопропилметилкетон.

173. Используя этилформиат и реактив Гриньяра, получите пропаналь.

174. Из ацетилену получите бутанон, используя магнийорганический синтез.

175. Из ацетилену получите 3-метил-пентан-2-он.

176. Окислением соответствующего спирта получите 2,5-гександион.

177. Из этилового спирта и неорганических реагентов получите ацетон.

178. Из ацетилену и неорганических реагентов получите ацетон.

179. Из этилену получите бутанон.

180. Смесь уксусной и муравьиной кислот пропустили над оксидом марганца при температуре 350–400° С. Напишите возможные продукты реакции.

181. Предложите спирт и укажите условия реакции получения из него 3-метилбутаналь.

182. Предложите соответствующий дигалогеналкил и условия реакции получения из него изовалерианового альдегида.

183. Из какой кислоты и в каких условиях может быть получен метилпропилуксусный альдегид?

184. Укажите условия и напишите схему реакции получения 2,2-диметилпропаналь из соответствующей кислоты.

185. Предложите соответствующий алкин и условия получения из него 3-этилгексаналь.

186. Какой реагент нужно использовать для получения пропаналь из этилмагнийиодида?

187. Назовите продукт совместной перегонки муравьиной и 2-метилпропановой кислот. Напишите схему реакции, укажите условия.

188. Какие альдегиды можно получить из пропилена реакцией оксосинтеза? В каких условиях ведётся оксосинтез?

189. Какой дигалогеналкил и в каких условиях следует использовать для получения 2,2-диметилпропаналя?

190. Предложите (назовите) непредельный углеводород для получения метил-*втор*-бутилкетона. Напишите уравнение реакции; укажите условия. Назовите все соединения по номенклатуре IUPAC.

191. Предложите непредельный углеводород для получения изопропилизобутилкетона. Напишите уравнение реакции, укажите условия. Назовите все соединения по номенклатуре IUPAC.

192. Предложите спирт, из которого можно получить метилэтилкетон. Напишите уравнение реакции, укажите условия; назовите все соединения по IUPAC.

193. Напишите реакцию и укажите условия получения диизопропилкетона из соответствующего галогенуглеводорода.

194. При пропускании паров кислоты над  $MnO$  получили диэтилкетон. Какая кислота была использована?

195. Пиролизом кальциевой соли органической кислоты был получен диизопропилкетон. Напишите уравнение реакции; назовите кетон по номенклатуре IUPAC.

196. Получите этилпропилкетон, используя йодид алкилцинка.

197. Из хлорангидрида соответствующей кислоты и диалкилкарбоната получите этилпропилкетон.

#### *Химические свойства*

198. Укажите механизм реакции и назовите продукт взаимодействия 2-метилпропанола с циановодородной кислотой.

199. Укажите условия и напишите схему реакции замещения кислорода карбонильной группы на галоген.

200. Напишите подробную схему реакции ацетальдегида с аммиаком. Что происходит с продуктом реакции при нагревании?

201. Какой из приведённых реагентов ( $Na_2SO_3$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $NaHSO_3$ ,  $NaHSO_4$ ) можно использовать для выделения альдегидов из смеси продуктов? Приведите уравнения реакций.

202. Объясните природу электрофильности карбонильной группы и расположите в ряд по уменьшению электрофильной активности карбонила: пропаналь,  $\alpha$ -метоксипропаналь, 2-хлорпропаналь.

203. Смесь уксусного и изовалерианового альдегидов на холоде обрабатывали разбавленным водным раствором щёлочи, реакционную смесь нагрели. Напишите реакцию; назовите образовавшееся соединение.

204. Смесь ацетальдегида с этиловым эфиром 2-бромпропановой кислоты нагревают в присутствии цинка; образовавшийся продукт подвергают гидролизу. Напишите схемы реакций; назовите конечный продукт.

205. Укажите условия и приведите пример взаимодействия альдегидов со спиртами. Назовите продукт реакции.

206. Напишите схему реакций и назовите продукт гидролиза соединения, полученного при взаимодействии изовалерианового альдегида с этилмагнийбромидом.

207. Укажите механизм сложноэфирной конденсации изовалерианового альдегида (В.Е. Тищенко). Назовите продукт реакции.

208. Напишите реакцию и укажите механизм конденсации ацетона с этилацетоном.

209. Назовите по IUPAC продукт гидролиза соединения, полученного при обработке метилизопропилкетона  $H_2CN$ .

210. Напишите механизм и продукт реакции метилэтилкетона с йодом в присутствии сильной щёлочи.

211. Напишите структуру кетона, при окислении которого образуются формальдегид, ацетальдегид, ацетон, диметилуксусная кислота.

212. Напишите уравнение конденсации ацетальдегида с ацетоном и последующей дегидратацией продукта. Укажите условия реакций, назовите промежуточный и конечный продукт по системе IUPAC.

213. В каких условиях можно получить из ацетона диацетоновый спирт (2-метилпентанол-2-он-4)? Назовите соединение, которое получится при его дегидратации.

214. Для каких кетонов возможна кетоенольная таутомерия? Приведите примеры.

215. Напишите уравнение реакции получения нонана из дибутылкетона по Кижнеру-Вольфу.

216. Напишите уравнение реакции кетона с триэтиловым эфиром ортомуравьиной кислоты, назовите продукт.

217. Назовите возможные продукты окисления диэтилкетона.

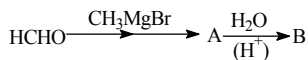
218. Напишите реакцию альдольной конденсации для 2-метилбутанала.

219. С какими из приведенных окислителей и как реагирует этилпропилкетон:  $Ag(NH_3)_2OH$ ;  $KMnO_4(H_2O)$ ,  $20^\circ$ ;  $KMnO_4(H_2SO_4)$ ,  $t^\circ$ ;  $O_2$  (воздух)? Напишите все возможные реакции.

220. Приведите пример альдольной конденсации.

221. Из формальдегида и ацетона получите ненасыщенный кетон.

222. Осуществите превращения:



223. Напишите реакцию сложноэфирной конденсации (Тищенко) для бутанала.

224. Какие соединения образуются, если метилэтилкетон подвергнуть альдольной конденсации? Какое соединение более вероятно?

225. Напишите реакцию альдольной конденсации продуктов озоннолиза 2-метилгекс-2-ена.

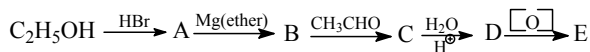
226. Напишите реакцию хлорирования ацетальдегида в щелочной среде.

227. Превратите формальдегид в пропанол-1.

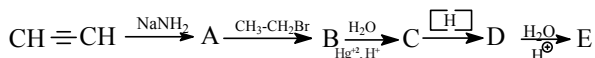
228. Пропаналь нагрели с 20%-ным раствором едкого натра. Написать реакцию, назвать конечный продукт.

229. Показать взаимодействие акролеина с этиловым спиртом в кислой среде. Назвать конечный продукт.

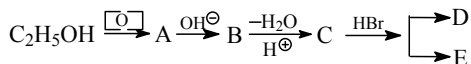
230. Расшифруйте схему превращений; назовите все образующиеся соединения



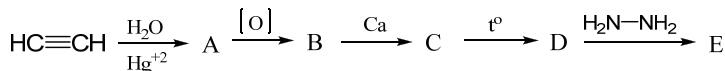
231. Заполните схему превращений; назовите все соединения



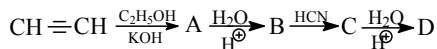
232. Напишите схему превращений; назовите все соединения



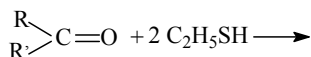
233. Расшифруйте схему реакций; назовите все соединения:



234. Расшифруйте схему превращений и назовите продукты:

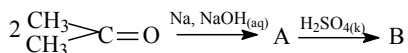


235. Закончите реакцию, назовите продукт

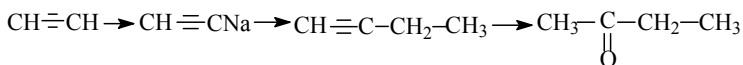




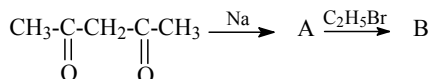
236. Закончите реакцию; назовите промежуточный и конечный продукты.



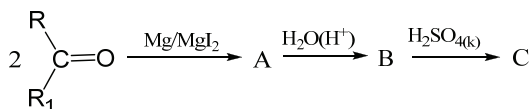
237. Укажите реагенты в схеме реакций



238. Напишите структурные формулы и назовите соединения в схеме реакций



239. Расшифруйте схему превращений



240. Из 8 м<sup>3</sup> ацетилена в промышленных условиях получили 10 кг ацетальдегида. Рассчитайте эффективность процесса.

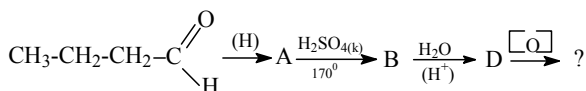
241. Какой объём этилена (н.у.) потребуется в оксосинтезе для получения 200 мл 5,6%-ного водного раствора ( $\rho = 0,92$  г/мл) пропанала, если выход альдегида составляет 60%?

242. На титрование 10 мл пробы, взятой из смеси водного раствора уксусного альдегида с солянокислым гидроксиламином, затратили 4 мл 0,01н *NaOH*. Рассчитайте в % мас. содержание уксусного альдегида в исходном растворе.

243. Какой объём (н.у.) ацетилена потребуется для получения 5,4 г 2-оксипропановой кислоты, если выход продукта в реакции Кучерова 80%, а в циангидриновом синтезе 60%? Напишите схему синтеза.

244. Напишите схему синтеза и рассчитайте объём этилового спирта ( $d^{20} = 0,78$  г/мл), необходимого для получения 10,5 г бутен-2-оля, если выход продукта окисления 75%, а конденсации 80%.

245. Осуществите превращения, назовите все продукты.



246. Установите строение вещества  $C_4H_8O$ , которое реагирует с гидроксиламином, дает реакцию серебряного зеркала и окисляется в изомаляную кислоту.

247. Определите строение вещества  $C_5H_{10}O$ , которое реагирует с гидроксиламином, не дает реакцию серебряного зеркала, а главными продуктами его окисления являются уксусная кислота и ацетон.

248. Какое количество альдегида можно получить окислением 1 кг пропанола, если выход составляет 90% теоретически возможного?

249. При окислении 10 мл метилового спирта (плотность 0,8 г/мл) получено 120 г 3%-ного раствора формальдегида. Каков выход (в %) формальдегида в процессе окисления?

250. Вещество состава  $C_6H_{14}O$  при окислении дает соединение  $C_6H_{12}O$ , которое взаимодействует с фенилгидразином, но не дает реакции серебряного зеркала. Продукт дегидратации исходного вещества при окислении образует метилэтилкетон и уксусную кислоту. Установите строение  $C_6H_{14}O$ ; напишите реакции.

251. Сколько литров (н.у.) водорода потребуется для восстановления 4 моль уксусного альдегида и какая масса спирта при этом получится?

## 6. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Карбоновыми кислотами называют органические соединения, молекулы которых содержат карбоксильную группу –  $COOH$ . По количеству карбоксильных групп в молекуле различают моно-, ди-, и так далее карбоновые кислоты (одноосновные, двухосновные и т. д.). В зависимости от структуры углеводородного радикала карбоновые кислоты могут быть насыщенными, ненасыщенными, алифатическими, алициклическими, ароматическими. Углеводородный радикал может содержать другие функциональные группы, например,  $-OH$  (гидроксикарбоновые кислоты),  $-NH_2$  (аминокарбоновые кислоты),  $>CO$  (кетокрбоновые кислоты) и т. д.

$Cl-\overset{\delta}{\underset{5}{CH_2}}-\overset{\gamma}{\underset{4}{CH_2}}-\overset{\beta}{\underset{3}{CH_2}}-\overset{\alpha}{\underset{2}{CH_2}}-\underset{1}{COOH}$	5-хлорпентановая кислота (IUPAC), δ-хлорвалериановая кислота (тривиальное название)
$CH_3-CHNH_2-COOH$	2-аминопропановая кислота (IUPAC), α-аминопропановая кислота, аланин (тривиальные названия)
$HOOC-CH_2-CH_2-COOH$	бутандиовая кислота (IUPAC), янтарная кислота (тривиальное название)
$CH_3-CH(OH)-COOH$	2-гидроксипропановая кислота (IUPAC) α-оксипропановая, молочная кислота (тривиальные названия)
$CH_2=CH-COOH$	пропеновая кислота (IUPAC), акриловая кислота (тривиальное название)

### 6.1. Получение карбоновых кислот

#### 1. Реакции окисления

Карбоновые кислоты образуются в результате глубокого окисления органических соединений. Условия реакции и тип окислителя зависят от природы исходного соединения.

– Алканы (в газовой или жидкой фазе) при окислении кислородом воздуха в присутствии оксидов металлов дают смесь моно-, ди-, окси- и других карбоновых кислот.

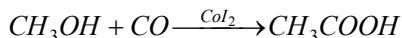
– Алкены, алкины окисляются сильными окислителями по кратной связи с расщеплением углеродного скелета и дают смесь насыщенных карбоновых кислот.

– Алкилбензолы легко окисляются до соответствующих ароматических кислот.

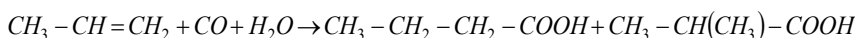
- Спирты (первичные) окисляются до карбоновых кислот легче, чем углеводороды.
- Альдегиды легко окисляются до карбоновых кислот даже слабыми окислителями.
- Кетоны окисляются сильными окислителями до карбоновых кислот с расщеплением углеродного скелета.

## 2. Оксосинтез

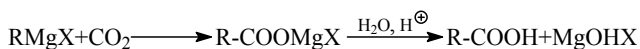
- Каталитическое карбонилирование спиртов



- Каталитическое взаимодействие олефинов с окисью углерода и водяным паром



- ## 3. Синтезы с участием магнийорганических соединений и диоксида углерода

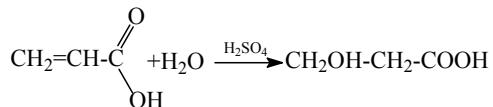


## 4. Гидролиз нитрилов

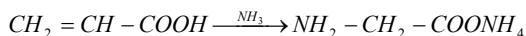


## 5. Синтез β-замещённых карбоновых кислот:

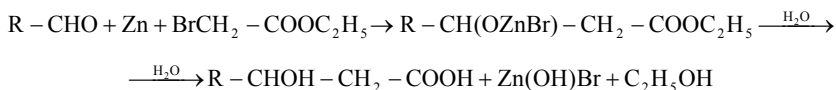
- присоединение воды к непредельным кислотам



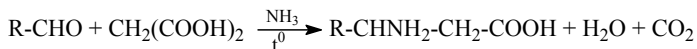
- присоединение аммиака к непредельным кислотам



- реакция Реформатского (синтез β-оксикарбоновых кислот взаимодействием альдегидов или кетонов с эфирами α-галогенкарбоновых кислот в присутствии цинка)



– реакция Родионова (синтез β-аминокислот конденсацией альдегидов с малоновой или алкилмалоновой кислотами в присутствии спиртового раствора аммиака)

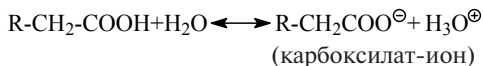


## 6.2. Химические свойства карбоновых кислот

Химические свойства карбоновых кислот определяются взаимным влиянием углеводородного радикала, гидроксильной и карбонильной групп. При наличии двух и более карбоксильных групп их взаимное влияние тем сильнее, чем ближе они расположены друг к другу. Свойства полифункциональных карбоновых кислот разнообразны и зависят от положения функциональной группы по отношению к карбоксильной.

### 1. Кислотные свойства

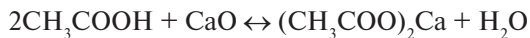
Большинство карбоновых кислот являются слабыми кислотами ( $K_a = 10^{-4} - 10^{-5}$  и меньше).



Кислотные свойства усиливаются при наличии электроакцепторных заместителей в углеводородном радикале (особенно в α-положении к карбоксильной группе).

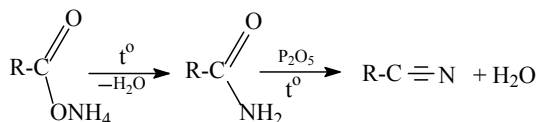
Например,  $pK_a \text{CH}_3\text{COOH} = 4,76$      $pK_a \text{CCl}_3\text{COOH} = 0,35$

Кислотные свойства проявляются при взаимодействии с металлами, их оксидами, гидроксидами (образование солей)



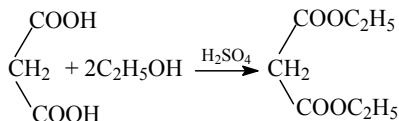
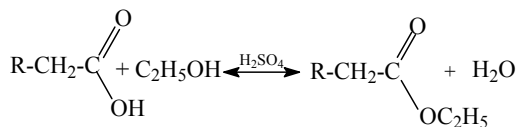
Соли двухвалентных металлов при прокаливании образуют кетоны (см. «Кетоны»).

Аммонийные соли карбоновых кислот при сухой перегонке выделяют воду с образованием амидов соответствующих кислот. Амиды кислот при нагревании с  $\text{P}_2\text{O}_5$  выделяют воду с образованием нитрилов кислот

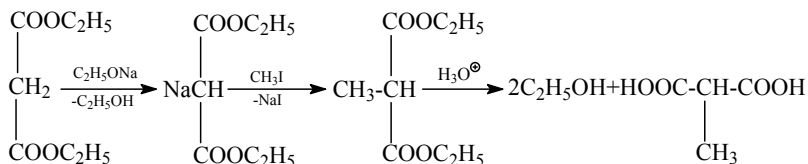


2. Нуклеофильные реакции по карбонильной группе

– Образование сложных эфиров (реакция этерификации, катализируется сильными кислотами)

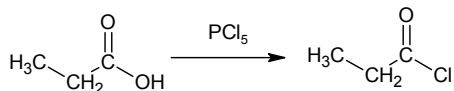


Водородные атомы метиленовой группы малоновой кислоты и её эфиров очень подвижны и могут быть замещены на один или два алкила.

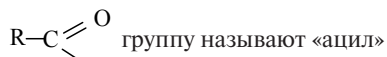


метилмалоновая кислота

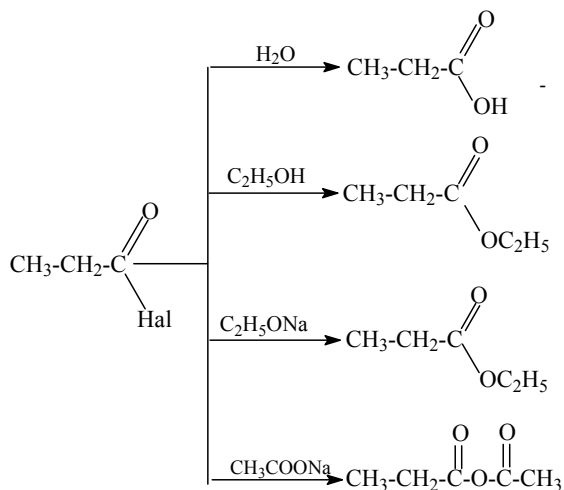
– Образование галогенангидридов (при взаимодействии карбоновых кислот с галогенангидридами минеральных кислот, например,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{SOCl}_2$  и др.).



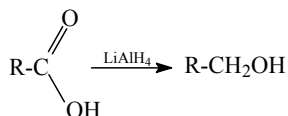
Галоген в галогенангидридах обладает высокой реакционной способностью. При взаимодействии с соединениями, содержащими атом металла или активный атом водорода, происходит их замещение на ацильную группу. Такие реакции называют ацилированием.



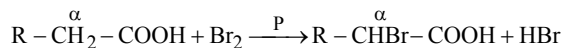
Галогенангидриды легко вступают в реакции ацилирования.



3. Восстановление карбоновых кислот обычными методами идёт с большим трудом; действием  $\text{LiAlH}_4$  они восстанавливаются до спиртов



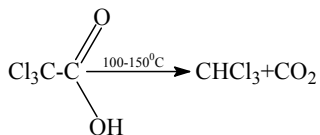
4. Галогенирование карбоновых кислот по  $\text{C}_\alpha$ -H связи избирательно идёт в присутствии фосфора (реакция Зелинского–Геля–Фольгарда).



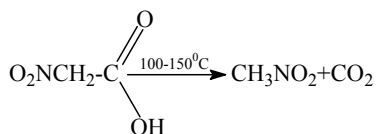
Возможно радикальное замещение, но избирательность такого процесса очень низкая.

#### 5. Термические превращения карбоновых кислот

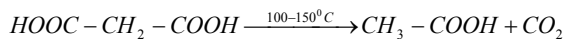
– При нагревании карбоновые кислоты (в зависимости от строения и условий) разлагаются с выделением диоксида углерода или воды.



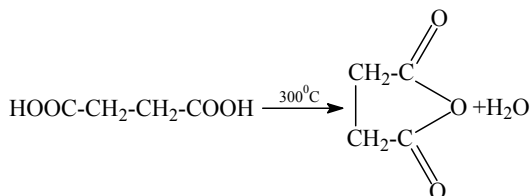
трихлоруксусная кислота



нитроуксусная кислота

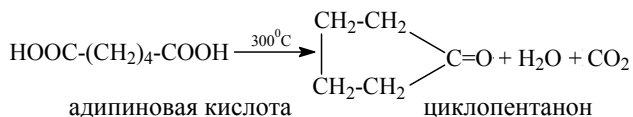


малоновая кислота



янтарная кислота

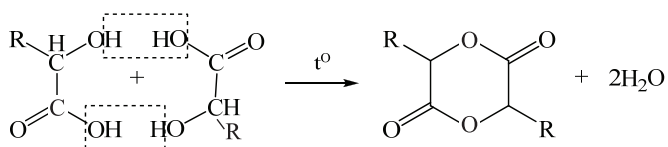
янтарный ангидрид



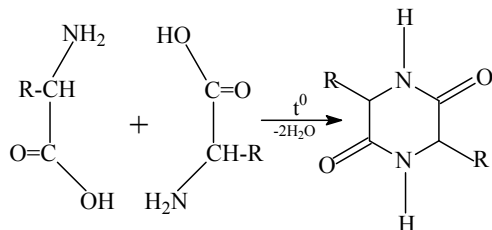
адипиновая кислота

циклопентанон

–  $\alpha$ -Гидроксикарбоновые кислоты при нагревании выделяют воду с образованием циклических сложных эфиров – лактидов.

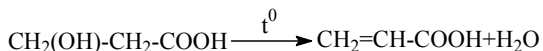
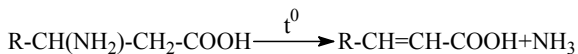
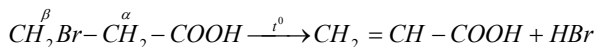


–  $\alpha$ -Аминокислоты при нагревании образуют дикетопиперазины.

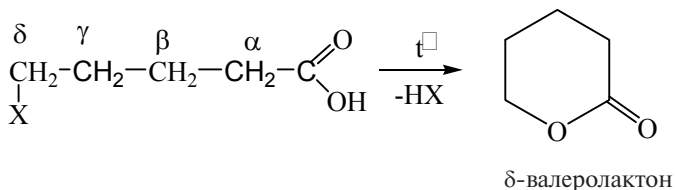
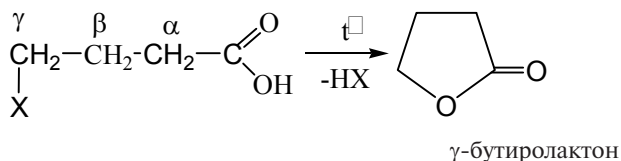




– β-Галоген-, β-амино-, β-гидроксикарбоновые кислоты при нагревании легко выделяют, соответственно, HNaI, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, образуя α, β-непредельные карбоновые кислоты.

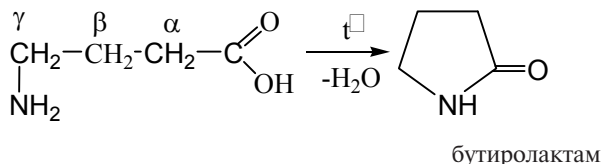


– γ, δ-Галоген- и γ, δ-гидроксикарбоновые кислоты легко превращаются в циклические сложные эфиры-лактоны

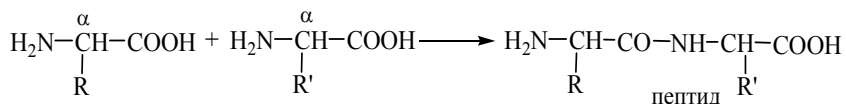


где X = NaI, OH

– γ, δ-Аминокислоты при нагревании образуют циклические амиды-лактамы



### 6. Образование полипептидов α-аминокислотами



Связь –CO-NH- называется пептидной.

## Упражнения

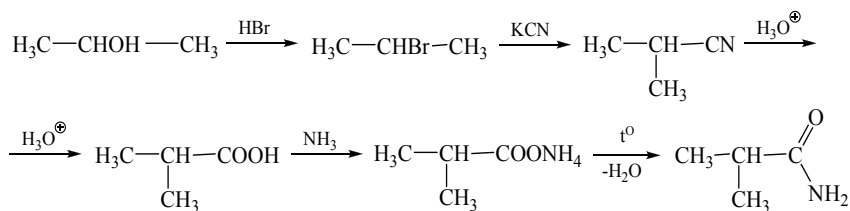
1. Из масляной кислоты получить хлорангидрид  $\alpha$ -броммасляной кислоты.

*Ответ:*



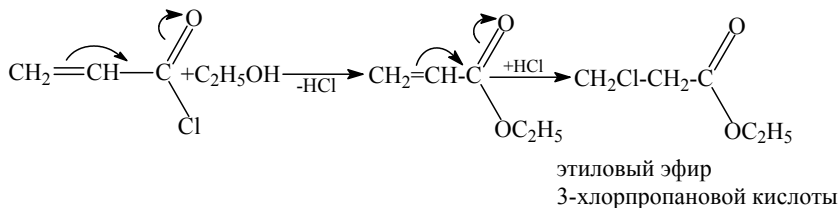
2. Из изопропилового спирта и неорганических реагентов получить амид изомасляной кислоты.

*Ответ:*



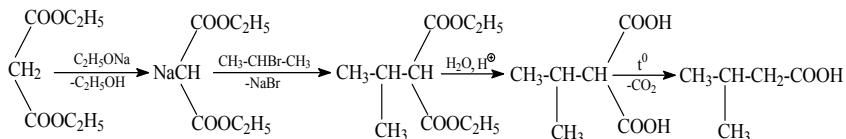
3. Какое соединение образуется при взаимодействии этилового спирта с хлорангидридом акриловой кислоты?

*Ответ:*



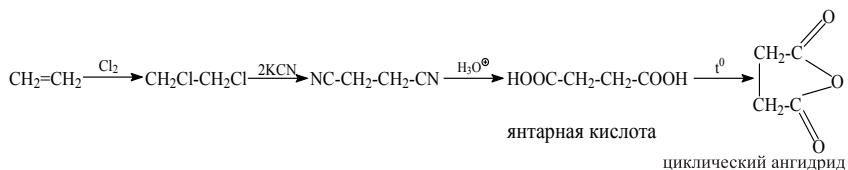
4. Из малонного эфира получить 3-метилбутановую кислоту.

*Ответ:*



5. Из этилена получить янтарную кислоту и подвергнуть её нагреванию.

*Ответ:*



### Задачи

#### *Получение кислот*

255. Из изобутилена получить 2,2-диметилпропановую кислоту.
256. Предложите схему получения изомаляной кислоты из ацетона.
257. Из хлорангирида пропановой кислоты получите  $\alpha$ -гидроксибутановую кислоту.
258. Получить 3-гидроксибутановую кислоту по реакции Реформатского.
259. Оксосинтезом получите 2,3-диметилбутановую и 3-метилбутановую кислоты.
260. Из этилена получите аланин ( $\alpha$ -аминопропионовую) кислоту.
261. Укажите условия и назовите продукт оксосинтеза 3,3-диметилбут-1-ена.
262. Предложите способ получения бутановой кислоты из пропанола-1.
263. Предложите реакцию получения пропановой кислоты из бромистого этила.
264. По методу Родионова получить  $\beta$ -аминомасляную кислоту.
265. Напишите схемы получения молочной кислоты всеми известными способами.
266. Напишите схему получения  $\beta$ -оксигексановой кислоты по реакции С. Реформатского.
267. Из этилового спирта получите  $\alpha$ -оксипропионовую кислоту.
268. Из этанола получите  $\alpha$ -аминопропановую кислоту.
269. По методу Реформатского получите  $\beta$ -оксиизомаляную кислоту.
270. Предложите схему получения молочной кислоты из пропановой.
271. Укажите условия оксосинтеза и предложите реагенты для получения изобутановой кислоты.
272. Через эфирный раствор этилмагнийбромида пропустили углекислый газ, затем полученный продукт разложили водой. Напишите уравнения реакций и назовите продукт разложения.

### *Химические свойства кислот*

273. Из акриловой (пропеновой) кислоты получите 4-аминобутановую кислоту и подвергните ее нагреванию. Назовите полученный продукт.

274. Глицин (аминоуксусную кислоту) обработали хлорангидридом монохлоруксусной кислоты, а затем аммиаком. Напишите реакции; назовите продукты.

275. При помощи каких реакций можно различить два изомерных соединения: метиловый эфир гликолевой кислоты и метоксиуксусную кислоту?

276. Напишите реакции  $\gamma$ -бутиролактона и  $\delta$ -валеролактона с водным раствором щелочи при нагревании. Назовите продукты реакции.

277. Напишите уравнения реакций, происходящих при нагревании  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -аминовалериановых кислот. Назовите продукты.

278. Из амида  $\beta$ -оксимасляной кислоты получите бутиролактон и из него пентандионовую кислоту.

279. Назовите продукты, образующиеся при нагревании  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -оксимасляных кислот. Напишите уравнения реакций.

280. Напишите уравнения реакций  $\alpha$ -аминопропионовой кислоты с а) водным раствором КОН при комнатной температуре; б) соляной кислотой; в)  $\text{CH}_3\text{I}$ ; г) уксусным ангидридом.

281. Сравните отношение к нагреванию  $\alpha$ -оксимасляной и  $\alpha$ -аминомасляной кислот. Напишите и назовите образующиеся продукты.

282. Для аланина ( $\alpha$ -аминопропановой кислоты) напишите реакции с а)  $\text{HCl}$ ; б)  $\text{NH}_2\text{OH}$ ; в)  $\text{HNO}_2$ .

283. Напишите реакции щелочного гидролиза а)  $\alpha$ -бромпропановой кислоты; б)  $\beta$ -хлормасляной кислоты; в)  $\gamma$ -хлорвалериановой кислоты. Назовите продукты гидролиза по заместительной номенклатуре и IUPAC.

284. Какая форма аминокислоты преобладает в растворе при высоких значениях  $\text{pH}$ ? Что произойдет при постепенном титровании этого раствора кислотой до значения  $\text{pH} \leq 2$ ? Предскажите формулу кривой титрования.

285. Напишите уравнения реакций и укажите условия взаимодействия молочной кислоты с а) уксусным ангидридом; б) этиловым спиртом; в) хлористым водородом.

286. Напишите реакции 3-аминопропановой кислоты с  $\text{NaOH}$ ;  $\text{HCl}$ ;  $\text{PCl}_5$ . Назовите продукты реакций.

287. Из ацетилена получите 3-аминопропановую кислоту и подвергните её нагреванию. Напишите уравнения реакций и назовите конечный продукт.

288. Гептандикарбоновую кислоту нейтрализовали известью и полученную соль подвергли сухой перегонке. Напишите уравнения реакций и назовите конечный продукт.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Артеменко, А.И. Органическая химия : учеб. для строит. спец. вузов / А.И. Артеменко. — 5-е изд., испр. — М. : Высш. шк., 2002. — 559 с.
2. Березин, Б.Д. Курс современной органической химии : учеб. пособие для вузов / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин — 2-е изд., испр. — М. : Высш. шк., 2003. — 768 с.
3. Грандберг, И.И. Органическая химия : учеб. для вузов / И.И. Грандберг. — 5-е изд. — М. : Дрофа, 2002. — 448 с.
4. Грандберг, И.И. Практические работы и семинарские занятия по органической химии : учеб. пособие для вузов / И.И. Грандберг. — 4-е изд. — М. : Дрофа, 2001. — 420 с.
5. Иванов, В.Г. Органическая химия : учеб. пособие для вузов / В.Г. Иванов, В.А. Горленко, О.Н. Гева. — 3-е изд., испр. — М. : Академия, 2006. — 624 с.
6. Реутов, О.А. Органическая химия : учеб. для вузов в 4 ч. / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. — 3-е изд., испр. — М. : БИНОМ, 2007. — 726 с.
7. Сборник задач по органической химии : учеб. пособие / под ред. А.Е. Агрономова. — М. : Изд-во МГУ, 2000. — 160 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
1. НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ .....	4
2. УГЛЕВОДОРОДЫ .....	11
2.1. Алканы .....	11
2.2. Алкены .....	17
2.3. Алкины .....	25
3. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ .....	31
3.1. Получение галогенуглеводородов .....	31
3.2. Химические свойства галогенуглеводородов .....	32
4. СПИРТЫ .....	37
4.1. Получение спиртов .....	37
4.2. Химические свойства спиртов .....	39
5. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ .....	47
5.1. Получение альдегидов и кетонов .....	47
5.2. Химические свойства альдегидов и кетонов .....	49
6. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ .....	60
6.1. Получение карбоновых кислот .....	60
6.2. Химические свойства карбоновых кислот .....	62
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	70

Учебное издание

АЛИФАТИЧЕСКИЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Учебное пособие  
по органической химии  
для студентов очной и заочной форм обучения

Составители:

*Владимир Емельянович СТАЦЮК*  
*Валентина Михайловна КАЗАНЦЕВА*  
*Нина Васильевна УТЕХИНА*

Редактор *Т.Д. Савенкова*  
Технический редактор *З.М. Малявина*  
Компьютерная верстка: *И.И. Шишкина*  
Дизайн обложки: *И.И. Шишкина*

Подписано в печать 23.08.2010. Формат 60×84/16.  
Печать оперативная. Усл. п. л. 4,2. Уч.-изд. л. 4,7.  
Тираж 50 экз. Заказ № 1-01-10.

Тольяттинский государственный университет  
445667, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14