

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

КАФЕДРА ОБЩЕЙ, ФИЗИЧЕСКОЙ И ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ**  
**для самостоятельной работы студентов**  
**по дисциплине базовой части математического и**  
**естественно-научного цикла «Органическая химия»**

для студентов уровня профессионального образования «бакалавриат»  
по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология»

для студентов уровня профессионального образования «специалитет»  
по направлениям подготовки 18.05.01 «Химическая технология  
энергонасыщенных материалов и изделий» и 21.05.04 «Горное дело»

всех форм обучения



**РАССМОТРЕНО:**  
на заседании кафедры  
общей, физической и органической химии  
протокол № 6 от 27 января 2020 г.

**УТВЕРЖДЕНО:**  
на заседании  
Учебно-издательского  
совета ДОННТУ  
протокол № от 2019 г.

Донецк  
2020

УДК 547(076)  
ББК 24.2я73  
М54

**Рецензенты:**

*Высоцкий Юрий Борисович* – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и органической химии ГОУВПО «ДОННТУ»;

*Чудаева Галина Владимировна* - кандидат химических наук, доцент кафедры прикладной экологии и охраны окружающей среды ГОУВПО «ДОННТУ».

**Составители:**

Зубцова Татьяна Ивановна – кандидат химических наук, доцент кафедры общей, физической и органической химии ГОУВПО «ДОННТУ»;

Рублева Людмила Ивановна - кандидат химических наук, доцент кафедры общей, физической и органической химии ГОУВПО «ДОННТУ».

М54 Методические рекомендации для самостоятельной работы студентов по дисциплине базовой части математического и естественно-научного цикла «Органическая химия» [Электронный ресурс]: для студентов уровня профессионального образования «бакалавриат» по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология»; для студентов уровня профессионального образования «специалитет» по направлениям подготовки 18.05.01 «Химическая технология энергонасыщенных материалов и изделий» и 21.05.04 «Горное дело» всех форм обучения/ ГОУВПО «ДОННТУ», Каф.общей,физической и органической химии; сост.: Т.И.Зубцова, Л.И.Рублева. - Электрон. дан. (1 файл: 650 Кб).- Донецк: ДОННТУ, 2020.- Систем. Требования: ZIP-архиватор.

Методические указания для самостоятельной работы студентов включают краткое обсуждение основных теоретических положений дисциплины «Органическая химия»: классификации и номенклатуры органических соединений, природы химической связи, изомерии, принципов реакционной способности органических молекул. Рассмотрены важнейшие механизмы органических реакций, методы получения, физические и химические свойства углеводородов и их функциональных производных. Способствует формированию устойчивых знаний и навыков по дисциплине. Особое внимание уделено вопросам механизмов реакций, вызывающим наибольшие трудности у обучающихся. Рекомендуется использовать для самоконтроля самостоятельной работы студентов и для выполнения контрольной работы для студентов заочной формы обучения.

УДК 547(076)  
ББК 24.2я73

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Общие методические рекомендации .....	4
1. Основные правила номенклатуры IUPAC органических соединений.....	6
2. Химическая связь и электронные эффекты в органических реакциях .....	9
3. Алканы.....	13
4. Алкены.....	16
5. Алкадиены.....	21
6. Алкины.....	23
7. Циклические углеводороды .....	26
8. Ароматические углеводороды.....	28
9. Галогенпроизводные углеводородов.....	32
10. Спирты.....	38
11. Фенолы .....	42
12. Простые эфиры.....	44
13. Карбонильные соединения.....	45
14. Карбоновые кислоты .....	48
15. Амины .....	51
16. Гетероциклические соединения .....	56
Список литературы.....	60

## ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

Данное учебное пособие предназначено для самостоятельной подготовки студентов по основным разделам курса органической химии, оказания существенной помощи при подготовке к выполнению лабораторных работ и контрольных заданий.

В учебном пособии представлены следующие материалы: номенклатура органических соединений, основные теоретические положения по основным разделам курса, итоговые таблицы, включающие важнейшие химические свойства и способы получения основных классов органических соединений, список основной и дополнительной учебной литературы по органической химии. Приведены задания для самоконтроля по всем разделам органической химии. Может быть использовано для выполнения домашней контрольной работы для студентов заочного отделения.

Номер варианта работы устанавливается по последней цифре номера зачетной книжки студента. Например, если номер зачетной книжки 815911, то вариант контрольной работы — 1, если 815928, то вариант — 8. Титульный лист контрольной работы оформляется следующим образом:

Контрольная работа по химии  
студента заочного факультета, гр. . . . . .  
Ф.И.О.  
номер зачетной книжки . . . . .

Контрольную работу необходимо оформлять аккуратно: писать четко и ясно, оставляя поля для пометок преподавателя; номера и условия задач переписывать в такой последовательности, в которой они указаны в задании. Решение задач и ответы на теоретические вопросы должны быть обоснованы. В конце работы должна стоять дата ее выполнения и подпись студента. Контрольные работы, выполненные не по своему варианту, не засчитываются. В случае, если контрольная работа не зачтена, студент выполняет ее повторно и предоставляет на кафедру вместе с непринятой работой. Если недоработки в работе незначительные, то новое решение задач можно выполнить в конце незачтенной работы. В обоих случаях на титульном листе тетради нужно написать «направляется повторно».

### Варианты контрольных заданий

Тема №	Вариант контрольной работы/номера заданий								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>1</b>	1	-	2	-	3	-	4	-	5
<b>2</b>	-	1	-	2	-	3	-	4	-
<b>3</b>	10	9	8	7	6	5	4	3	2
<b>4</b>	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>5</b>	9	8	7	6	5	4	3	2	1
<b>6</b>	7	8	9	10	11	6	5	4	3
<b>7</b>	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>8</b>	6	7	8	9	10	11	3	4	5
<b>9</b>	3	4	5	6	7	8	9	1	2
<b>10</b>	10	11	6	8	9	7	2	5	4
<b>11</b>	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>12</b>	5	6	8	7	4	1	2	7	3
<b>13</b>	9	7	5	4	3	2	10	6	8
<b>14</b>	4	5	10	3	7	9	2	8	6
<b>15</b>	6	12	9	8	11	10	5	13	7
<b>16</b>	7	2	6	3	9	4	1	5	8

## 1. ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА НОМЕНКЛАТУРЫ IUPAC ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Для составления названия органического соединения по номенклатуре IUPAC необходимо выполнить следующие операции:

1. **Определите функциональные группы** (если они имеются в составе молекулы). При составлении названия используется суффикс только **одной** функциональной группы, называемой **главной**. Все заместители, в том числе и младшие функциональные группы, указываются префиксами.

Некоторые характеристические группы, расположенные в порядке уменьшения старшинства

КЛАСС	ФОРМУЛА	ПРЕФИКСЫ	СУФФИКСЫ
Карбоновые кислоты	-COOH	-карбокси-	-овая кислота
Альдегиды	-(C) HO	-оксо-	-аль
Кетоны	-(C)=O	-оксо-	-он
Спирты	-OH	-гидрокси-	-ол
Фенолы	-OH	-гидрокси-	-ол
Амины	-NH <sub>2</sub>	-амино-	-амин

2. **Определите родовой гидрид:**

а) для ациклических соединений родovým гидридом является самая длинная неразветвленная цепь, включающая главную функциональную группу, а также двойные и тройные связи. При наличии двойных связей используется суффикс «-ен» в названии родového гидрида («-диен», если две таких связи, «-триен» и т.д.). При наличии тройных связей – «-ин» («-диин» и «-триин» соответственно). Допускается одновременное применение суффиксов «-ен» и «-ин» при наличии в молекуле кратных связей различного типа.

б) для циклических соединений родovým гидридом является циклическая структура - насыщенный или ненасыщенный цикл (циклогексан, бензол, пиридин и т.д.)

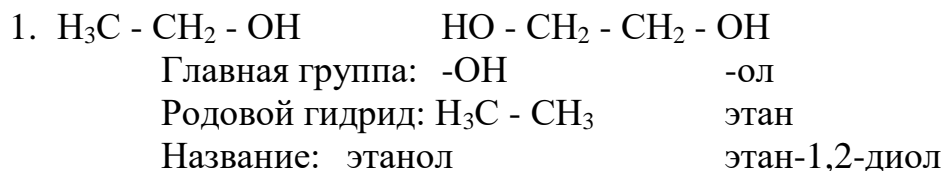
3. **Назовите родовой гидрид** вместе с суффиксом главной группы.

4. **Пронумеруйте самую длинную цепь** таким образом, чтобы атом углерода главной функциональной группы получил наименьший номер.

5. Назовите заместители вместе с цифрами, указывающими атомы углерода, при которых заместители находятся.

6. Назовите соединение: название заместителей по алфавиту присоедините к названию родového гидрида.

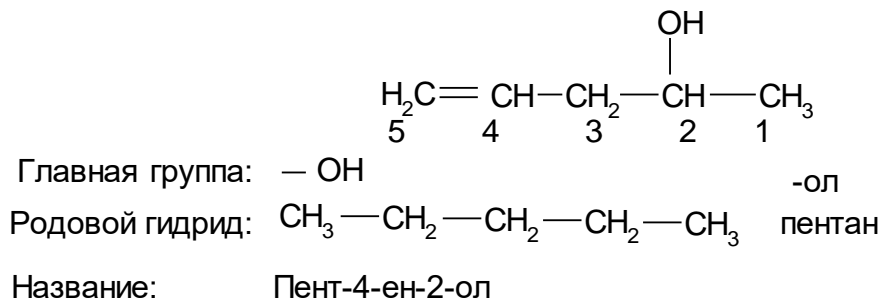
Например:



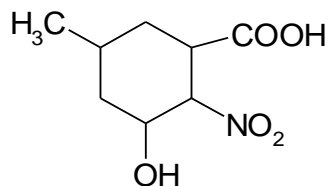
2.

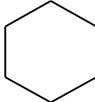


3.



4.



Главная группа:	-COOH	карбоновая кислота
Родовой гидрид:		циклогексан
Заместители:	-OH -CH <sub>3</sub> -NO <sub>2</sub>	гидрокси метил нитро
Название:	3-Гидрокси-5-метил-2-нитроциклогексан-1-карбоновая кислота	

### Задания для самоконтроля

1. Напишите структурные формулы углеводородов: 1) диметилизопропилметан; 2) симм-изопропил-втор-бутилэтилен; 3) 2,3-диметил-3-этилгексан; 4) 2,4-диэтил-3-метил-3-метилпентан; 5) метилэтилпропилметан; 6) метилэтил-втор-бутилметан; 7) трипропилметан; 8) 2,3,3,5-тетраметилгексан; 9) ди-трет-бутилметан; 10) метилэтилизобутилметан; 11) 2-метилпентан; 12) 4-этилгептан; 13) 2-метил-4-этилгексан; 14) этилдиизопропилметан; 15) 2,3-диметил-3-этилпентан; 16) 2,2,4-триметилпентан.

2. Правильно ли построены следующие названия: а) 2-этилгексан; б) 2,2,5-триметилгептан; в) 3-этилгептан; г) 2-метил-3-изопропилпентан; д) 1-метил-3-этилнонан? Исправьте неверные названия.

3. Напишите структурные формулы следующих углеводородов: 1) бутадиен-1,2; 10) 2,3-диметилбутадиен-1,3; 2) октадиен-1,4; 11) 2,3-диэтилпентадиен-1,3; 3) 2-метилпентадиен-2,4; 12) 3-метил-3-винилпентадиен-1,4; 4) 2-метилгексадиен-1,5; 13) 3-этилоктадиен-1,4; 5) 2-этилпентадиен-1,3; 14) дивинилацетилен; 6) винилацетилен; 15) диаллил; 7) 3,3-диметилпентен-1-ин-4; 16) изопрен; 8) октадиен-1,7-ин-4; \*17) диизопропил; 9) 2-метилпентен-1-ин-3; 18) гексадиен-1,3.

4. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) п-хлортолуол; ж) о-толуолсульфокислота; б) 1,3,4-трибромбензол; з) о-нитротолуол; в) бензальбромид; и) п-нитроэтилбензол; д) этиловыйэфирбензолсульфокислоты; к) симм-тринитробензол; е) бензолсульфохлорид; л) 1,8-динитронафталин.










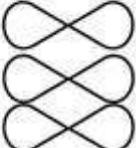


5. Напишите структурные формулы следующих спиртов: 1) 2,3-диметилбутанол-2; 2) 2-метилбутандиол-2,3; 3) бутен-3-ол-2; 4) 2,2,4-триметилпентанол-1. Укажите первичные, вторичные и третичные спирты.



## 2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ



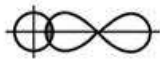
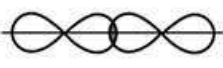
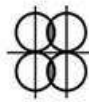
**Гибридизация орбиталей** — это изменение формы и энергии атомных орбиталей при образовании ковалентной связи, приводящее к более эффективному перекрыванию электронных облаков и повышению прочности связей. Гибридизация орбиталей происходит всегда, когда в образовании связей участвуют электроны, принадлежащие к различным типам орбиталей.

### Гибридизация

Тип	<i>s</i>	<i>p</i>	Гибридные орбитали	Форма	Пример
<i>sp</i>	 Одна <i>s</i> -орбиталь	 Одна <i>p</i> -орбиталь	 Две <i>sp</i> -орбитали	 180° Линейная	<chem>C2H2</chem>
<i>sp</i> <sup>2</sup>	 Одна <i>s</i> -орбиталь	 Две <i>p</i> -орбитали	 Три <i>sp</i> <sup>2</sup> -орбитали	 120° Плоская тригональная	<chem>C2H4</chem>
<i>sp</i> <sup>3</sup>	 Одна <i>s</i> -орбиталь	 Три <i>p</i> -орбитали	 Четыре <i>sp</i> <sup>3</sup> -орбитали	 109°28' Тетраэдрическая	<chem>CH4</chem>

В молекулах органических соединений основным типом связи является ковалентная связь, преимущественно- слабополярная.

## Связи в молекулах органических веществ

Типы связей	Примеры
<i>по кратности связи</i>	
одинарные	$\begin{array}{c}   \quad   \\ -C-C- \\   \quad   \end{array}$ длина связи 0,154 нм
двойные	$\begin{array}{c}   \quad   \\ -C=C- \\   \quad   \end{array}$ длина связи 0,134 нм
тройные	$-C \equiv C-$ длина связи 0,120 нм
ароматические	 длина связи 0,140 нм
<i>По способу перекрывания электронных облаков</i>	
σ-связи	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  s-s           </div> <div style="text-align: center;">  s-p           </div> <div style="text-align: center;">  p-p           </div> </div> <p>электронные облака перекрываются на линии, которая соединяет центры атомов</p>
π-связи	 место перекрывания электронных облаков не лежит на линии, которая соединяет центры атомов

### Электронные эффекты в молекулах органических соединений

Замещение атомов водорода в органических молекулах на любой гетероатом (галоген, азот, серу, кислород и т.д.) или группу вызывает перераспределение электронной плотности. Природа этого явления различна. Она зависит от свойств гетероатома (его электроотрицательности) и от типа связей, по которым это влияние распространяется.

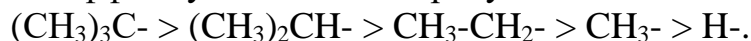
## Индуктивный эффект

Если влияние заместителя передается при участии  $\sigma$ -связей, то происходит постепенное изменение электронного состояния связей. Такая поляризация называется индуктивным эффектом (I), изображается стрелкой в направлении смещения электронной плотности:  $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 \rightarrow \text{Cl}$ .

Индуктивный эффект обусловлен стремлением атома или группы атомов подавать или оттягивать на себя электронную плотность, в связи с чем он может быть положительным или отрицательным. Отрицательный индуктивный эффект (-I) проявляют элементы, более электроотрицательные, чем углерод, т.е. галогены, кислород, азот и другие, а также группы с положительным зарядом на элементе, связанном с углеродом.

В случае сложных заместителей отрицательный индуктивный эффект определяется природой атомов, составляющих заместитель. Кроме этого, индуктивный эффект зависит от характера гибридизации атомов. Так, электроотрицательность атомов углерода зависит от гибридизации электронных орбиталей и изменяется в следующем направлении:  $sp^3 < sp^2 < sp$ .

Положительный индуктивный эффект (+I) проявляют элементы, менее электроотрицательные, чем углерод; группы с полным отрицательным зарядом; алкильные группы. +I-эффект уменьшается в ряду:



Индуктивный эффект заместителя быстро затухает по мере увеличения длины цепи.

## Мезомерный эффект

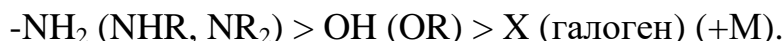
Наличие заместителя со свободной парой электронов или вакантной р-орбиталью, присоединенного к системе, содержащей р-электроны или  $\pi$ -систему, приводит к возможности смешения р-орбиталей заместителя (занятых или вакантных) и перераспределению электронной плотности в соединениях. Такой эффект называется мезомерным. Смещение электронной плотности обычно незначительно и длины связей практически не меняются. О незначительном смещении электронной плотности судят по дипольным моментам, которые даже в случае больших эффектов сопряжения на крайних атомах сопряженной системы невелики.

Мезомерный эффект (M) изображают изогнутой стрелкой, направленной в сторону смещения электронной плотности:



В зависимости от направления смещения электронного облака мезомерный эффект может быть положительным (+M) и отрицательным (-M). Положительный мезомерный эффект (+M) уменьшается при увеличении электроотрицательности атома, несущего неподеленную пару электронов, вследствие снижения тенденции отдавать ее, а также при увеличении объема атома. Положительный мезомерный эффект галогенов изменяется в следующем направлении:  $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$  (+M).

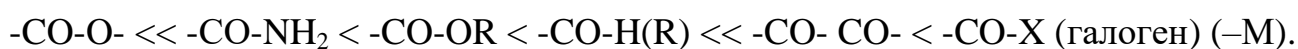
Положительным мезомерным эффектом обладают группировки с неподеленными парами электронов на атоме, присоединенном к сопряженной  $\pi$ -системе:



Положительный мезомерный эффект уменьшается в том случае, если атом связан с группой-акцептором электронов:  $-\text{NH}_2 > -\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ .

Отрицательный мезомерный эффект возрастает с увеличением электроотрицательности атома и достигает максимальных значений, если атом-акцептор несет заряд:  $>\text{C}=\text{O}^+\text{H} \gg >\text{C}=\text{O}$ .

Уменьшение отрицательного мезомерного эффекта наблюдается в случае, если группа - акцептор сопряжена с донорной группой:



Группы атомов	Эффекты
$-\text{CH}_3 > \text{CH}_3-\text{CH}_2- > (\text{CH}_3)_2\text{CH}- \gg \text{CH}_2\text{X}$	+I, +M
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	+I, M = 0
Атом, присоединенный к $\pi$ -системе, имеет неподеленную пару электронов: X- (галоген), -O-, -OH, -OR, -NH <sub>2</sub> , -NHR, -NR <sub>2</sub> , -SH, -SR,	-I, +M
Присоединенный к $\pi$ -системе атом, в свою очередь, связан с более электроотрицательным атомом: -N=O, -NO <sub>2</sub> , -SO <sub>3</sub> H, -COOH, -CO-H, -CO-R, -CO-OR, -CN, -CHX <sub>2</sub> , -CX <sub>3</sub> , C=N=S	-I, -M
Более электроотрицательный углерод: -CH=CH-, -C=CH (этинил), -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - (фенилен) (но легко передают M-эффект в любом направлении)	-I, M = 0
Атом, не имеющий p-орбиталей, но с полным положительным зарядом -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , -NR <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-I, M = 0

### Задания для самоконтроля

1. Дайте определение понятию «индуктивный эффект». Как он изображается графически? Изобразите графически индуктивный эффект заместителей в молекулах хлороформа  $\text{CHCl}_3$  и пара-метилфенола  $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ .

2. Дайте определение понятию «мезомерный эффект». Как он изображается графически? Изобразите графически мезомерный эффект заместителей в молекулах хлористого винила  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$  и фенола  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$ .

3. Укажите вид и знаки электронных эффектов альдегидной группы в молекулах: акролеина (пропен-2-аль) и пропионового альдегидов.

4. Какие заместители называются электронодонорными (ЭД) и электроноакцепторными (ЭА)? Какие заместители (ЭД или ЭА) в молекулах этиламина  $\text{C}_2\text{H}_5-\text{NH}_2$  и анилина?

5. Укажите типы гибридизации всех атомов углерода в молекулах: 2-метилбутана, бутадиена-1,3, толуола, бутена-1.

### 3. АЛКАНЫ

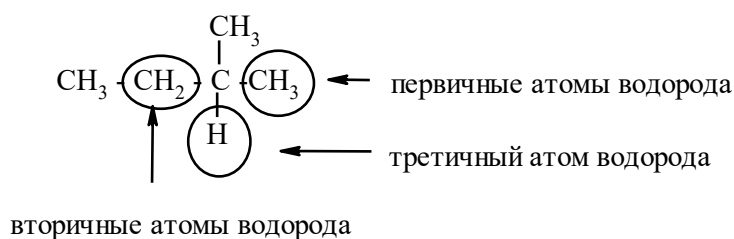
**Гомологи:**  $\text{CH}_4$  (метан);  $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$  (этан);  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$  (пропан);  
 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$  (бутан) и т.д.

Гомологическая разность:  $-\text{CH}_2-$

$sp^3$  -гибридизация:

Валентные углы:  $109^{\circ}28'$

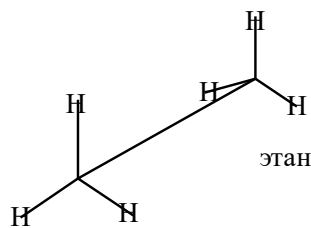
Свободное вращение вокруг  $-\text{C}-\text{C}-$  связей



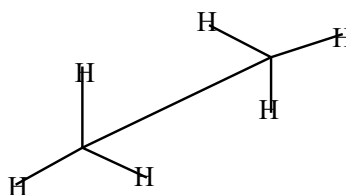
**Типы изомерии:** структурная (изомерия цепи)

Пространственная (конформационная и конфигурационная)

Конформационная (для этана):

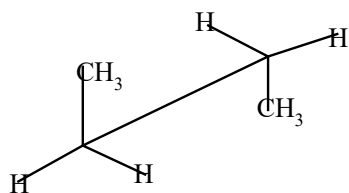


Заслоненная конформация

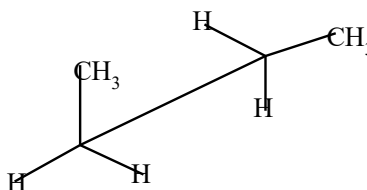


Заторможенная конформация (более устойчивая по причине меньшего торсионного напряжения )

### Конформационные изомеры бутана:



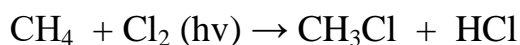
анти



гош (менее устойчивая из-за вандервальсовского напряжения между атомами водорода метильных групп)

### Химические свойства:

#### 1. Галогенирование:



Механизм:

- $\text{Cl}_2(h\nu) \rightarrow 2\text{Cl}\bullet$
- $\text{Cl}\bullet + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}_3\text{C}\bullet$
- $\text{H}_3\text{C}\bullet + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}\bullet$

Обрыв цепи:

- $\text{H}_3\text{C}\bullet + \text{H}_3\text{C}\bullet \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3$
- $\text{H}_3\text{C}\bullet + \text{Cl}\bullet \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}$
- $\text{Cl}\bullet + \text{Cl}\bullet \rightarrow \text{Cl}_2$



статистически (3:1)      75%      25%

практически      45%      55%



первичные:  $6 \times 1 = 6$       50%R + 50%S

вторичные:  $4 \times 82 = 328$       Итого:  $6 + 328 = 334$

выход 2-бромбутана  $328/334 = 0.98$  или 98%



#### 2. Сульфохлорирование:

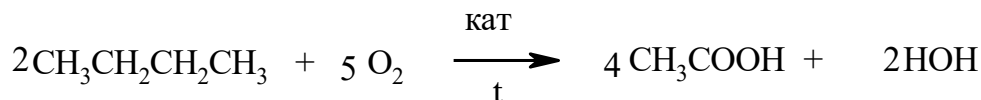
+ NaOH



### 3. Окисление:

полное (горение):  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

неполное:



механизм:  $\text{RH} \rightarrow \text{R}\cdot + [\text{H}]$

$\text{R}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}\cdot$

$\text{ROO}\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{ROOH} \rightarrow \text{продукты}$

**Разрушение озонового слоя:**  $\text{CCl}_2\text{F}_2(\text{h}\nu) \rightarrow \text{FCl}\cdot + \text{Cl}\cdot$

$\text{Cl}\cdot + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$

$\text{ClO} + \text{O}\cdot \rightarrow \text{Cl}\cdot + \text{O}_2$  и т.д.

#### *Задания для самоконтроля*

1. Напишите структурные формулы всех возможных изомеров бутана, пентана, гексана. Назовите их по номенклатуре ИЮПАК.
2. Изобразите структурные формулы следующих соединений: а) 6-изопропил-2,3-диметилдекана; б) 4-трет-бутил-3-метилоктана; в) девяти алканов, которые имеют молекулярную формулу  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ .
3. Установите наличие или отсутствие хиральных атомов в молекулах: а) 2-хлорпентан; б) 3-хлорпентан; в) 1-хлор-2-метилбутан; г) 2-хлор-2-метилбутан.
4. Получите реакцией декарбоксилирования (сплавление соли соответствующей карбоновой кислоты со щелочью): а) пропан; б) 2-метилбутан; в) 2,3-диметилбутан.
5. Какие углеводороды образуются при электролизе водных растворов калиевых солей уксусной, пропионовой и масляной кислот? Напишите уравнения реакций.
6. Какие углеводороды образуются при полном восстановлении: а) н-бутилового спирта  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ; б) ацетона  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ; в) изовалериановой кислоты  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$ ; г) этилацетата  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ?
7. Получите реакцией Вюрца: а) пропан; б) 2,3-диметилпентан; в) 2-метилбутан; г) 2,5-диметилгексан. Предложите механизм.

8. Напишите уравнение реакции хлорирования 2-метилпентана, протекающей на свету. Приведите радикальный цепной механизм этой реакции.

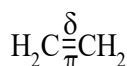
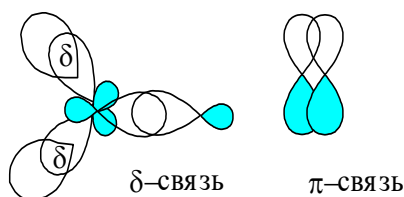
9. Напишите уравнение реакции сульфохлорирования: а) пропана; б) бутана; в) 2-метилбутана; г) гексана; д) 3-этилпентана. Приведите радикальный цепной механизм этой реакции, укажите условия протекания этой реакции и назовите образующийся продукт.

10. Напишите уравнение реакции нитрования по М. И. Коновалову следующих углеводородов: а) изобутана; б) изопентана; в) неопентана. Укажите условия проведения нитрования и назовите полученные вещества. Будут ли образовываться изомеры?

#### 4. АЛКЕНЫ

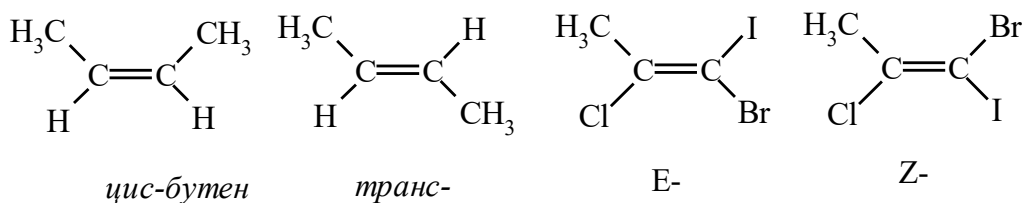
Гомологи:  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  (этен);  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$  (пропен);  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (бутен-1) и т.д.

$sp^2$ -гибридизация:



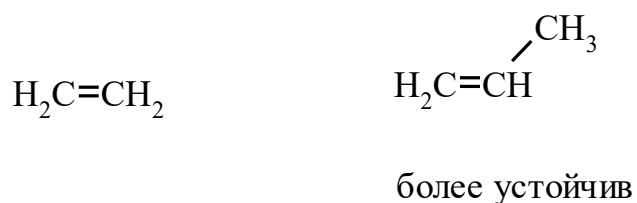
- |  |
|--|
| <p>а) валентные углы <math>120^\circ</math></p> <p>б) плоская структура</p> <p>в) отсутствие свободного вращения-π-диастереомеры</p> |
|--|

Номенклатура: суффикс **-ан** соответствующего алкана заменяют на суффикс **-ен**



Термодинамическая устойчивость: увеличивается по мере увеличения количества алкильных групп в молекуле этена.





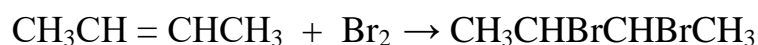
- Химические свойства:**
- А. Реакции присоединения
  - Б. Реакции окисления
  - В. Реакции  $\alpha$ -водорода
  - Г. Реакции полимеризации

**А. Реакции присоединения:**

1. Гидрирование (присоединение водорода):

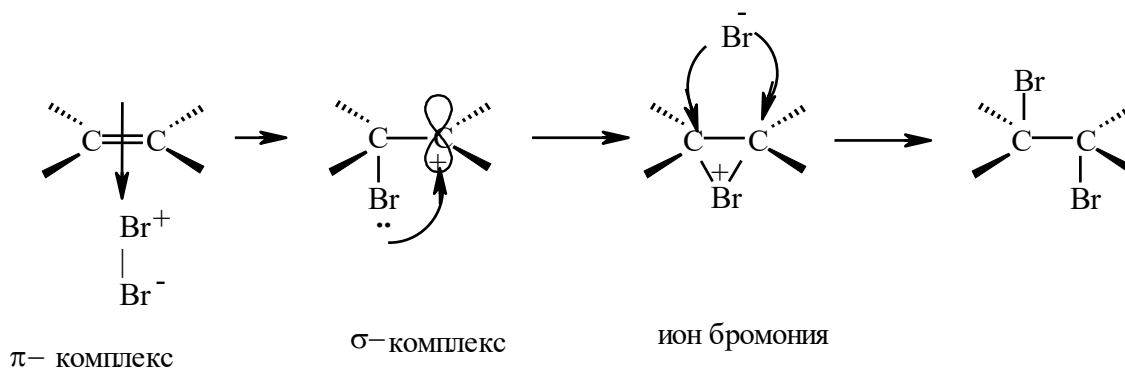


2. Присоединение галогенов (электрофильное):



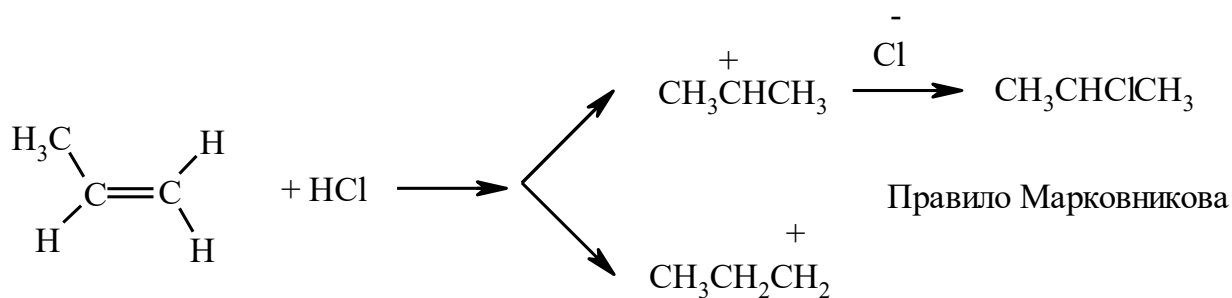
2,3-дибромбутан

Механизм:



3. Присоединение галогеноводородов:

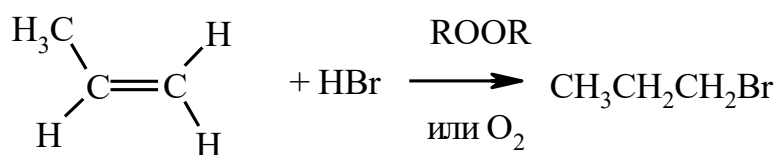




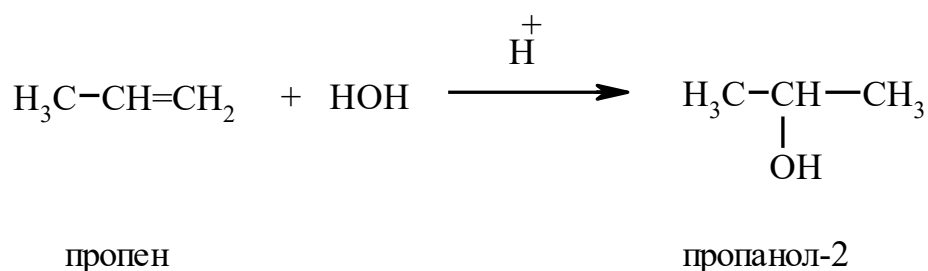
### Современное объяснение правила Марковникова:

При присоединении к двойным связям несимметричных алкенов электрофил преимущественно атакуется первичным углеродным атомом, затем вторичным и, наконец, третичным атомом углерода с образованием наиболее устойчивого карбкатиона. (Исключения:  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$  и т.п.)

#### 4. Присоединение против правила Марковникова:

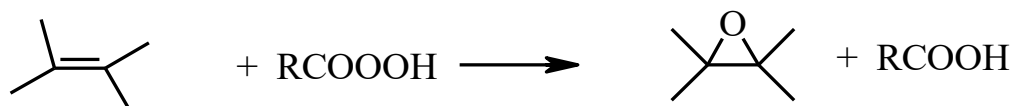


#### 5. Гидратация (присоединение воды):

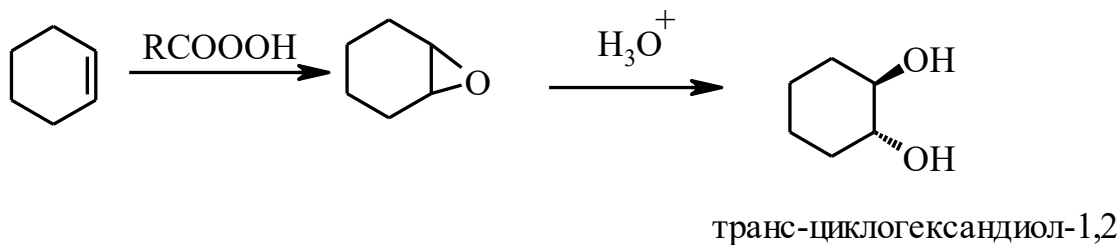
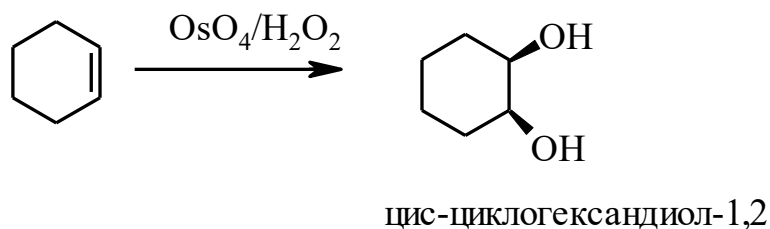
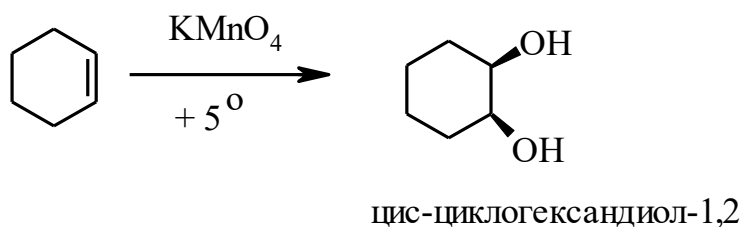
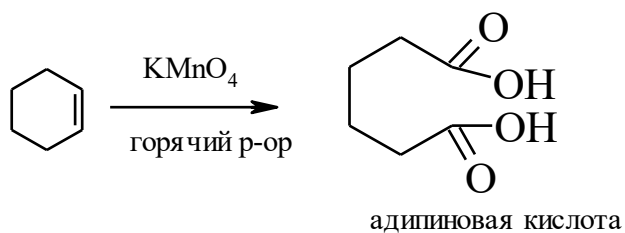


### Б. Реакции окисления:

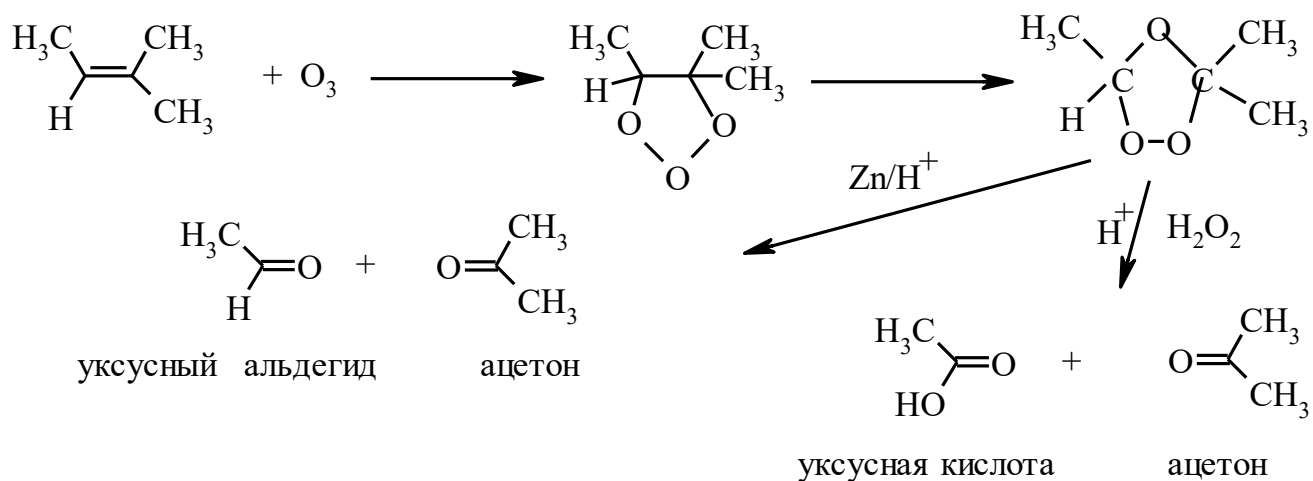
#### 1. Эпоксидирование (реакция Прилежаева):



## 2. Гидроксилирование:

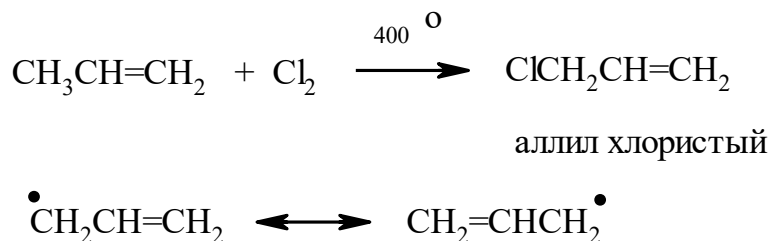


## 3. Озонирование:

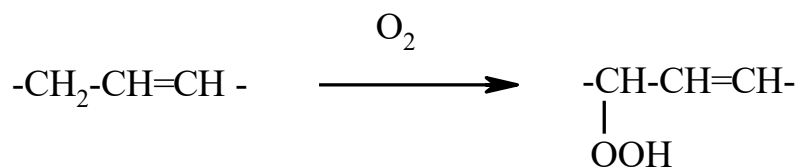


## В. Реакции $\alpha$ -водородного атома:

### 1. Галогенирование:



### 2. Окисление:



### *Задания для самоконтроля*

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: 1) 3-метилпентен-1; 2) 3,4,4 триметилпентен-2; 3) 4-метилпентен-1; 4) 2,6-диметилгептен-3; 5) 2,4-диметилпентен-1; 6) 2,2,5-триметилгексен-1; 7) 3-этилпентен-2; 8) 3,3-диметилнонен-1; 9) 2,3-диметилгексен; 10) 2,2,3,4-тетраметилпентен-3; 11) 3-метилпентен-1; 12) 3,4,4 триметилпентен-2; 13) 4-метилпентен-1; 14) 2,6-диметилгептен-3; 15) 2,4-диметилпентен-1; 16) 2,2,5-триметилгексен-1; 17) 3-этилпентен-2; 18) 3,3-диметилнонен-1; 19) 2,3-диметилгексен; 20) 2,2,3,4-тетраметилпентен-3;

2. Напишите структурные формулы и назовите изомеры следующих непредельных углеводородов: а)  $\text{C}_4\text{H}_8$ ; б)  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ ; в)  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ . Сколько изомеров углеводорода  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  имеют третичные атомы углерода?

3. Получите 2,4-диметилпентен-2 дегидратацией двух соответствующих спиртов. Напишите уравнения реакций

4. При нагревании 3-бром-2-метилпентана со спиртовой щелочью получается непредельный углеводород. Напишите уравнение реакции и назовите полученный углеводород.

5. Три различных алкена дают 2-метилбутан при гидрировании в присутствии Ni в этаноле. Напишите структурные формулы алкенов.

6. Напишите уравнение реакции бромоводорода с: а) 2-этил-2-бутеном; б) 3-метил-2-гексеном; в) 2-метил-3-пентеном; г) 3-этил-4-гексеном. Сформулируйте правило Марковникова.
7. Напишите уравнение реакции взаимодействия следующих алкенов с водой: а) 2-метилпропен; б) 2,3-диметилбутен-2; в) 2-метил-3-бутен. Предложите механизм.
8. Напишите уравнение реакции окисления водным раствором перманганата калия (KMnO<sub>4</sub>): а) 2-метил-2-бутена; б) 3-этил-2-пентена; в) 3,5-диметил-3-гексена; г) 2,4-диметил-2-пентена; д) 2-метил-2-пентена.
9. Напишите уравнения реакции озонлиза: а) 2-метил-2-бутена; б) 3,4-диметил-3-гептена; в) 3,5-диметил-3-гексена; г) 2-метил-2-пентена; д) 2,4-диметил-2-пентена.
10. Какие реагенты надо использовать, чтобы синтезировать 2,2-диметилгексен-3 из следующих веществ: а) 3,4-дихлор-3,4-диметилгексан; б) 3-бром-3,4-диметилгексан; в) CH<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH(OH)CH(CH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>? Напишите уравнения реакций.
11. Реакция 3,3-диметил-1-бутена с HI дает соединения – А и Б (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>I) – в соотношении 9:1. Соединение А при нагревании с KOH в спирте превращается в единственный алкен В, а соединение Б в тех же условиях – в смесь алкенов Г и Д. Напишите формулы соединений А-Д и схемы указанных превращений.

## 5. АЛКАДИЕНЫ

Изолированные двойные связи

Кумулированные двойные связи

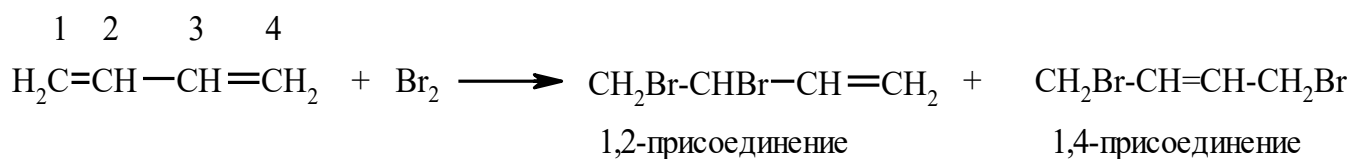
Сопряженные двойные связи

**Химические свойства:** А. Реакции присоединения

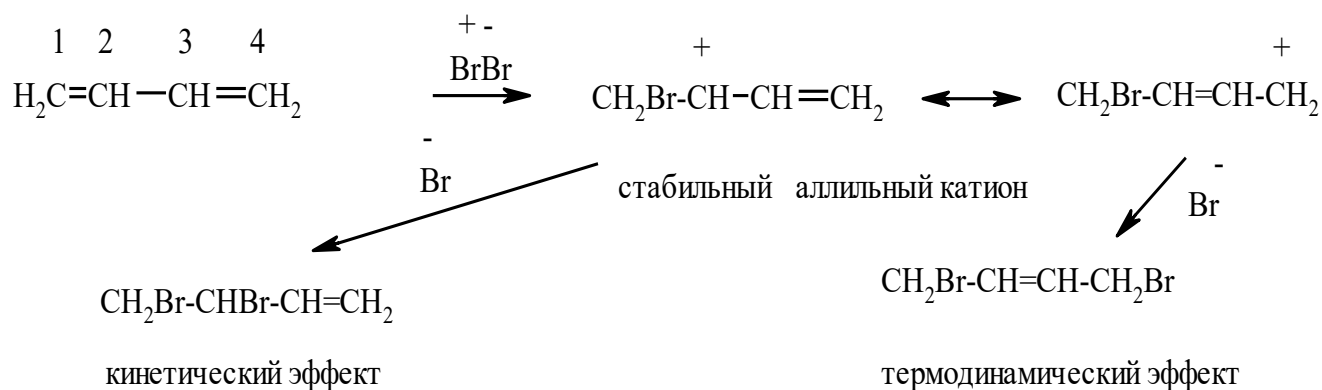
Б. Реакции полимеризации

**А. Реакции присоединения:**

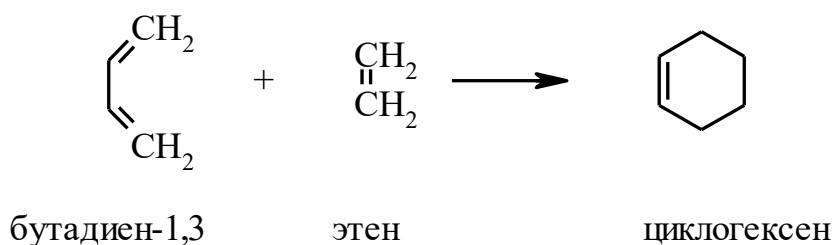
1. Галогенирование



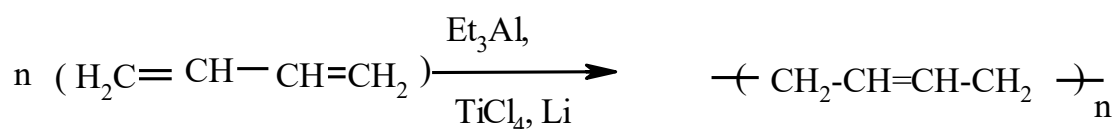
Механизм:



## 2. Реакция Дильса-Альдера:



## Б. Реакции полимеризации:



Стереорегулярные полимеры

### Задания для самоконтроля

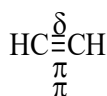
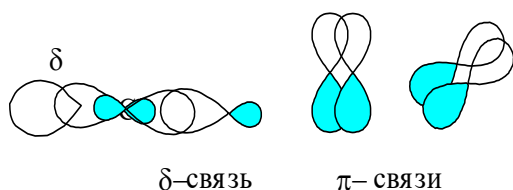
1. Напишите структурные формулы всех изомеров углеводорода  $\text{C}_5\text{H}_8$  с открытой цепью углеродных атомов и назовите их.
2. Напишите структурные формулы всех диеновых углеводородов, образующих при гидрировании 2-метилпентан, и назовите их. Укажите, к какому типу диеновых углеводородов относится каждый изомер.
3. Напишите структурные формулы нижеследующих соединений: а) цис-пентадиена-1,3; д) транс-транс-гептадиена-2,4; б) цис-транс-гексадиена-2,4; е) транс-цис-гептадиена-2,4; в) цис-цис-гексадиена-2,4; ж) цис-цис-гептадиена-2,4. г) цис-транс-гептадиена-2,4.

4. При действии спиртовой щелочи на 3-бром-2-метилбутен-2 получается диеновый углеводород. Какие углеводороды получатся в этих условиях, если использовать: а) 1,5-дибромгексан; г) 4-хлор-2-бром-2-метилпентан; б) 2,4-дибром-2-метилбутан; д) иодистый аллил; в) 1,4-дибромциклогексан. Напишите уравнения реакций.
5. Какое соединение образуется, если к циклогексену присоединить бром и затем обработать спиртовым раствором щелочи. Напишите уравнения реакций.
6. Напишите схему реакции диенового синтеза с дивинилом, используя в качестве диенофила: а) этиловый эфир акриловой кислоты  $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ ; б) кротоновый альдегид  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ .
7. Напишите уравнения реакций бутадиена-1,3 со следующими веществами (в молярных соотношениях 1:1): а) водород (катализатор); б) бром; в) бромистый водород.
8. Напишите схему образования озонида 2,6-диметилоктатриена-2,5,7 и его расщепления при нагревании с водой.
9. При окислении углеводорода  $\text{C}_8\text{H}_{14}$  образуется ацетон и щавелевая кислота  $\text{HOOC}-\text{COOH}$ . Напишите структурную формулу этого углеводорода и схему реакции.
10. Каково строение диенового углеводорода  $\text{C}_5\text{H}_8$ , при озонлизе которого образуется малоновый диальдегид  $\text{OHC}-\text{CH}_2-\text{CHO}$  и формальдегид? Напишите схему реакции.

## 6. АЛКИНЫ

Гомологи:  $\text{CH} \equiv \text{CH}$  (этин);  $\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CH}$  (пропин);  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CH}$  (бутин-1) и т.д.

sp-гибридизация:



а) валентные углы  $180^\circ$

б) цилиндрическая структура

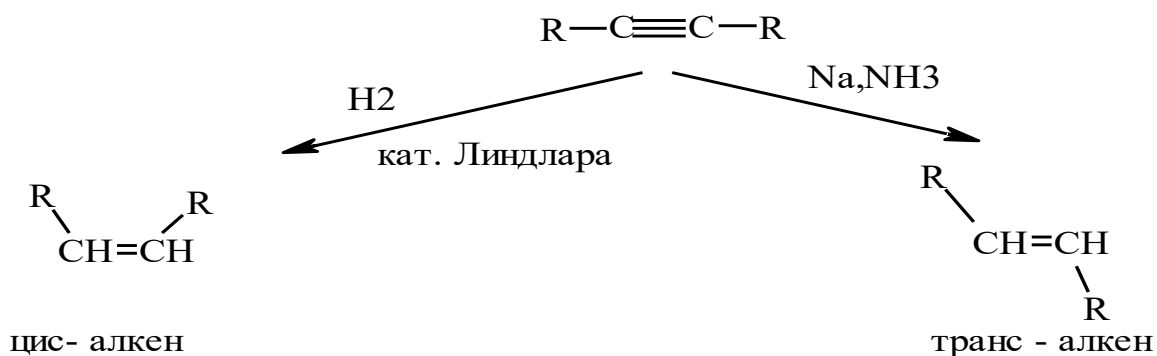
Номенклатура: суффикс **-ан**

соответствующего алкана заменяют на суффикс **-ин**

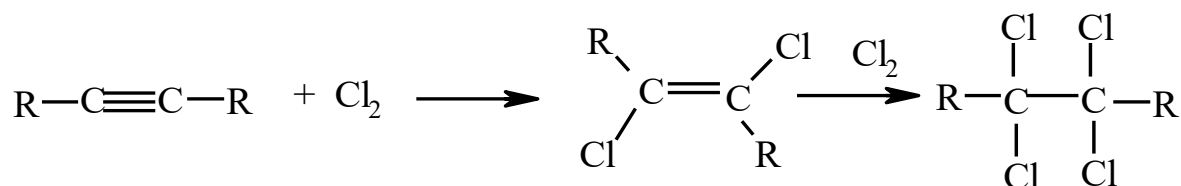
- Химические свойства:**
- А. Реакции присоединения
  - Б. СН - кислотность
  - В. Реакции полимеризации

**А. Реакции присоединения:**

**1. Гидрирование (присоединение водорода):**



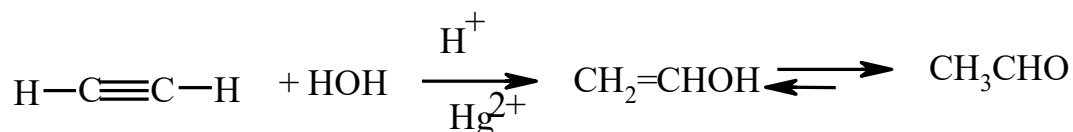
**2. Присоединение галогенов (электрофильное):**



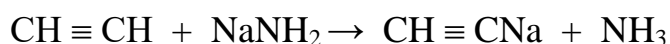
**3. Присоединение галогеноводородов:**



**4. Гидратация (присоединение воды):**

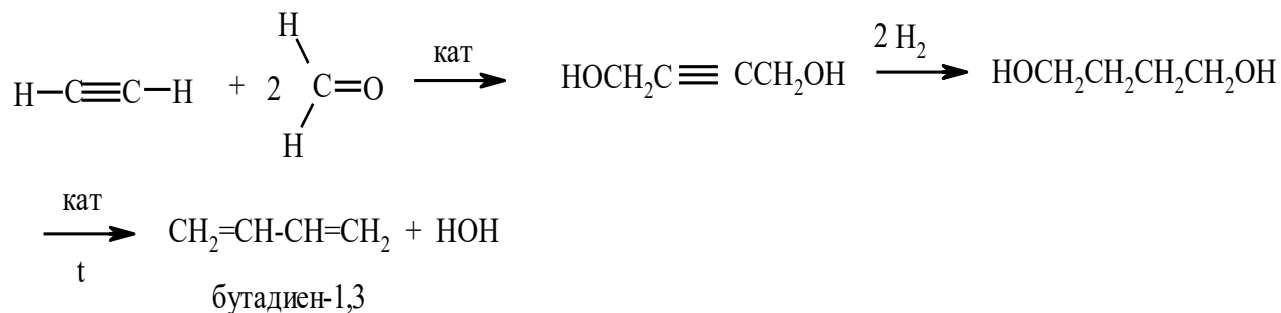
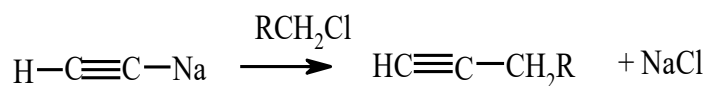


**Б. СН - кислотность ацетилена:**

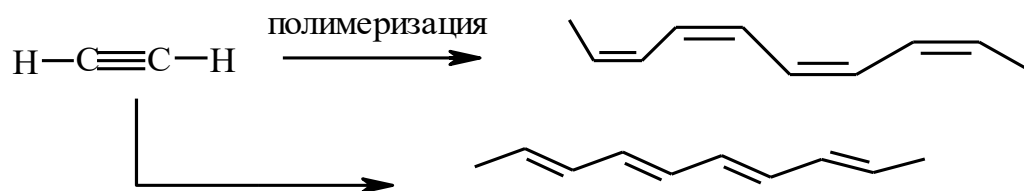




## Использование в органическом синтезе



## В. Полимеризация ацетилена:



## Задания для самоконтроля

1. Напишите структурные формулы изомерных ацетиленовых углеводородов состава  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , главная цепь которых состоит из пяти углеродных атомов, и назовите их.
2. Напишите структурные формулы всех ацетиленовых углеводородов, образующих при гидрировании 2-метилпентан. Назовите их по систематической номенклатуре.
3. Напишите уравнения реакций между избытком спиртового раствора щелочи и следующими соединениями: а) 1,1-дибромбутаном; б) 2,2-дихлорпентаном; в) 3,3-дихлорпентаном; г) 2,2-дибром-3,3-диметилбутаном; д) 1,1-дибром-3-метилбутаном; Назовите образующиеся углеводороды.
4. Какие дигалогенпроизводные надо взять, чтобы при отщеплении двух молекул галогеноводорода получить следующие углеводороды: а) диметилацетилен; б) метилизопропилацетилен; в) ди-трет-бутилацетилен?
5. Напишите, с помощью каких реактивов и в каких условиях можно получить: а) этилацетилен из н-бутилового спирта; в) бутин-2 из бутина-1; г) пентин-1 из пентанола-1; д) 4-метилпентин-1 из 1-бром-4-метилпентана; е) трет-бутилацетилен из 3,3-диметилбутанола-1; ж) метилэтилацетилен из пентена-2.

6. Как из ацетилена при помощи неорганических реагентов получить н-бутан?
7. Напишите структурные формулы ацетиленовых углеводородов, образующих при взаимодействии с бромистым водородом следующие соединения: а) 2,2-дибром-3-метилбутан; б) 2-бромгексен-1. Напишите уравнения реакций.
8. Напишите уравнения реакций: а) диметилацетилен + HBr; б) изопропилацетилен + 2HCl; в) пентин-1 + Br<sub>2</sub>; г) пентин-1 + 2Br<sub>2</sub>.
9. При помощи каких химических реакций можно отличить этилацетилен от диметилацетилена и как их разделить? Приведите уравнения реакций.
10. С помощью каких реакций можно отличить: а) этан и ацетилен; б) этилен и ацетилен; в) этилацетилен, диметилацетилен и пропилен; г) пентан, пентен-2 и пентин-1? Приведите уравнения реакций.
11. Как разделить смесь этана, этилена и ацетилена? Приведите уравнения реакций.
12. Как разделить смесь н-гексана и н-бутилацетилена? Приведите уравнения реакций.

## 7. ЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (ЦИКЛОАЛКАНЫ)

Классификация: а) малые циклы: C<sub>3</sub> - C<sub>4</sub>

б) нормальные: C<sub>5</sub> - C<sub>7</sub>

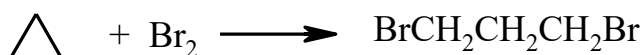
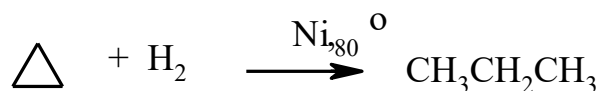
в) средние: C<sub>8</sub> - C<sub>11</sub>

г) макроциклы: более C<sub>12</sub>

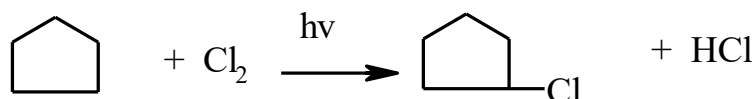
Номенклатура: Моноциклические: приставка **цикло-**, например, циклопропан и т.д.

**Химические свойства:**

1. **Малые циклы - присоединение:** например, циклопропан:



2. **Нормальные циклы - замещение:** например, циклопентан:



*Задания для самоконтроля*

1. Среди предложенных формул соединений выберите те, которые относятся к классу циклоалканов: а)  $C_3H_6$ ; б)  $C_4H_{10}$ ; в)  $C_3H_4$ ; г)  $C_4H_8$ ; д)  $C_4H_6$ ; е)  $C_5H_{10}$ ; ж)  $C_5H_8$ ; з)  $C_5H_{12}$ ; и)  $C_7H_{12}$ ; к)  $C_7H_{14}$ ; л)  $C_7H_{16}$ . Изобразите структурные формулы этих циклоалканов и назовите их.

2. Какие из циклопарафинов а)  $C_3H_6$ ; б)  $C_4H_8$ ; в)  $C_5H_{10}$  имеют изомеры циклического строения? Изобразите и назовите их.

2. Составьте уравнение при помощи, которых можно получить:

а) бутан из циклобутана;

б) оксид углерода (IV) из циклобутана;

в) бензол из гексана;

г) циклогексан из бензола;

д) 1,3 – дибромпропан из циклопропана.

3. Напишите реакции циклопропана со следующими реагентами: А)  $H_2/Ni$ ; Б)  $HBr$ ; В)  $Cl_2/свет$ ; Г)  $Br_2/свет$ .

4. Синтезируйте циклогексан из пропана. Напишите схемы реакций и укажите условия превращений.

5. Напишите уравнения реакций циклизации следующих дигалогеналканов под действием металлического магния: а) 1,3-дибромпропан; б) 1,4-дибромпентан; в) 2,4-дибромпентан.

6. Какие дигалогеналканы следует взять для внутримолекулярной реакции Вюрца, чтобы получить следующие циклоалканы: а) пропил- циклопропан; б) 1,1-диметилциклобутан; в) 1,2-диэтилциклопропан. Напишите уравнения реакций и назовите исходные дигалогеналканы.

7. Поясните, в чем состоит общность и различие алканов и циклоалканов. Поясните, почему циклоалканы являются изомерами алкенов; ответ обоснуйте.

8. Изобразите конформационные изомеры циклогексана. Опишите их особенности.

9. С помощью каких реакций можно получить толуол из циклогексана? Напишите их, назовите промежуточные вещества.

10. Изобразите строение и укажите валентные углы в молекуле циклопропана? Охарактеризуйте устойчивость этого соединения. Что такое «банановые» связи?

## 8. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

$sp^2$ -гибридизация:

- а) валентные углы  $120^\circ$   
 б) плоская структура  
 в) длины всех С - С связей одинаковы

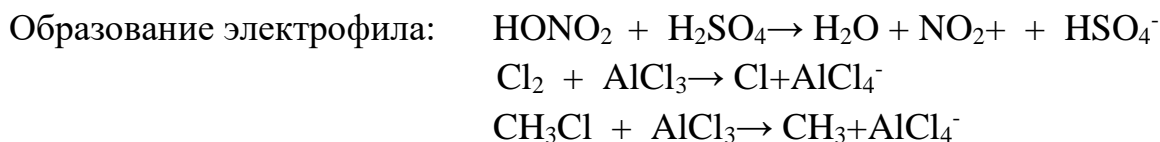
Ароматичность: а) соединение должно содержать  $(4n+2)$  -электронов (правило Хюккеля);  
 б) кольцевые токи в спектрах ЯМР;  
 в) циклическая сопряженная плоская система;  
 г) способность к реакциям замещения.

**Химические свойства:** А. Реакции замещения  
 Б. Реакции боковых цепей  
 В. Особые свойства

### А. Реакции электрофильного замещения:

- 1) Галогенирование
- 2) Нитрование
- 3) Сульфирование
- 4) Алкилирование
- 5) Ацилирование

Механизм электрофильного замещения:



### *Теория реакционной способности*

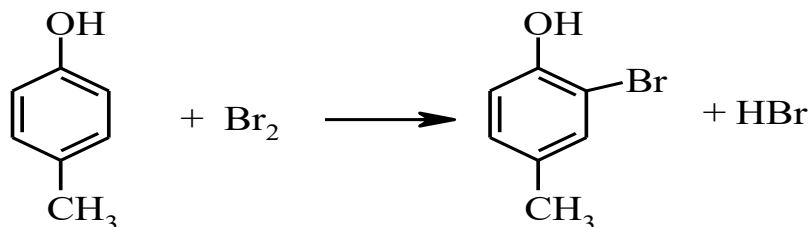
Заместители в бензольном ядре:

ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫЕ: (активаторы)	ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫЕ (дезактиваторы)
-CH <sub>3</sub> ; - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> и т.д.	- NO <sub>2</sub>
-OCH <sub>3</sub>	- SO <sub>3</sub> H
-OH; -OR	- CHO
-NH <sub>2</sub> ; -NHR; - NR <sub>2</sub>	- COOH
	- Галогены
Стабилизируют комплекс	Дестабилизируют комплекс
Увеличивают скорость реакции	Уменьшают скорость реакции

## Теория ориентации

Ориентация в случае двух заместителей:

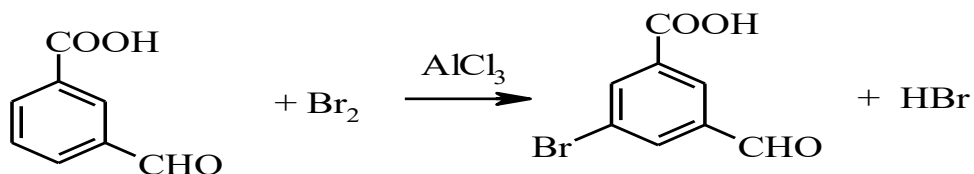
а) два электронодонорных заместителя разной силы, находящихся в пара-положении:



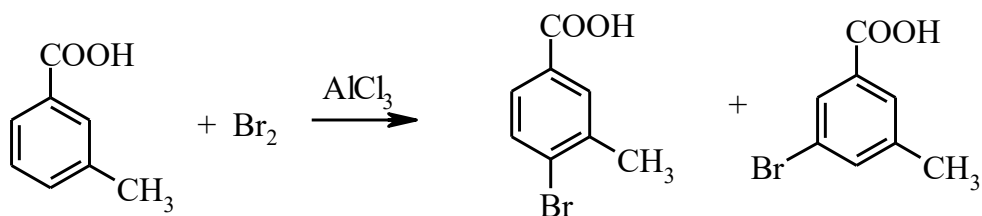
(Ориентация определяется сильным заместителем)

Сильные электронодонорные заместители: -OH; -OCH<sub>3</sub>; -NH<sub>2</sub>; -NHR и т.д.:

б) два заместителя, находящихся не в пара-положении:

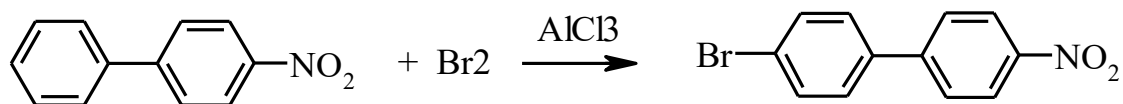
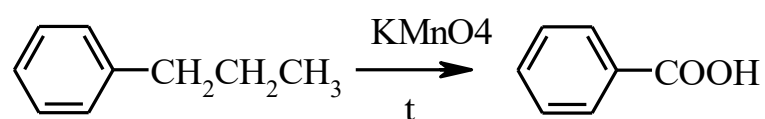


согласованная ориентация

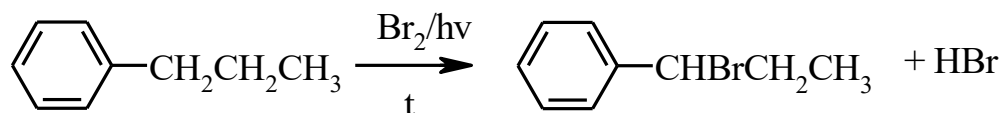
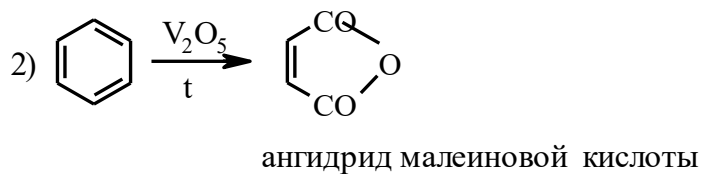
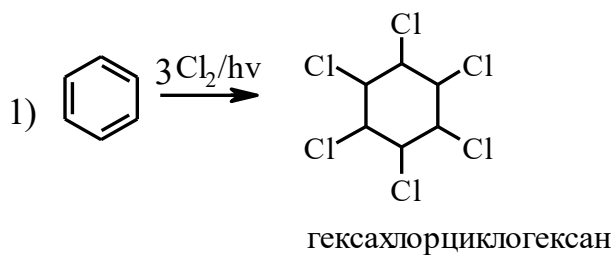


несогласованная ориентация

В)

**Б. Реакции боковых цепей:****1. Окисление:**

ОЗОНОЛИЗ:

**2. Галогенирование:****В. Особые реакции:**

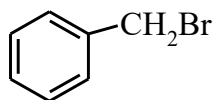
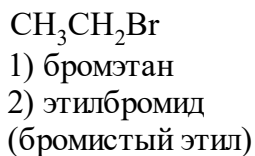
*Задания для самоконтроля*

1. Напишите структурные формулы изомерных углеводородов бензольного ряда, имеющих элементный состав: а)  $C_8H_{10}$ , б)  $C_9H_{12}$ . Назовите их.
2. Напишите структурные формулы всех изомеров метилэтилбензола. Назовите их.
3. Какие углеводороды могут образоваться при дегидрировании (ароматизации) следующих соединений: а) циклогексан; в) н-гептан; б) 1-циклогексилциклогексен-1; г) н-октан.
4. Какие углеводороды образуются при действии металлического натрия на смесь следующих веществ: а) иодбензол и бромистый изоамил; б) хлористый бензил и иодистый пропил; в) бромбензол и бромистый бензил? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
5. С помощью реакции Вюрца—Фиттига получите следующие углеводороды: а) п-этилтолуол; в) кумол; б) изобутилбензол; г) 1,3-диэтилбензол.
6. При высокой температуре над катализаторами ацетилен образует бензол. Напишите схему реакции. Какое вещество в этих условиях получится из метилацетилена?
7. Синтезируйте этилбензол, исходя из ацетилена и неорганических реагентов. Напишите все схемы реакций.
8. Какое строение может иметь ароматический углеводород  $C_{10}H_{14}$ , если при его окислении получается кислота: а)  $C_6H_5COOH$ ; б) м- $C_6H_4(COOH)_2$ . Напишите возможные структуры.
9. Углеводород с элементным составом  $C_9H_{12}$  может быть окислен до бензолтрикарбоновой кислоты. При бромировании в присутствии  $FeCl_3$  он дает только одно монобромпроизводное. Какова структура углеводорода?
10. Сравните отношение бензола, циклогексана, циклогексена и циклогексадиена к действию брома и окислителей.
11. Получите из бензола: а) о-, м- и п-хлорнитробензолы; б) м-бромбензойную кислоту; в) 3,4-дихлорбензойную кислоту. Приведите уравнения реакций.

## 9. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Строение и номенклатура:

Первичные:

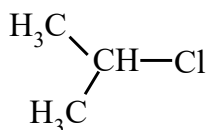


бензилбромид

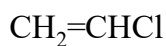


аллилхлорид

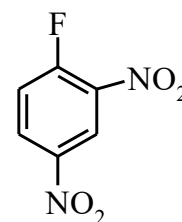
Вторичный:



- 1) 2-хлорпропан  
2) хлористый изопропил

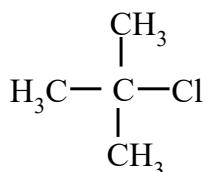


винилхлорид

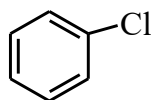


2,4-динитрофторбензол

Третичный:



- 1) 2-метил-2-хлорпропан  
2) хлористый трет.бутил



хлорбензол

**Химические свойства:**

- А. Реакции нуклеофильного замещения  
Б. Реакции элиминирования  
В. Реакции образования металлоорганических соединений

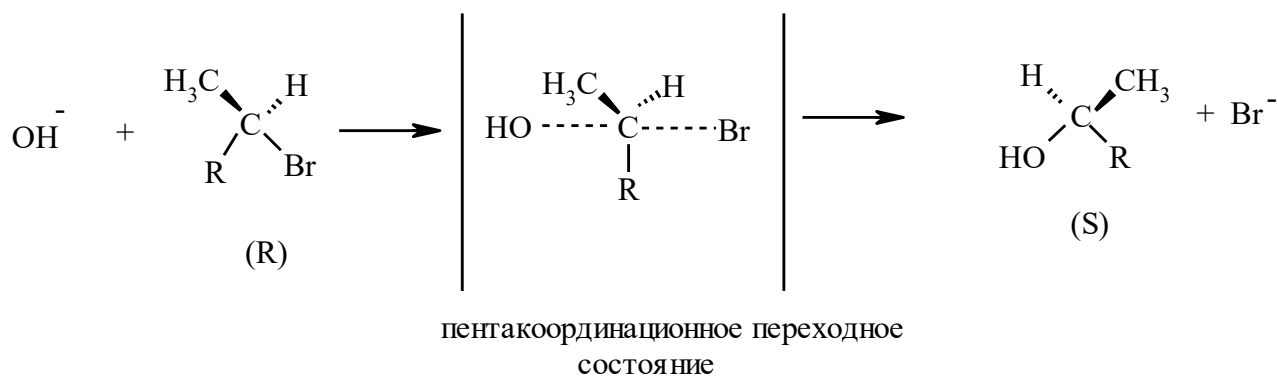
**А. Реакции нуклеофильного замещения у  $sp^3$ -гибризованного атома углерода:**





**Механизм S<sub>N</sub>2:**

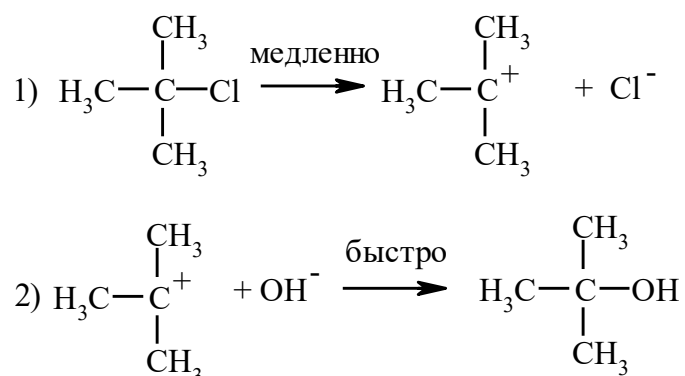
- 1) атака нуклеофилом с тыла;
- 2) одностадийный процесс (пентакоординационное переходное состояние);
- 3) вальденовское обращение конфигурации;



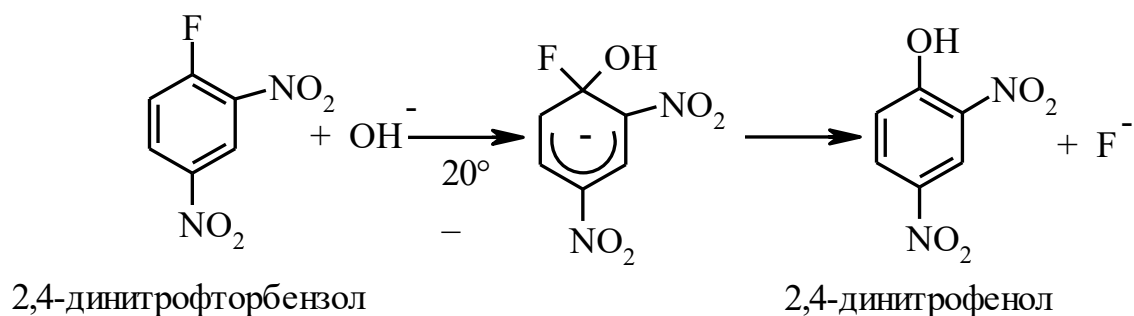
Особые условия: отсутствие стерических препятствий в переходном состоянии!

**Механизм S<sub>N</sub>1:**

- 1) двухстадийный процесс;
- 2) рацемизация в процессе реакции



Особые условия: образование стабильного карбокатиона.

**Механизм присоединения-замещения:**

Влияние различных факторов на скорость реакций  $S_N2$  и  $S_N1$ :

- а) структура субстрата (первичные реагируют по  $S_N2$ ; вторичные-  $S_N1$ )
- б) растворитель (протонные способствуют  $S_N1$ ; апротонные-  $S_N2$ )
- в) концентрация и реакционная способность нуклеофила; только для  $S_N2$ :
  - $CH_3O^-$  сильнее чем  $CH_3OH$ ;  $OH^-$  сильнее чем  $HOH$
  - в протонных  $F < Cl < Br < I$ ; в апротонных  $F > Cl > Br > I$
- г) уходящая группа (чем слабее анион, тем лучше уходящая группа)

## Б. Реакции элиминирования: E1 и E2

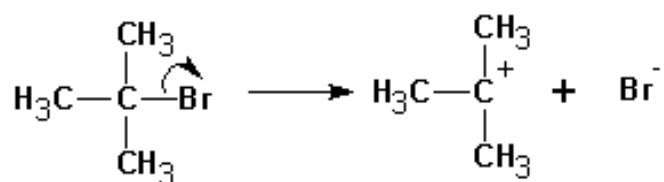
В процессе элиминирования (дегидрогалогенирования) от молекулы галогеноводорода отщепляется  $HHal$  и образуется алкен.

Реакции элиминирования являются конкурентно протекающими с реакциями нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода  $S_N1$  и  $S_N2$ . Направление реакции в сторону E1 или E2 зависит от ряда факторов:

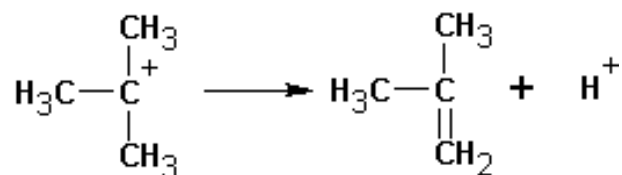
- структура субстрата;
- структура атакующего нуклеофила;
- основность атакующей частицы;
- природа растворителя.

### Мономолекулярное элиминирование E1:

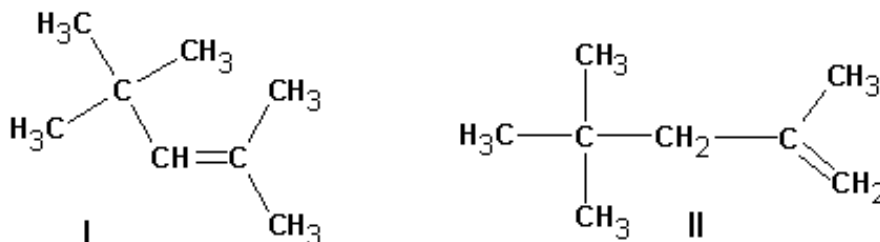
Схема реакции совпадает со схемой мономолекулярного замещения до момента образования карбониевого катиона, т.е. отсоединения уходящей группы:



Далее протекает либо реакция замещения, либо (в зависимости от среды и атакующей частицы) отщепление протона и образование продукта элиминирования:

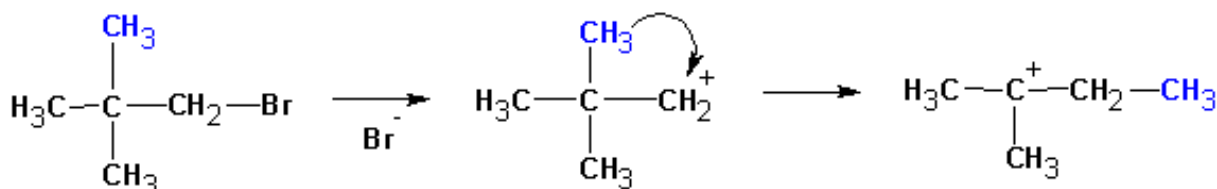


Если существует возможность образования нескольких алкенов, то преимущественно образуются наиболее замещенные алкены. Однако, такая ситуация наблюдается тогда, когда максимальнозамещенный алкен не имеет пространственных затруднений, как у ниже приведенного (I):



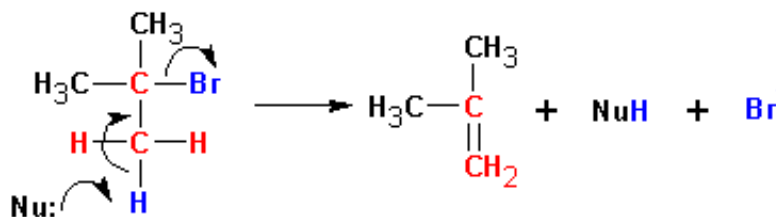
В этом случае предпочтительно образование алкена (II).

Особенностями реакций  $S_N1$  и  $E1$  является тенденция к перегруппировке образовавшегося карбокатиона:



### Бимолекулярное элиминирование E2:

Механизм реакции общих этапов с реакцией  $S_N2$  не имеет. Обычно протекает транс-элиминирование по схеме:



Механизм элиминирования ( $E1$  или  $E2$ ) определяется теми же факторами, что и соответствующие процессы нуклеофильного замещения ( $S_N1$  и  $S_N2$ ).

### Конкуренция реакций нуклеофильного замещения и элиминирования

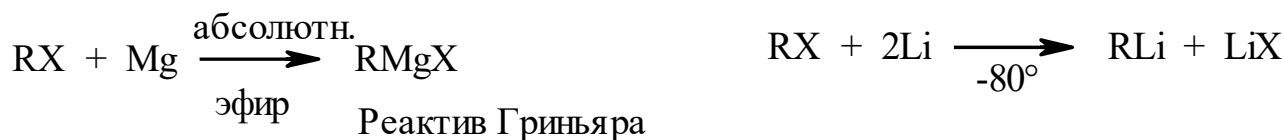
Процессы элиминирования и нуклеофильного замещения всегда протекают параллельно, так как все нуклеофилы одновременно являются и основаниями:

Факторы, способствующие протеканию элиминирования:

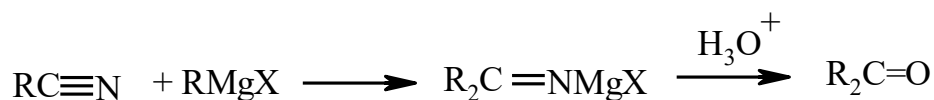
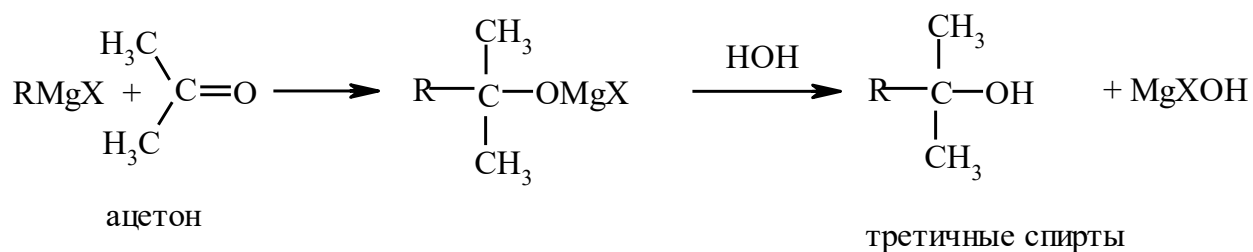
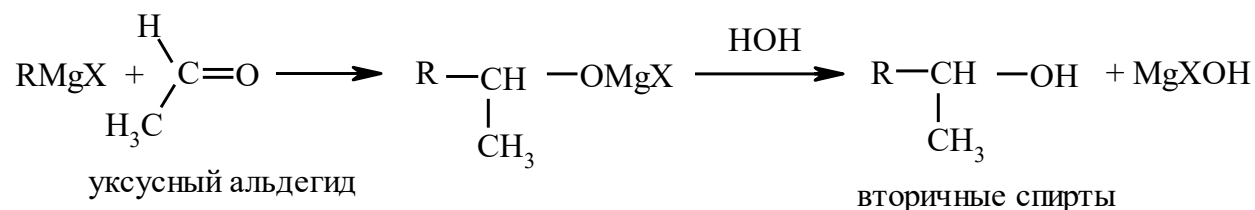
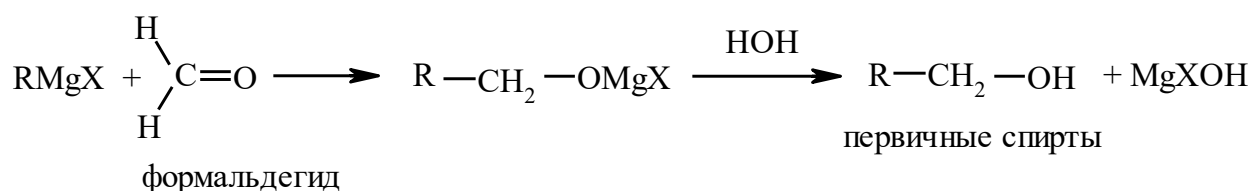
- 1) Высокая основность и большой объем реагента.
- 2) Малополярные растворители.
- 3) Высокая температура.
- 4) Протеканию элиминирования способствует большой объем углеводородного радикала субстрата, что затрудняет атаку реагента по атому углерода. Склонность галогенпроизводных к реакциям элиминирования возрастает в ряду:

первичные < вторичные < третичные

### В. Реакции образования металлоганических соединений:



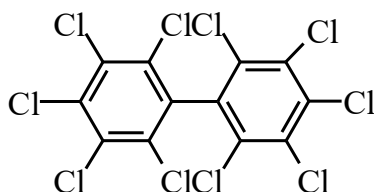
Использование в органическом синтезе:



## Галогенпроизводные в народном хозяйстве:

Простейшие производные алканов (хлорметан, хлорэтан, хлороформ и др.) проявляют наркотическое действие. Введение галогена в боковую цепь ( $\alpha$ -положение) ароматических углеводородов приводит к появлению слезоточивых свойств. Полигалогенпроизводные циклоалканов и ароматических углеводородов применяются в качестве инсектицидов.

Использование 4,4'-дихлордифенилтрихлорэтана (ДДТ) запрещено из-за медленного разложения в природных условиях и способности накапливания в живых организмах.



Полихлорированные дифенилы применяются в качестве диэлектриков, теплоносителей, пластификаторов и т.д., они медленно разлагаются в природных условиях.

### Задания для самоконтроля

1. Напишите все изомерные соединения состава  $C_4H_8Br_2$ . Отметьте соединения с асимметрическим атомом углерода.
2. Из каких ненасыщенных углеводородов с тем же углеродным скелетом можно получить следующие соединения: а) вторичный хлористый бутил; б) третичный бутилбромид; в) 2,3-дибромпентан; г) 2,2-дихлорбутан?
3. Имеются следующие спирты: а) изобутиловый; б) аллиловый  $CH_2=CHCH_2OH$ ; в) трет-амиловый  $C_2H_5C(CH_3)_2OH$ ; г) н-пропиловый. Получите: а) н-бромистый пропил; д) бромистый аллил; б) бромистый изопропил; е) трет-иодистый бутил; в) 1,2,3-трихлорпропан; ж) 5-хлор-3,3-диметилгексан; г) 1,2-дибром-2-метилпропан.
4. Исходя из ацетилен, получите следующие соединения: а) хлористый винил; б) трихлорэтилен; в) пентахлорэтан.
5. Получите, исходя из этилового спирта, следующие соединения: а) бромистый этил; в) хлороформ; б) иодистый этил; г) 1,2-дихлорэтан.
6. Какие соединения могут получиться при действии брома на изопрен? Назовите их. Отметьте структуры, имеющие цис-транс-изомеры.

7. К метилацетилену присоедините 1 моль бромистого водорода, а затем 1 моль хлора. Назовите полученное соединение.

8. Напишите для хлористого изобутила и иодистого пропила реакции со следующими веществами: а) цианистый калий; д) водный раствор KOH; б) аммиак; в) металлический натрий; г) спиртовой раствор KOH.

9. Рассмотрите реакцию отщепления HCl от 3-бром-2-метилпентана (при действии спиртовой щелочи). Какой из изомеров углеводорода образуется преимущественно? Дайте объяснение.

10. Напишите структурную формулу вещества  $C_4H_9Br$ , если при гидролизе оно превращается в первичный спирт, а в результате дегидробромирования и последующего гидробромирования образует третичный бромид.

## 10. СПИРТЫ

Строение:

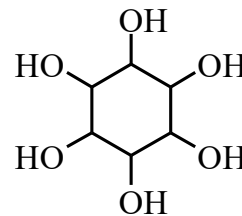
Общая формула спиртов R - OH; простых эфиров ROR.

$CH_3OH$   
метанол

$C_2H_5OH$   
этанол

спирты одноатомные

$HOCH_2CH_2OH$   
этиленгликоль



инозит

спирты многоатомные

Номенклатура:

$CH_3OH$   
метанол

$C_2H_5OH$

этанол

этиловый спирт

$HOCH_2CH_2OH$   
этиленгликоль  
этандиол-1,2

$CH_3OCH_3$   
метоксиметан  
диметиловый эфир

$CH_3OCH_2CH_3$   
метоксиэтан  
метилэтиловый эфир

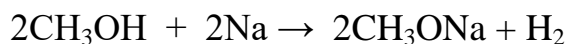
## Химические свойства спиртов: А) Спирты как слабые кислоты

Б) Реакции нуклеофильного замещения

В) Спирты как основания и нуклеофилы

Г) Окисление спиртов

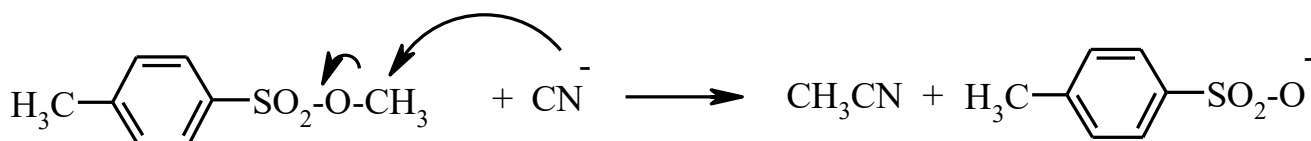
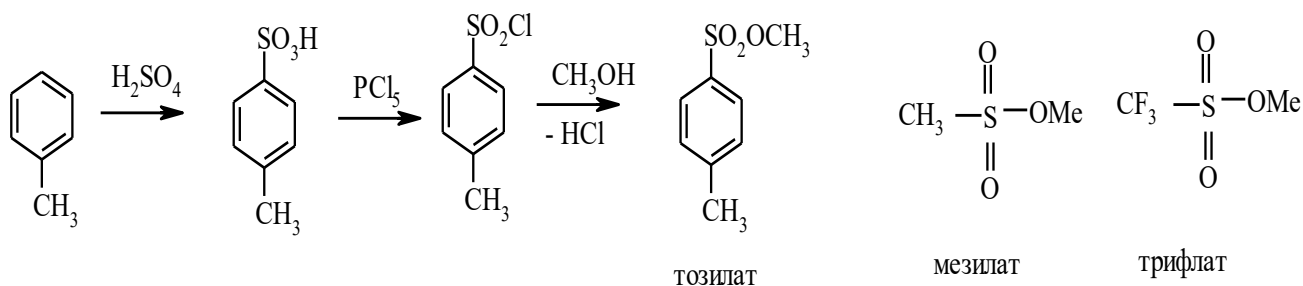
### А. Спирты как кислоты:



Значения кислотности $pK_a$	
$\text{CH}_3\text{OH}$	15.5
$\text{HOH}$	15.74
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	15.9
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	18.0 (слабее чем вода из-за сольватации)

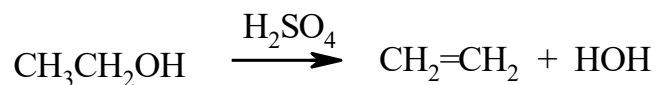
### Б. Реакции нуклеофильного замещения:

Так как  $-\text{OH}$  плохо уходящая группа, спирты превращают в тозилаты, мезилаты и т.д..

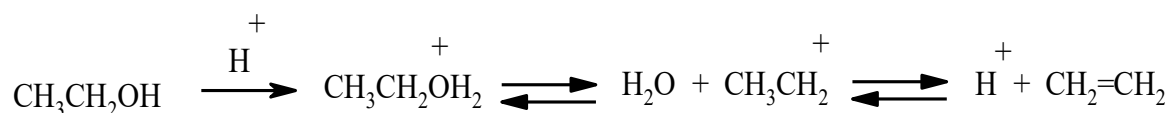


## В. Спирты как основания:

### 1. С сильными минеральными кислотами при нагревании:



Механизм:

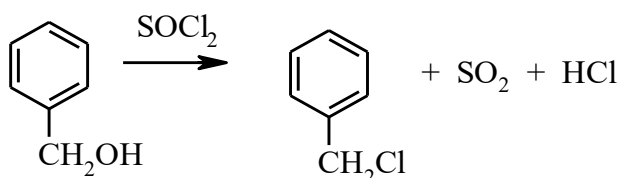
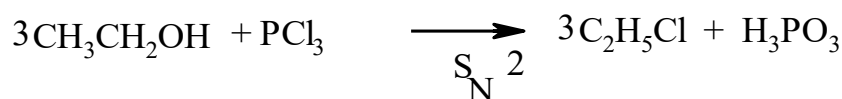
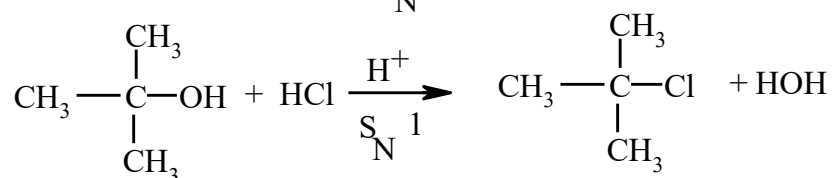
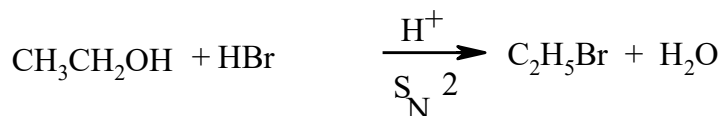


Скорость дегидратации увеличивается: первичные < вторичные < третичные

### 2. С карбоновыми кислотами (эстерификация):



### 3. Превращения спиртов в галогеналканы:



## Г. Окисление спиртов:

Первичные спирты → альдегиды → кислоты

Вторичные спирты → кетоны

Третичные спирты не окисляются слабыми окислителями.



*Задания для самоконтроля*

1. Напишите структурные формулы следующих спиртов: 1) 2,3-диметилбутанол-2; 2) 2-метилбутандиол-2,3; 3) бутен-3-ол-2; 4) 2,2,4-триметилпентанол-1. Укажите первичные, вторичные и третичные спирты.
2. Напишите структурные формулы следующих спиртов: 1) глицерин; 2) 4,4-диметилпентен-1-ол-3; 3) 2,3-диметилпентадиол-2,3; 4) пропин-2-ол-1.
3. Назовите следующие соединения: 1)  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ ; 2)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ ; 3)  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{OH}$ ; 4)  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ ; 5)  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{Br})-\text{CH}_2\text{OH}$ .
4. Напишите структурные формулы вторичных и третичных спиртов состава  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$  и назовите их.
5. Напишите структурные формулы ненасыщенных спиртов состава  $\text{C}_4\text{H}_7\text{OH}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_9\text{OH}$  и назовите их. Отметьте структуры, имеющие цис- и транс-изомеры.
6. Назовите одноатомные спирты, получающиеся при восстановлении следующих карбонильных соединений: 1)  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ ; 2)  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_2\text{H}_5$ ; 3)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ; 4)  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{H}$ ; 5)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{H}$ ; 6)  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ .
7. Напишите уравнения дегидратации следующих спиртов в присутствии серной кислоты: 1) 3-метил-2-пентанол; 2) 3-метил-1-пентанол; 3) 3-метил-3-пентанол; 4) 4-метил-3-гексанол. Назовите продукты реакций.
8. Составьте уравнения реакции спиртов пропанол-1 и пропанол-2: 1) с натрием металлическим; 2) с уксусной кислотой; 3) окисление; 4) дегидратация (внутримолекулярная и межмолекулярная).
9. Напишите уравнения реакций спирта  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$  с: 1) натрий металлический; 2)  $\text{HBr}$ ; 3) бромная вода; 4)  $\text{H}_2\text{O}$ .
10. Какие спирты образуются при действии водного раствора щелочи на следующие соединения: 1) бромистый изопропил; 2) 1,3-дихлорпропан; 3) 4-хлор-2-метилпентанол-2; 4) 2,3-дибромбутан. Назовите полученные соединения.
11. Напишите структуры непредельных углеводородов, из которых гидратацией были получены следующие спирты: 1) трет-бутиловый спирт; 2) 2-бутанол; 3) 2-пропанол; 4) 4-метил-2-пентанол.

## 11. ФЕНОЛЫ

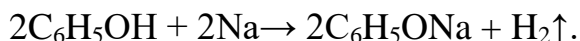
**Фенолы** – производные ароматических углеводородов, в молекулах которых гидроксильные группы непосредственно связаны с атомами углерода бензольного кольца. Функциональная группа, как и у спиртов — OH.

**Химические свойства** связаны с расщеплением:

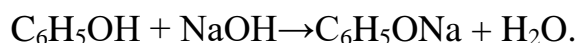
- А) связи O-H
- Б) связей  $C_{sp^2}$ -H
- В) единого  $\pi$ -электронного облака бензольного кольца

### А) Расщепление связи O-H

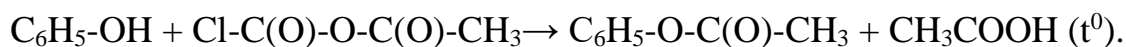
#### 1. Взаимодействие с металлами



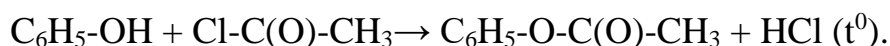
#### 2. Взаимодействие с щелочами



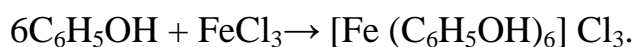
#### 3. Взаимодействие с ангидридами карбоновых кислот



#### 4. Взаимодействие с галогенангидридами карбоновых кислот



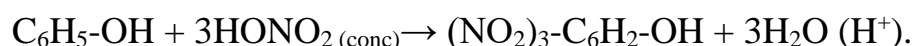
5. Взаимодействие с  $FeCl_3$  (качественная реакция на фенол – появление фиолетовой окраски, исчезающей при добавлении кислоты)



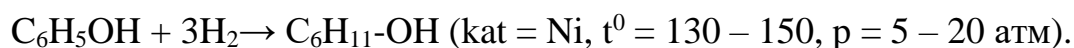
**Б) Расщепление связей  $C_{sp^2}$ -H** преимущественно в *o*— и *n*-положениях

1. Бромирование  $C_6H_5-OH + 3Br_{2(aq)} \rightarrow Br_3-C_6H_2-OH\downarrow + 3HBr.$

3. Нитрование (образование пикриновой кислоты)



**В) Расщепление единого  $\pi$ -электронного облака бензольного кольца (гидрирование)**



## Применение фенола

Фенол в больших количествах используется для производства красителей, фенолформальдегидных пластмасс, лекарственных веществ.

Из двухатомных фенолов в медицине применяют резорцин как антисептик и вещество для некоторых клинических анализов, а гидрохинон и другие двухатомные фенолы используют при обработке фотоматериалов в качестве проявителей. В медицине для дезинфекции помещений и мебели применяют лизол, в состав которого входят разные фенолы.

Некоторые фенолы используют как антиоксиданты – вещества, предотвращающие порчу пищевых продуктов при их долгом хранении (жиров, масел, пищевых концентратов).

### Задания для самоконтроля

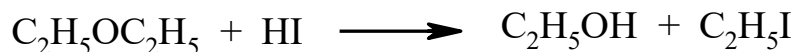
1. Напишите структурные формулы следующих веществ: 1) п-крезол; 2) гидрохинон; 3) пирокатехин; 4) резорцин; 5) пирогаллол.
2. Напишите структурные формулы следующих веществ: 1) пикриновая кислота; 2) 2-гидроксиметилфенол; 3) 2,4-динитрофенол; 4) м-аминофенол.
3. Напишите структурные формулы и назовите все изомеры: 1) метилфенолов; 2) двухатомных фенолов.
4. Напишите структурные формулы изомеров 2-метил-6-хлорфенола и назовите их.
5. Напишите структурные формулы и назовите все изомеры трехатомных фенолов формулы  $C_6H_3(OH)_3$ .
6. Получите фенол из бензолсульфокислоты, кумола, хлорбензола.
7. Напишите уравнения реакции фенола с: 1)  $C_6H_5-C(O)Cl$ ; 2) бромная вода; 3)  $HNO_3$  (разб.),  $HNO_3$  (конц.); 4)  $NaNO_2 + H_2SO_4$ ; 5)  $CrO_3$ .
8. Предложите схемы реакций и промежуточные соединения:  

$$C_6H_6 \rightarrow A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow C_6H_5OCH_3$$
9. Напишите реакции, при помощи которых можно осуществить следующие превращения: 1) фенол  $\rightarrow$  циклогексанол; 2) фенол  $\rightarrow$  циклогексанон; 3) фенол  $\rightarrow$  о-пропилфенол; 4) фенол  $\rightarrow$  п-аминофенол.
10. Осуществите следующие превращения: бензол  $\rightarrow$  тринитрометоксибензол.

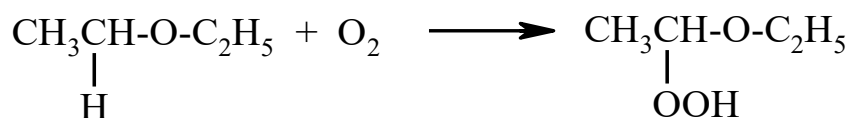
## 12. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

**Химические свойства:** А) Реакции с галогеноводородами  
Б) Реакции окисления

**А) Реакции с галогеноводородами:**



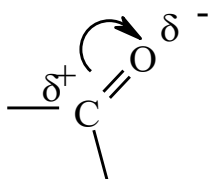
**Б) Окисление:**



### *Задания для самоконтроля*

- Назовите следующие соединения: 1)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH-O-CH}_3$ ; 2)  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH=CH}_2$ ; 3)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-O-C}_6\text{H}_5$ .
- Назовите следующие соединения: 1)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH-O-CH}(\text{CH}_3)_2$ ; 2)  $(\text{CH}_3)_3\text{C-O-CH}_2\text{-CH}_3$ ; 3)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OC}_2\text{H}_5$ ; 4)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2\text{-O-CH}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ .
- Нарисуйте структурные формулы следующих веществ: 1) анизол (метоксибензол); 2) фенетол (этоксибензол); 3) этилизопропиловыйэфир; 4) этиленоксид.
- Напишите структурные формулы изомерных эфиров состава  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$  и назовите их.
- Напишите структурные формулы изомерных эфиров состава  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$ , имеющие разветвленные углеводородные радикалы вторичного и третичного строения.
- Напишите получение этилбутилового эфира различными способами.
- Какие продукты образуются при реакции перечисленных ниже соединений: 1) пропилиодид и пропилат натрия; 2) этилат натрия и трет-бутилиодид. Напишите уравнения реакций.
- Напишите реакции синтеза каждого из представленных ниже соединений, используя разные способы: 1) диэтиловыйэфир; 2) изопропил-2-гексиловыйэфир; 3) диметиловыйэфир; 4) этил-трет-бутиловыйэфир.

### 13. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ



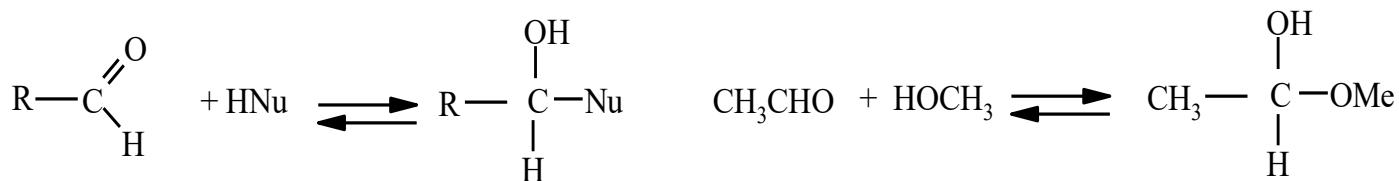
Строение и номенклатура:



**Химические свойства:**

- А) Реакции нуклеофильного присоединения  
 Б) Реакции альдольной конденсации.

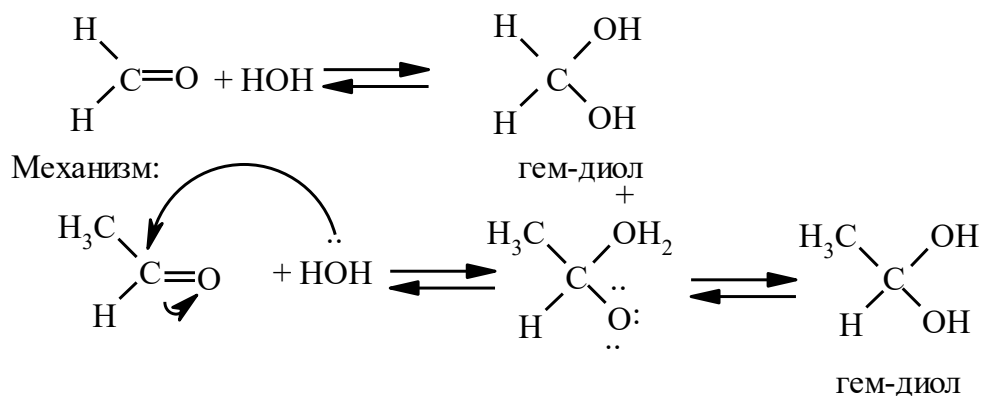
**А) Реакции нуклеофильного присоединения:**



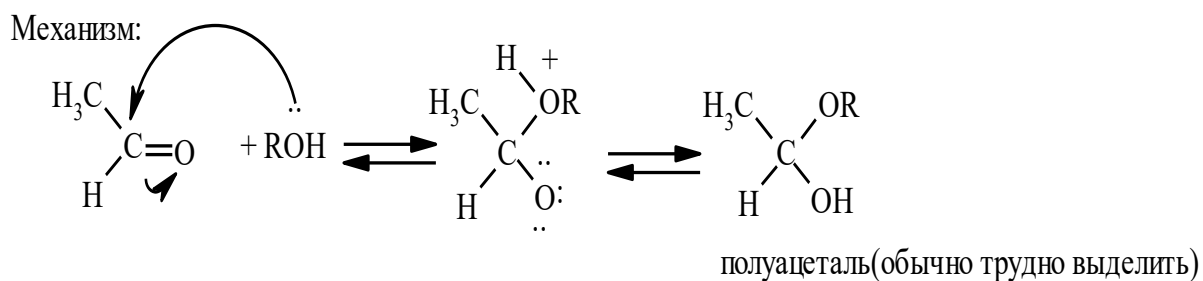
Причина относительной легкости протекания реакций нуклеофильного присоединения:

- 1)  $sp^2$ -гибридизация (плоские молекулы);
- 2) частичный положительный заряд на атоме углерода;
- 3) атом кислорода способен принимать электронную пару;

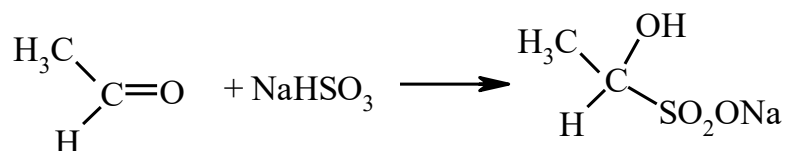
### 1. Присоединение воды и спиртов:



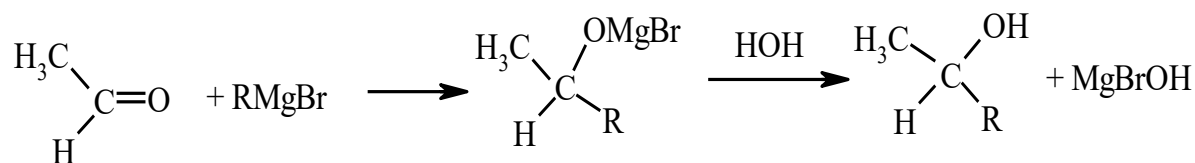
со спиртами аналогично:



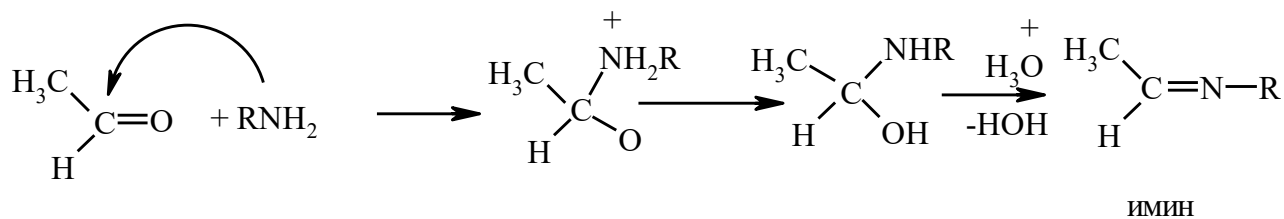
### 2. Присоединение NaHSO<sub>3</sub>:

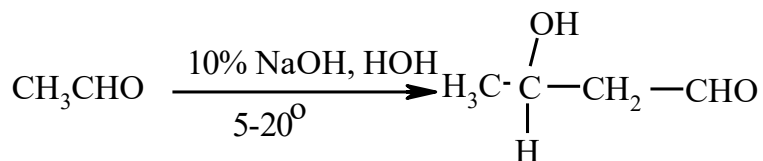


### 3. Присоединение RMgBr:

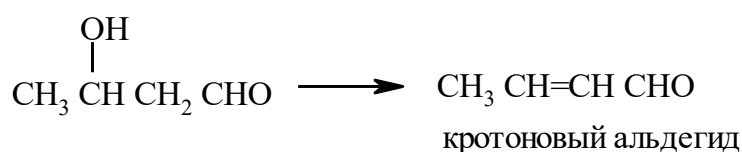
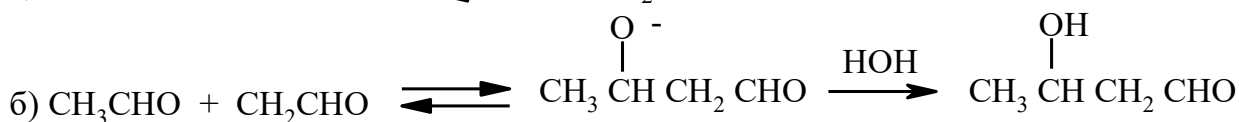
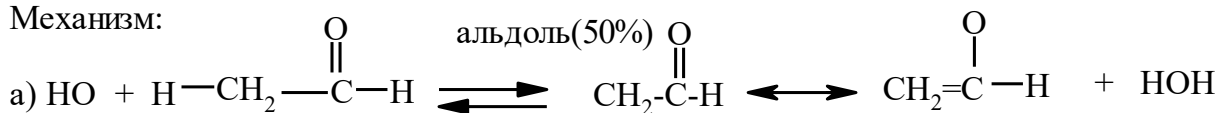


### 4. Присоединение производных аммиака:



**Б) Альдольная конденсация:**

Механизм:

*Задания для самоконтроля*

1. Напишите структурные формулы следующих альдегидов: 1) 2-метилпентаналь; 2) 2,3-диметилбутаналь; 3) гексаналь; 4) 2,2,4-триметилпентанон-3; 5) 2,2-диметилгексанон-3; 6) триметилуксусный альдегид.

2. Назовите по заместительной номенклатуре следующие вещества: 1)  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ; 2)  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{H}$ ; 3)  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ; 4)  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ ; 6)  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{H}$ .

3. Напишите структурные формулы альдегидов и кетонов с общей формулой  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$  и назовите их.

4. Напишите структурные формулы всех этилкетонов формулы  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$  и назовите их.

5. Напишите уравнения следующих реакций:



6. Какие продукты образуются при восстановлении водородом в присутствии Ni-катализатора: 2-метилпентанона-3 и бутанала. Напишите уравнения реакций и назовите вещества.

7. Напишите уравнения реакций альдольной и кротоновой конденсации диметилкетона и пропаналя. Назовите полученные вещества.

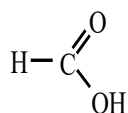
8. Напишите уравнения реакций нуклеофильного присоединения к метилэтилкетону: 1) хлорида фосфора (V); 2) гидразина; 3) цианистого водорода; 4) метилового спирта.

9. С помощью каких реакций можно отличить этилметилкетон от пропионового альдегида? Напишите соответствующие уравнения реакций и назовите продукты.

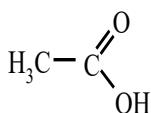
10. Установите структурную формулу вещества, имеющего состав  $C_6H_{12}O$ , если оно образуется при окислении вещества состава  $C_6H_{14}O$ , взаимодействует с гидразином, но не дает реакцию «серебряного зеркала», а при озонлизе образует пропаналь. Приведите уравнения реакций.

## 14. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

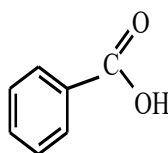
Строение и номенклатура:



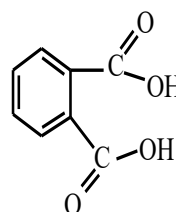
муравьиная кислота  
метановая кислота



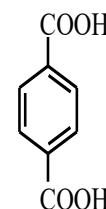
уксусная кислота  
этановая кислота  
метанкарбоновая кислота



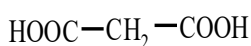
бензойная кислота



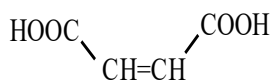
фталевая кислота



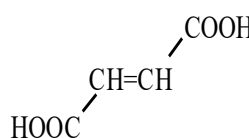
терефталевая кислота



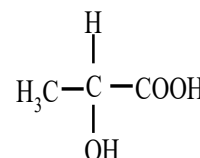
малоновая кислота  
пропандиовая -1,3 кислота



малеиновая кислота



фумаровая кислота

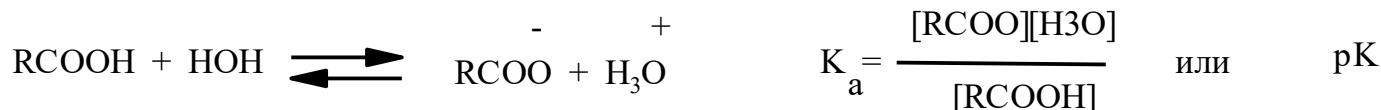


молочная кислота

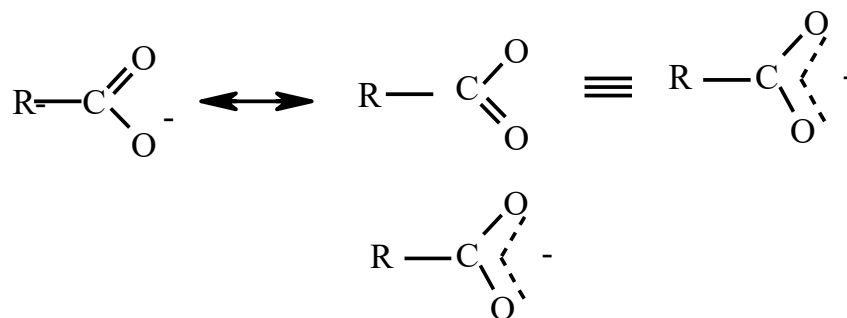
**Химические свойства:** А) Кислотность

Б) Реакции нуклеофильного замещения

**А) Кислотность:**



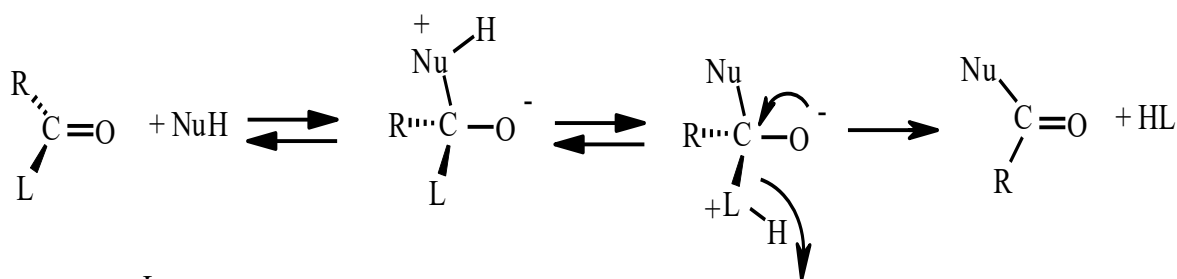




R - электроакцепторы стабилизируют анион, увеличивают силу кислоты;  
 R - электродоноры- уменьшают кислотность

## Б) Реакции нуклеофильного замещения:

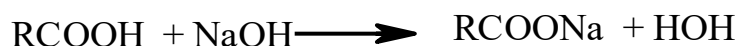
Механизм:



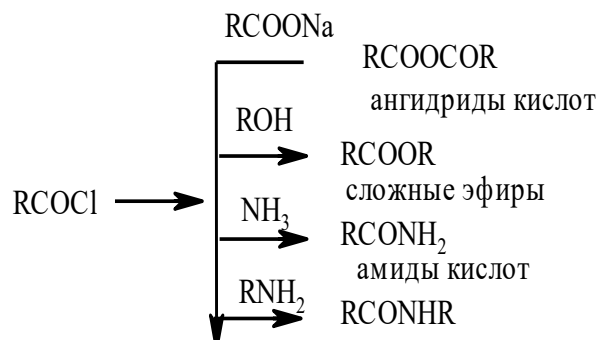
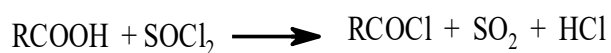
где L-уходящая группа

## Производные карбоновых кислот:

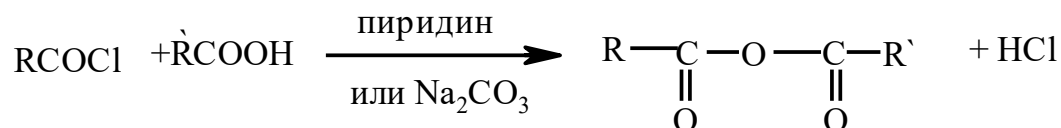
### 1. Соли:



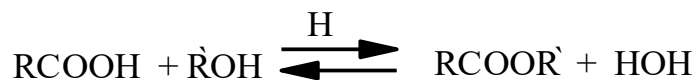
### 2. Галогенангидриды (хлорангидриды и бромангидриды):



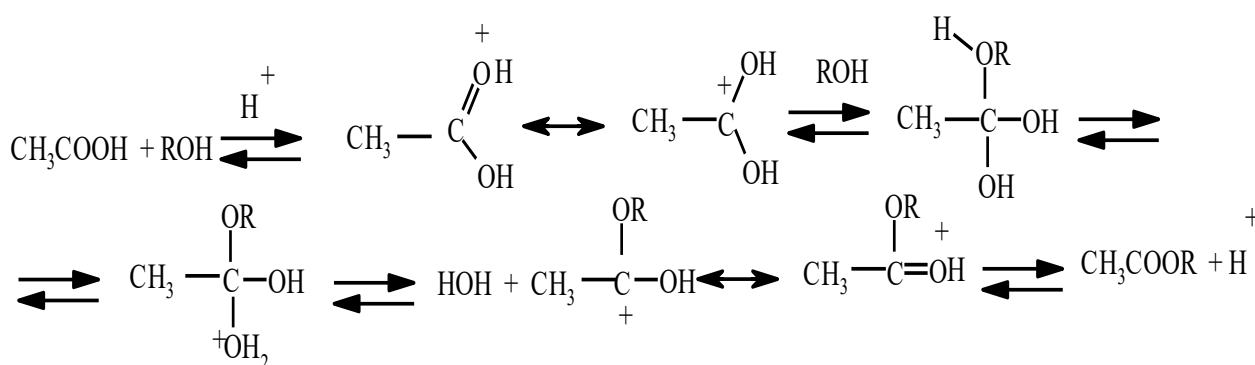
### 3. Ангидриды кислот:



### 4. Сложные эфиры:



Механизм:



*Задания для самоконтроля*

1. Напишите структурные формулы следующих кислот: 1) α-метилбутановая; 2) триметилуксусная; 3) изомасляная; 4) циклопропанкарбоновая; 5) муравьиная; 6) β-фенилпропановая.
2. Назовите следующие соединения: 1) CH<sub>3</sub>-C(O)NH<sub>2</sub>; 2) (CH<sub>3</sub>-C(O))<sub>2</sub>O; 3) CH<sub>3</sub>-CH(Br)-CH(CH<sub>3</sub>)-COOH; 4) F<sub>3</sub>C-COOH; 5) CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-COOH.
3. Напишите структурные формулы всех изомеров: 1) валериановой кислоты; 2) моноброммасляной кислоты. Назовите все изомеры.
4. Напишите структуры всех изомеров состава C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Назовите их.
5. Напишите реакции получения уксусной кислоты: 1) из альдегида; 2) из спирта; 3) из сложного эфира.
6. Напишите структурную формулу вещества C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, если оно обладает кислым характером, при гидрировании образует вещество состава C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, обесцвечивает бромную воду и водный раствор перманганата калия. Напишите уравнения реакций.

7. Соединение состава  $C_4H_8Cl_2$  с неразветвленным углеродным скелетом нагрели с водным раствором  $NaOH$  и получили органическое соединение, которое при окислении  $Cu(OH)_2$  превратилось в соединение состава  $C_4H_8O_2$ . Определить строение исходного вещества.

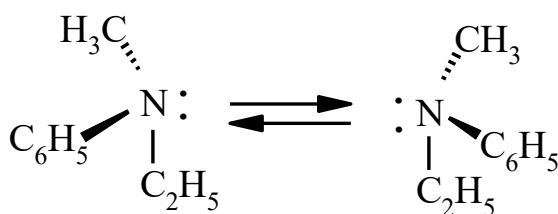
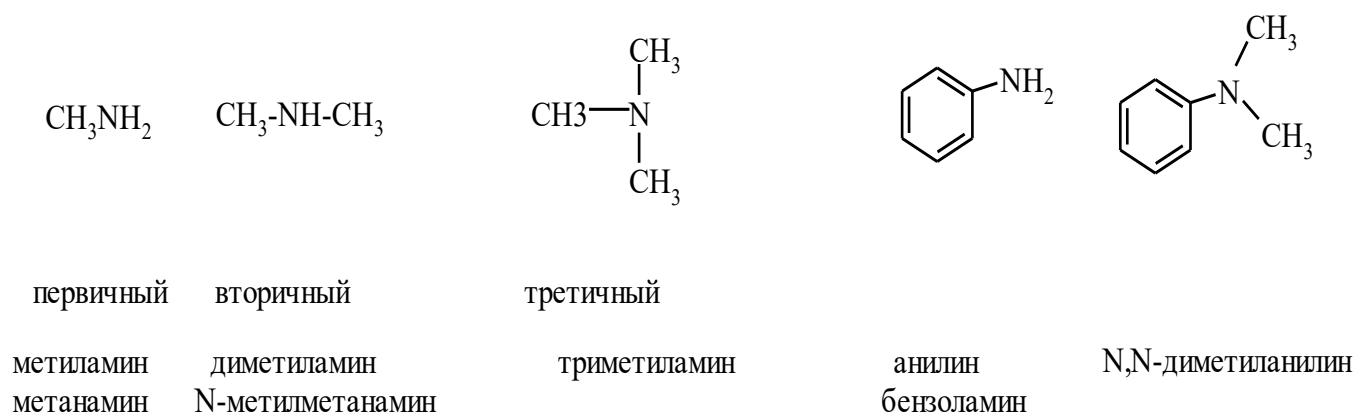
8. Кислота состава  $C_3H_6O_3$  в реакции с натрием образует соединение состава  $C_3H_4Na_2O_3$ , с карбонатом кальция –  $C_6H_{10}CaO_6$ , с этанолом в присутствии  $H_2SO_4$  –  $C_5H_{10}O_3$ . Определить исходное вещество и назвать все соединения.

9. Предложите реакции, по которым каждый из реагентов может быть превращен в пропановую кислоту: 1) 1-пропанол; 2) пропаналь; 3) пропен.

10. Осуществите следующие превращения:  $C_2H_5(CH_3)_2C-Cl \rightarrow C_2H_5(CH_3)_2C-COOH$ .

## 15. АМИНЫ

Строение и номенклатура:



**Химические свойства:** А) Основность аминов  
 Б) Амины как нуклеофилы  
 В) Реакции электрофильного замещения

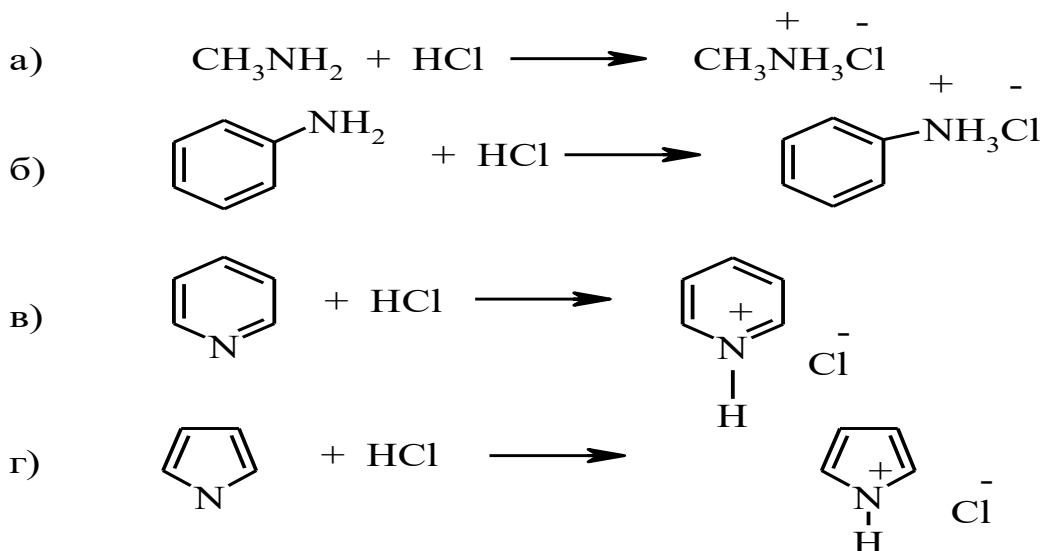
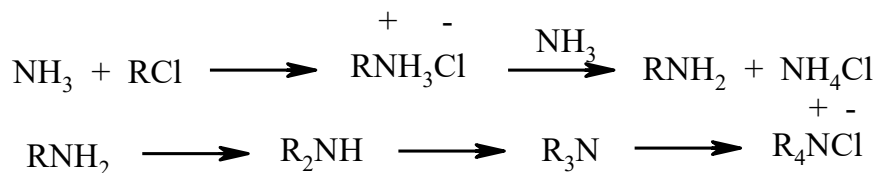
**А) Основность аминов:**

В газовой фазе:  $(\text{CH}_3)_3\text{N} > (\text{CH}_3)_2\text{NH} > \text{CH}_3\text{NH}_2 > \text{NH}_3$

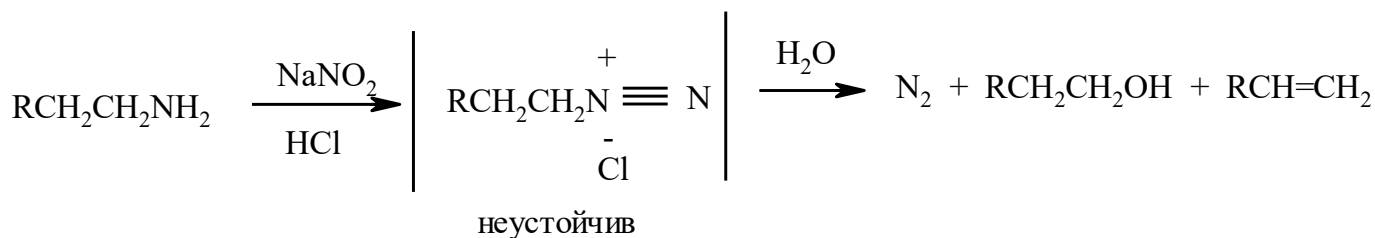
В жидкой фазе:  $(\text{CH}_3)_2\text{NH} > \text{CH}_3\text{NH}_2 > (\text{CH}_3)_3\text{N} > \text{NH}_3$

Причина: меньшая сольватация

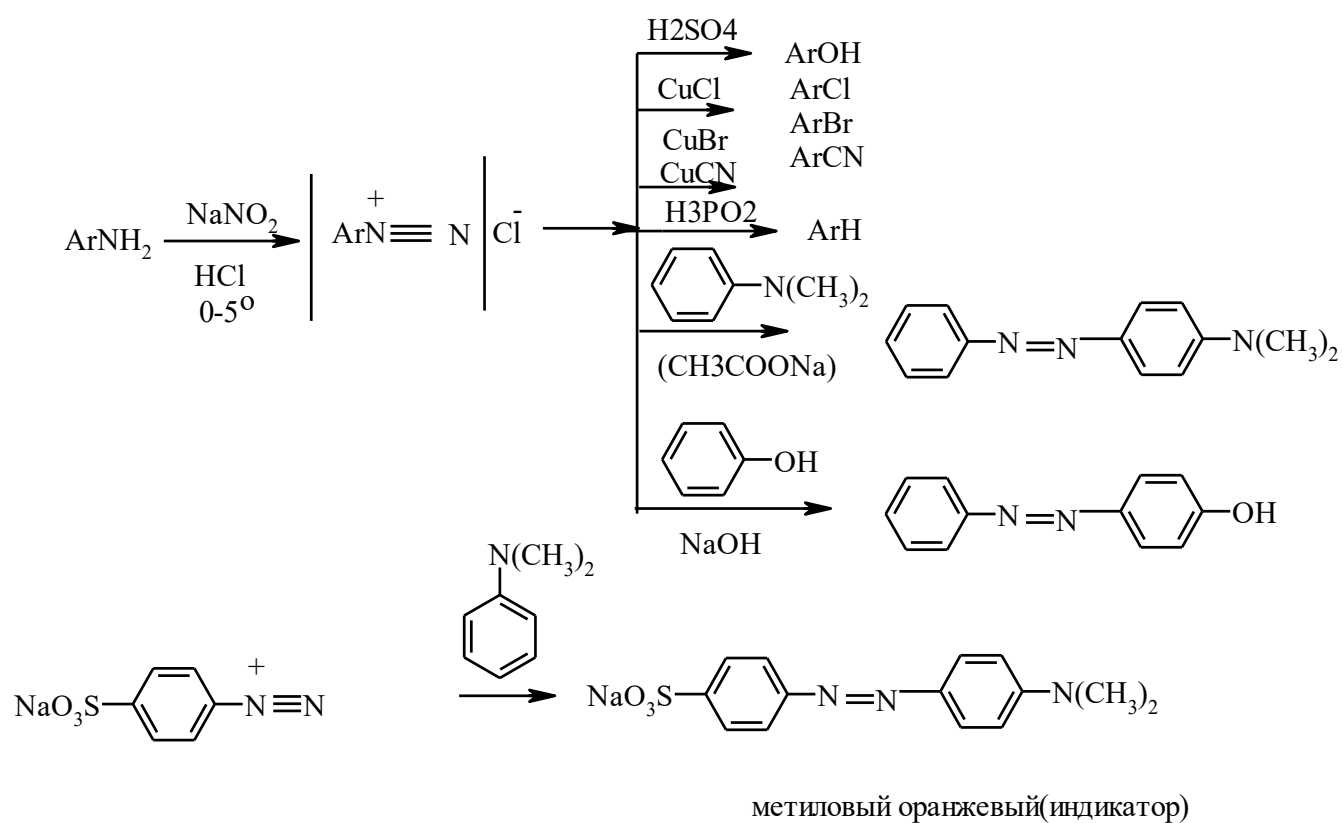
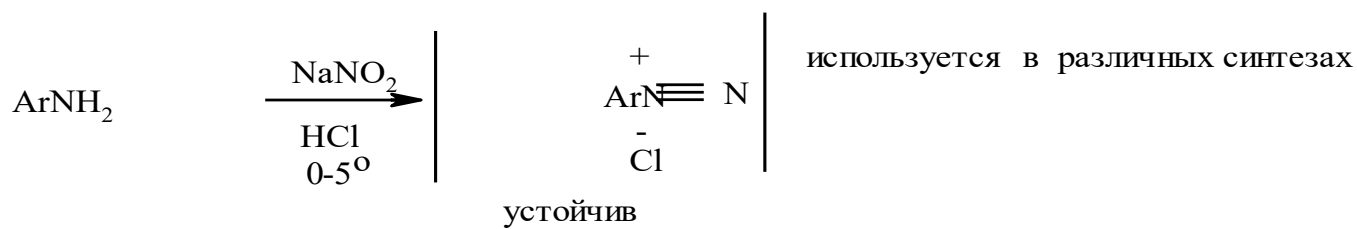
Примеры:

**Б) Амины как нуклеофилы:****Реакции с азотистой кислотой**

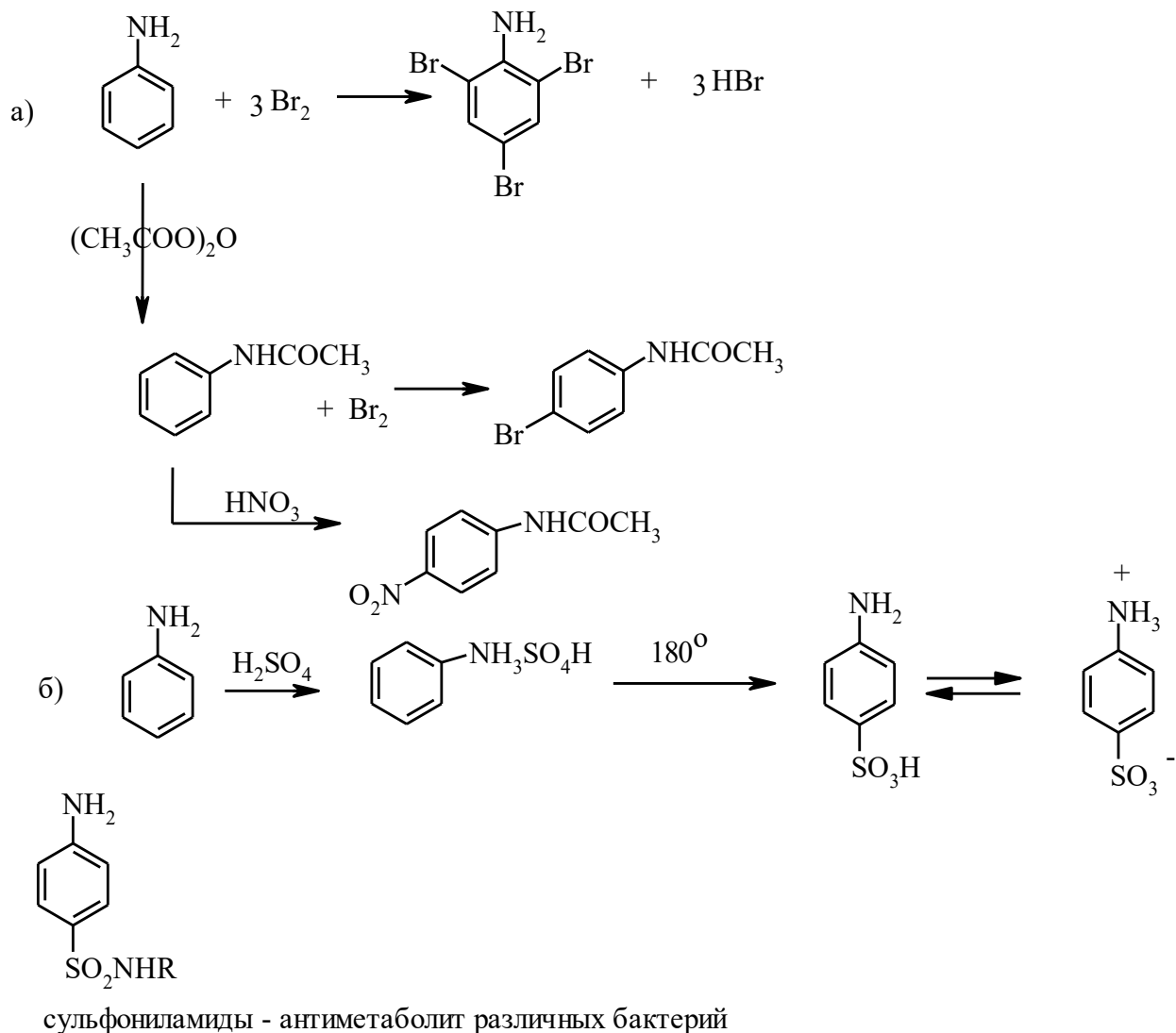
- алифатических аминов



- ароматических аминов:



**В) Реакции электрофильного замещения:**



### Задания для самоконтроля

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) 2-аминопропан; б) 4-амино-2-метилбутан; в) 3-аминопропен-1; г) трет-бутиламин; д) пропилизопропиламин; е) этилендиамин.

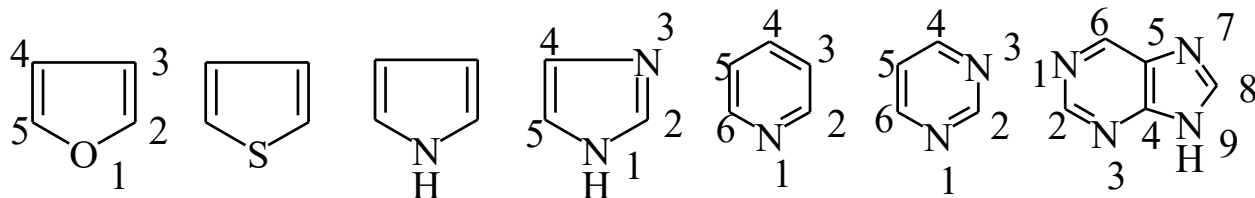
2. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) анилин; б) 3-аминопентан; в) диэтилпропиламин; г) метилизопропиламин. Укажите первичный, вторичный и третичный амины.

3. Назовите следующие соединения: а)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ ; б)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{NH}_2$ ; в)  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{NH}_2$ ; г)  $\text{CH}_3-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$ ; д)  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ; е)  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ; ж)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ; з)  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ; и)  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ; к)  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_3$ ; л)  $\text{CH}_3-\text{NH}-\text{NH}-\text{CH}_3$ .

4. Напишите структурные формулы всех изомерных аминов состава  $C_3H_9N$  и назовите их. Назовите и укажите, какие из них являются первичными, вторичными, третичным по положению аминогруппы у соответствующего атома углерода. Какие из них являются моно-, ди- и триалкиламинами, т. е. первичными, вторичными или третичными по замещению у атома азота.
5. Напишите структурные формулы изомерных аминов состава  $C_5H_{13}N$ , которые с азотистой кислотой образуют нитрозоамины, а с хлористоводородной кислотой - соли. Напишите уравнения соответствующих реакций и назовите амины.
6. Каково электронное строение хлористого метиламмония: изобразите пространственную модель этого соединения. Сравните со строением триметиламина.
7. Покажите распределение электронной плотности в молекуле метиламина.
8. Какие первичные амины получатся при восстановлении следующих нитросоединений: а) 2-нитробутан; б) 3-нитро-2,3-диметилпентан; в) 2-нитро-2-метилпентан?
9. Получите анилин реакцией хлорбензола и аммиака.
10. Какие соединения получаются при взаимодействии аммиака со следующими веществами: а) иодметан; б) бромэтан; в) 1,2-дихлорэтан; г) 3-хлорпропен; е) формалин? Напишите уравнения реакций.
11. Напишите уравнение реакции получения хлорида фениламмония (солянокислого анилина). Какая химическая связь лежит в основе образования этого соединения?
12. Расположите в ряд по увеличению основности следующие вещества: анилин, метиламин, диметиламин, аммиак, дифениламин.
13. Даны вещества: соляная кислота, гидроксид натрия, вода, хлорид натрия. С какими из них будет реагировать этиламин? Напишите уравнения реакций и укажите названия образующихся веществ.

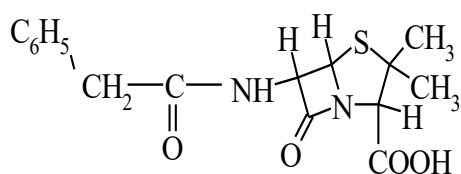
## 16. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Строение и номенклатура:

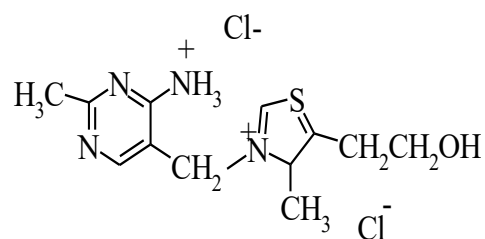


фуран    тиофен    пиррол    имидазол    пиридин    пиримидин    пурин

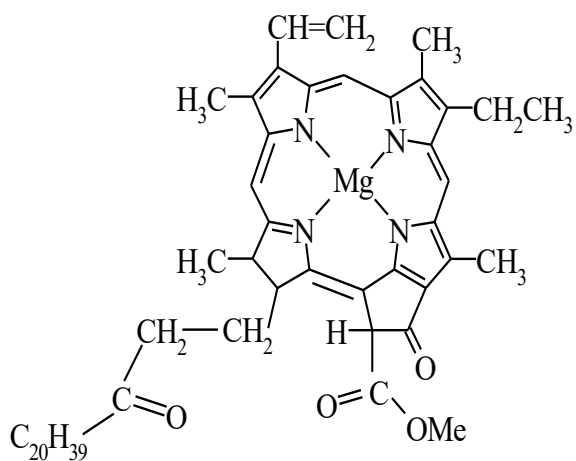
Некоторые природные гетероциклические соединения:



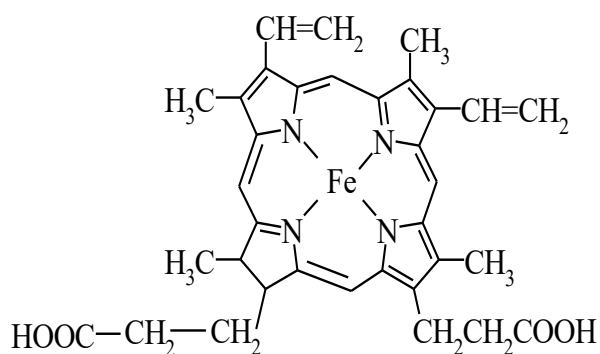
пенициллин G



витамин B<sub>1</sub>



хлорофилл a



гем крови

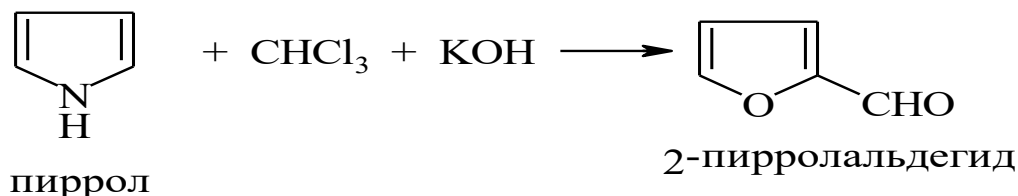
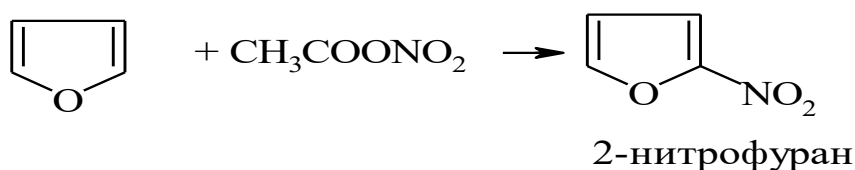
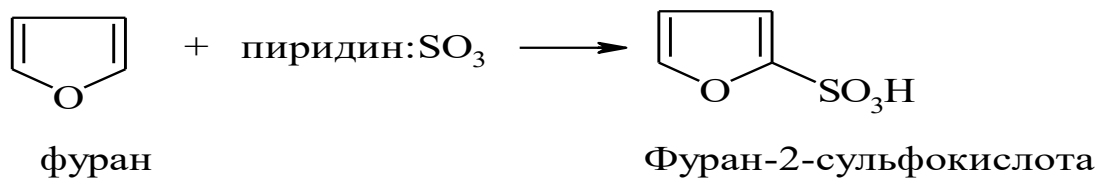


## Пятичленные ароматические соединения.

### Химические свойства

#### Электрофильное замещение:

Как диены в реакции Дильса - Альдера:



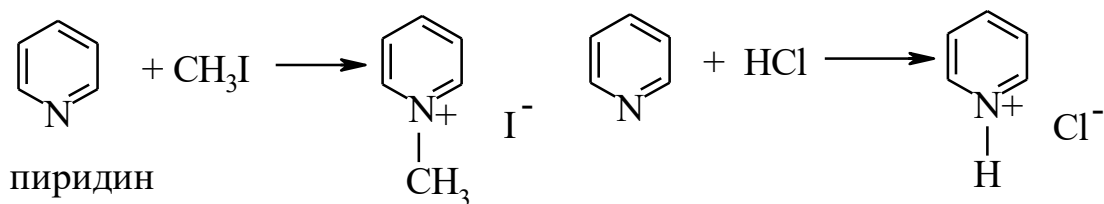
## Шестичленные гетероциклические соединения.

### Химические свойства:

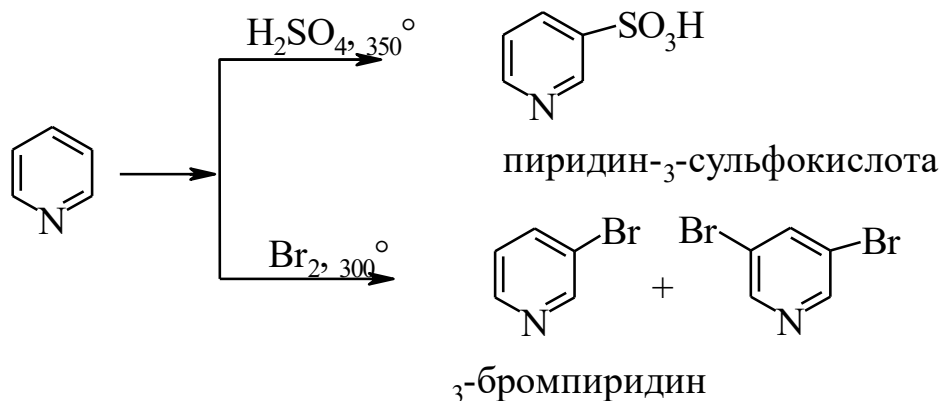
- А) Основность пиридина
- Б) Реакции электрофильного замещения
- В) Нуклеофильное замещение

#### А). Основность пиридина:

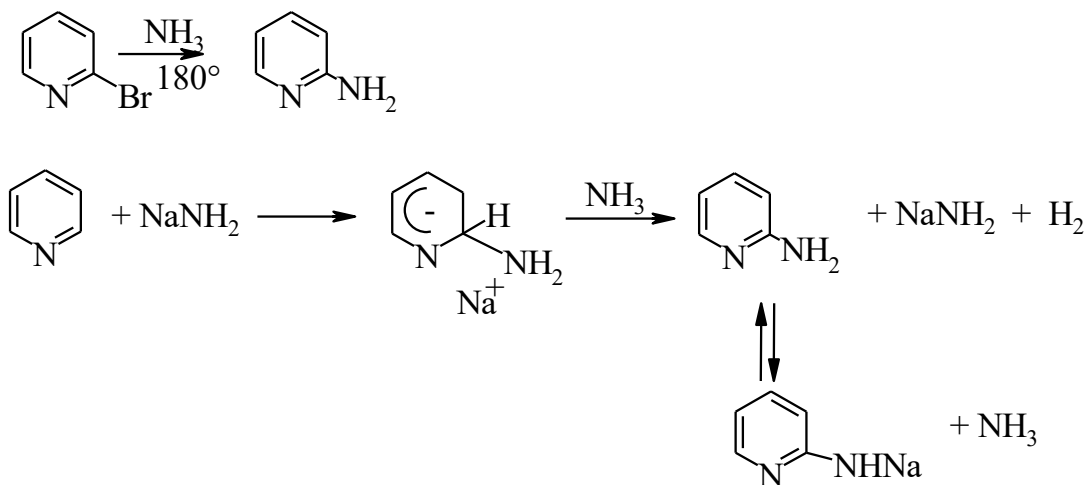
Константа основности пиридина  $K_B = 2.3 \times 10^{-9}$ . Пиридин является более сильным основанием, чем пиррол и менее сильным, чем амины алифатического ряда.



### Б). Реакции электрофильного замещения:



### В). Нуклеофильное замещение:



### Задания для самоконтроля

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) 3 – бромфуран; б) 2,5 – диметилпиррол; в) 2 – хлортиофен; г) 3 – метилпиррол.
2. Напишите структурные формулы следующих гетероциклов: а)  $\beta$ ,  $\beta$ 1 – диметилфуран; б) 3,5 – диметилфуран – 2 – карбоновая кислота.
3. Напишите структурные формулы: а) 1–метил– $\alpha,\beta$ – диэтилпиррол; б) бензотиофен.

4. Напишите структурные формулы всех возможных изомеров: а) метилфурана; б) диметилтиофена; в) метилпиррола. Назовите предложенные вами изомеры.
5. Напишите структурные формулы следующих гетероциклов: а) 2-аминофуран; б) 3 – нитропиррол; в) 2,4 – дибромпиррол; г) 3(5) – метилпиразол; д) 3 – меркапто – 1,2,4- триазол.
6. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) 2-аминофуран; б) 3 – нитропиррол; в) 2,4 – дибромпиррол; г) 3(5) – метилпиразол; д) 3 – меркапто – 1,2,4- триазол.
7. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) фурфурол; б) пиразол; в)  $\alpha$ -метилпиррол; г) бензпиррол; д)  $\alpha,\beta$  - дигидрофуран.
8. В каком валентном состоянии находятся гетероатомы и атомы углерода в молекулах пиррола, фурана, тиофена? Почему эти системы проявляют ароматические свойства?
9. Какие дикарбонильные соединения надо использовать, чтобы при их гетероциклизации получить: а) 3,5-диметилтиофен; б) 2,3,5-трифенилтиофен?
10. Напишите уравнения реакций получения гетероциклов, которые образуются при действии на диацетилен ( $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ ): а) аммиака (в присутствии  $\text{CuCl}$ ); б) сероводорода (в присутствии этилата натрия). Назовите полученные гетероциклы.
11. Как влияют электронодонорные и электроноакцепторные заместители на реакционную способность пятичленных гетероциклов в реакциях с электрофильными реагентами? Сравните реакционную способность фурана, 2 – метилфурана и фурфурола.

## Список литературы

### Основная:

1. Фролова, В.В. Органическая химия [Электронный ресурс] : учебное пособие для бакалавров агрономических факультетов сельскохозяйственных вузов / В. В. Фролова, О. В. Дьяконова ; В.В. Фролова, О.В. Дьяконова ; ФГБОУ ВО "Воронеж. гос. аграрн. ун-т им. императора Петра I". - 2 Мб. - Воронеж : ФГБОУ ВО ВГАУ, 2016. - 1 файл. - Систем. требования: Acrobat Reader. <http://ed.donntu.org/books/cd4413.pdf>

2. Великородов ,А.В. Органический синтез [Электронный ресурс] : учебное пособие для вузов / А. В. Великородов ; А.В. Великородов. - 36 Мб. - Москва : КНОРУС, 2016. - 1 файл. - Систем. требования: Acrobat Reader. <http://ed.donntu.org/books/19/cd9206.pdf>

### Дополнительная:

3. Боярский, В.П. Теоретические основы органической химии. Сборник задач [Электронный ресурс]: учебно-методическое пособие / В.П. Боярский, Т.Г. Чулкова, С.А. Мильцов, П.М. Толстой- 888 кБ.- СПб : Издательство ВВМ, 2016.- 1 файл. - Систем. требования: Acrobat Reader. <http://ed.donntu.org/books/19/cd9205.pdf>

4. Кулишова, Т.П. Задачник по органической химии [Электронный ресурс] : учеб. издание для обучающихся образоват. учреждений высш. проф. образования / Т. П. Кулишова, Е. И. Волкова ; ГОУВПО «ДОННТУ». – 1,87 мБ. – Донецк : ДОННТУ, 2018. –1 файл. - Систем. требования: Acrobat Reader. <http://ed.donntu.org/books/19/cd8584.pdf>

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ  
для самостоятельной работы студентов  
по дисциплине базовой части математического  
и естественно-научного цикла «Органическая химия»

Составители: Зубцова Татьяна Ивановна, к.х.н., доцент

Рублева Людмила Ивановна, к.х.н., доцент