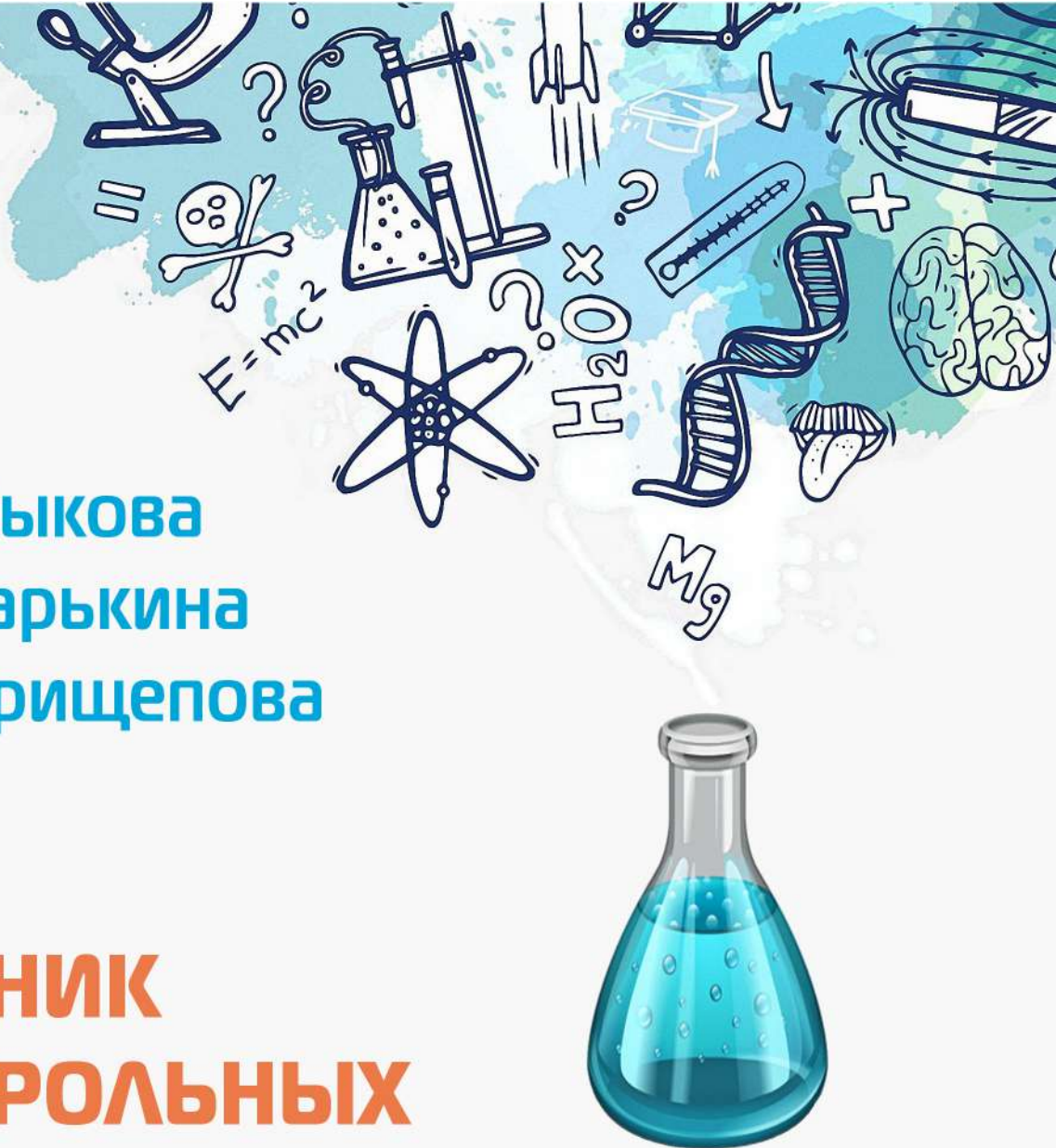


М. В. Зыкова
М.С. Ларькина
О.Ф. Прищепова

СБОРНИК КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ И ЭТАЛОНЫ ИХ РЕШЕНИЯ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие



ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«Сибирский государственный медицинский университет»
Министерства здравоохранения и социального развития
Российской Федерации»

СБОРНИК КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ И ЭТАЛОНЫ ИХ РЕШЕНИЯ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Томск 2012 г.

УДК 547:542.2](075.8)

ББК Г2я7

З-96

Зыкова М.В., Ларькина М.С., Прищепова О.Ф. Сборник контрольных работ и эталоны и решения по органической химии. Учебное пособие. – Томск: Изд-во «Оптимум», 2012. –140 с.

Пособие включает типовые задания с подробными теоретическими ответами и решениями на них, по основному и специальному курсам органической химии: основам строения органических соединений, углеводородам и их галогенопроизводным, кислород- и азотсодержащим соединениям, аминокислотам, углеводам, омыляемым и неомыляемым липидам, гетероциклическим соединениям, алкалоидам, нуклеиновым кислотам.

Учебное пособие составлено в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом высшего профессионального образования и предназначено для студентов, обучающихся по специальности 060108 «Фармация».

Рецензенты:

доцент кафедры химии ГБОУ ВПО СибГМУ Минздравсоцразвития России, канд. хим. наук Г.А. Жолобова.

Утверждено и рекомендовано к печати учебно-методической комиссией фармацевтического факультета (протокол № 3 от 08.11.2011 г) и центральным методическим советом ГБОУ ВПО СибГМУ Минздравсоцразвития России (протокол № 4 от 15.12.2011 г).

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---------------------------------------|------------|
| ПРЕДИСЛОВИЕ | 4 |
| КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 1 | 5 |
| КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 2 | 51 |
| КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 3 | 86 |
| КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 4 | 109 |
| ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ | 131 |
| РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА | 139 |

ПРЕДИСЛОВИЕ

Органическая химия занимает важное место в системе фармацевтического высшего профессионального образования, поскольку является фундаментальной основой, формирующей научно-теоретический и экспериментальный базис для усвоения таких дисциплин, как фармацевтическая и токсикологическая химия, фармакогнозия, биохимия, фармакология, обуславливающих профессиональную деятельность провизоров.

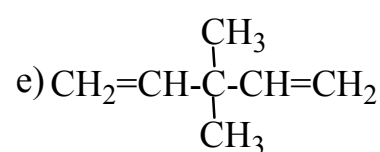
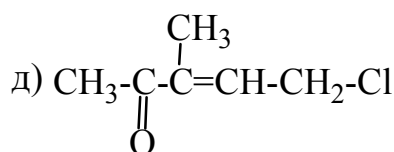
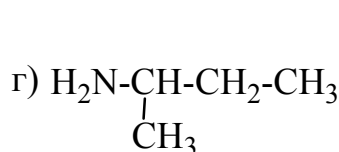
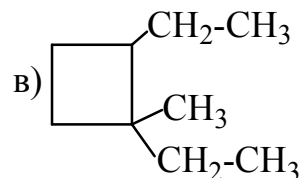
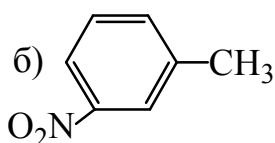
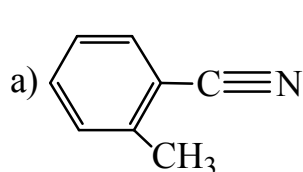
Уровень развития современной органической химии является одним из самых высоких, а её научные границы невероятно широки, что обуславливает невыполнимость задачи её познания студентами в полном объёме. Поэтому для конкретной специальности важно произвести оптимальный отбор разделов, в результате изучения которых на основе общих закономерностей будет сформирована целостная система химического мышления.

Авторы стремились к созданию учебного пособия, включающего разнообразные блоки и элементы органической химии в форме несложных, но весьма познавательных ситуационных задач и схем химических превращений, которые помогут практическому усвоению сложного и богатого материала. В учебное пособие вошли задачи, максимально приближенные к будущей специальности, большинство из которых будут встречаться в рамках фармацевтического и токсикологического анализа, фитохимии, биохимии, фармакологии. Учебное пособие написано в форме эталона выполнения контрольных работ, структура которого определена с учетом особенностей учебного процесса для студентов фармацевтического факультета.

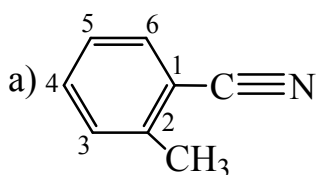
Система типовых задач включает весь важнейший материал по основному и специальному курсам органической химии, предусмотренные учебной программой согласно ФГОС ВПО для студентов, обучающихся по специальности 060108 «Фармация».

КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 1

ЗАДАНИЕ № 1. ПРИВЕДИТЕ НАЗВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ПО ЗАМЕСТИТЕЛЬНОЙ И РАДИКАЛО-ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ (ДЛЯ МОНО- И БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ) НОМЕНКЛАТУРЕ ИЮПАК. УКАЖИТЕ ПРИНАДЛЕЖНОСТЬ КАЖДОГО ВЕЩЕСТВА К ОПРЕДЕЛЕННОМУ КЛАССУ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

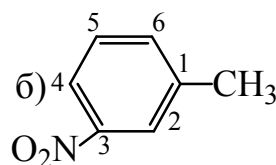


РЕШЕНИЕ:



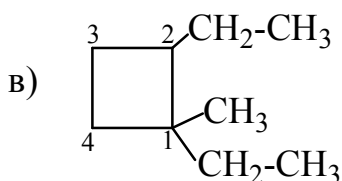
2-метилбензонитрил,
орто-метилбензонитрил,
орто-толилцианид

класс: ароматические нитрилы



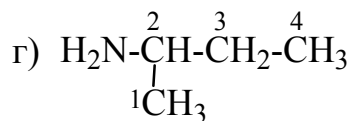
3-нитротолуол,
мета-нитротолуол

класс: ароматические
нитросоединения



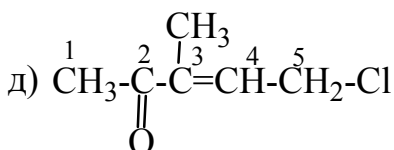
1-метил-1,2-диэтилциклобутан

класс: циклоалканы,
предельные углеводороды



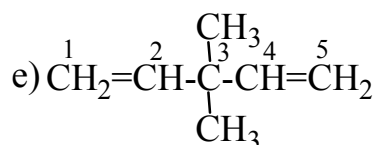
бутанамин-2, *втор*бутиламин

класс: первичные
алифатические амины



3-метил-5-хлорпентен-3-он-2

класс: галогеносодержащие
непредельные кетоны



3,3-диметилпентадиен-1,4

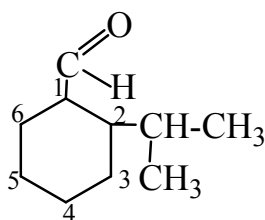
класс: алкадиены

ЗАДАНИЕ № 2. НАПИШИТЕ СТРУКТУРНЫЕ ФОРМУЛЫ СОЕДИНЕНИЙ И ДАЙТЕ ИМ НАЗВАНИЯ ПО ДРУГОЙ НОМЕНКЛАТУРЕ:

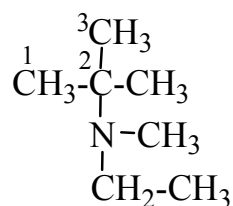
- 2-изопропилциклогексанкарбальдегид;
- метил*трет*бутилэтиламин;
- 2,2,4,4,6-пентаметилгептан;
- пара*-метоксибензойная кислота;
- изобутилизопропиловый эфир;
- 4,4-диметилпентин-2.

РЕШЕНИЕ:

- а) 2-изопропилциклогексанкарбальдегид

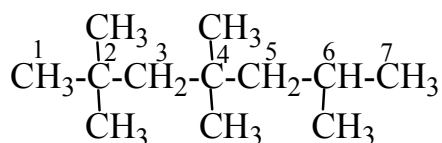


- б) метил*трет*бутилэтиламин



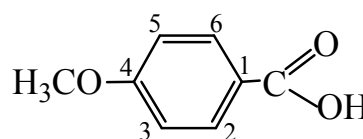
2-метил-N-метил-N-этилпропанамин-2

- в) 2,2,4,4,6-пентаметилгептан



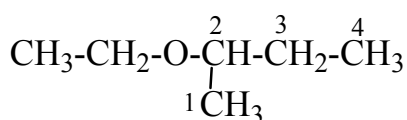
изобутилдиметилнеопентилметан

- г) *пара*-метоксибензойная кислота



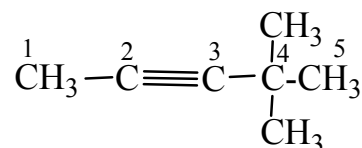
4-метоксибензойная кислота

- д) *втор*бутилэтиловый эфир



2-этоксипутан

- е) 4,4-диметилпентин-2

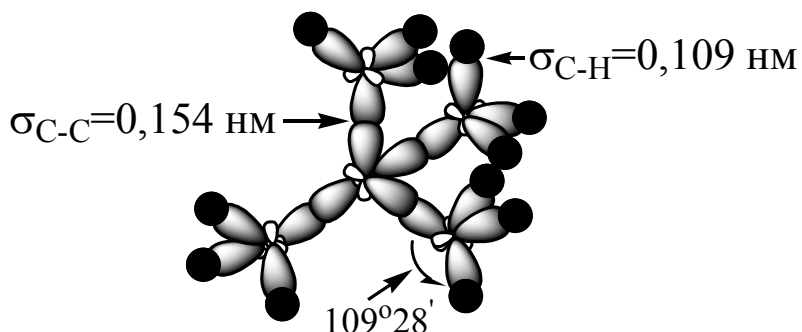
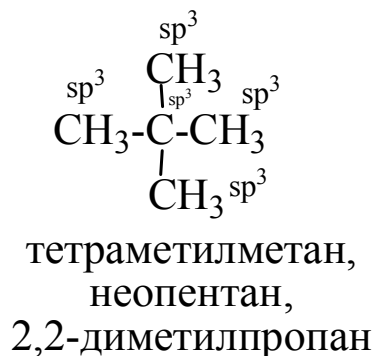


метил*трет*бутилацетилен

ЗАДАНИЕ № 3. ОХАРАКТЕРИЗУЙТЕ КАЖДОЕ ВАЛЕНТНОЕ СОСТОЯНИЕ АТОМА УГЛЕРОДА И СТРОЕНИЕ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ В МОЛЕКУЛАХ: А) ТЕТРАМЕТИЛМЕТАНА; Б) СИММЕТРИЧНОГО ИЗОПРОПИЛМЕТИЛЭТИЛЕНА; В) 2,5-ДИМЕТИЛГЕКСИНА-3. ПОКАЖИТЕ ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ПРОСТРАНСТВЕННУЮ НАПРАВЛЕННОСТЬ ВСЕХ σ - И π -СВЯЗЕЙ, ОБОЗНАЧЬТЕ ТИП ГИБРИДИЗАЦИИ АТОМА УГЛЕРОДА, ВАЛЕНТНЫЕ УГЛЫ И ДЛИНЫ СВЯЗЕЙ.

РЕШЕНИЕ:

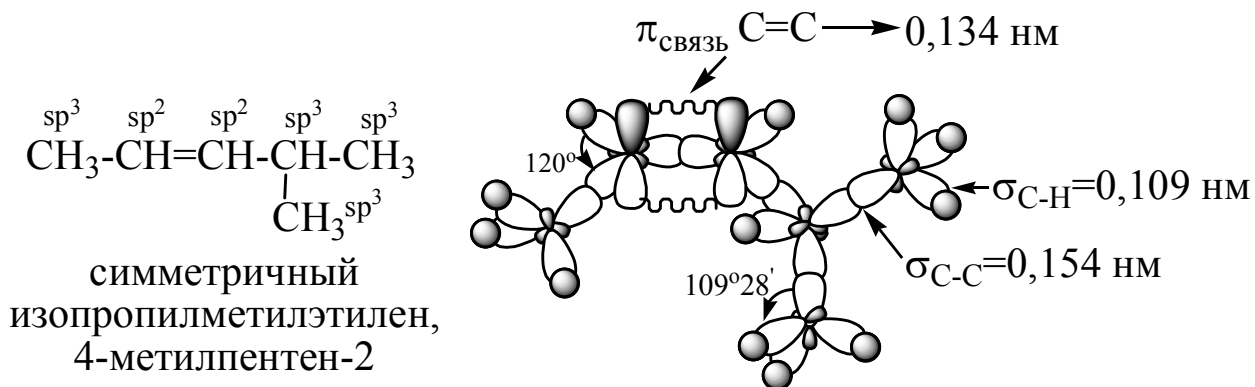
а). В молекуле **тетраметилметана** (неопентана, 2,2-диметилпропана) все атомы углерода находятся в sp^3 -гибридизации и имеют тетраэдрическую форму.



В sp^3 -гибридизации участвуют 1 S и 3 P электронов атома углерода, их орбитали смешиваются, выравниваются по форме и энергии, в результате образуются 4 абсолютно одинаковые гибридные орбитали в форме неправильной восьмёрки, одна лопасть которой гораздо больше другой. Оси гибридных орбиталей направлены к вершинам правильного тетраэдра, и располагаются под углом $109^\circ 28'$ (нормальный валентный угол).

Тип связи — ковалентная (образуется за счёт обобществления пар электронов двух связываемых атомов). **Одинарная простая σ -связь** образуется за счёт перекрывания sp^3 -гибридных облаков соседних атомов углерода между собой и с электронными облаками атомов водорода. Наибольшая площадь перекрывания находится на линии, соединяющей центры атомов — **осевое перекрывание**. Длины связей составляют: $\sigma_{C-C} = 0,154 \text{ нм}$ и $\sigma_{C-H} = 0,109 \text{ нм}$.

б). В молекуле **симметричного изопропилметилэтилена** (4-метилпентена-2) атомы углерода находятся в sp^3 - и sp^2 -гибридизации.

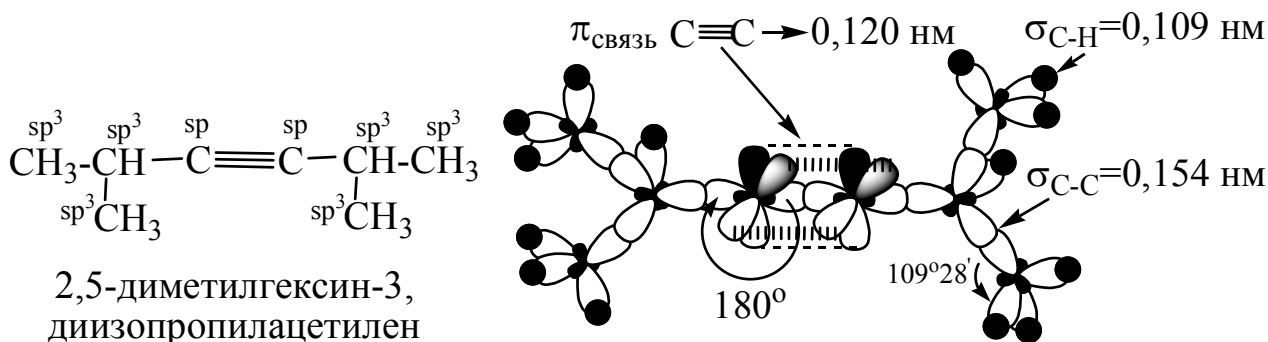


В sp^2 -гибридизации участвуют 1 S и 2 P электронов атома углерода, их орбитали смешиваются, выравниваются по форме и энергии, в результате образуются 3 абсолютно одинаковые гибридные орбитали в форме неправильной восьмёрки, которые лежат на одной плоскости под углом 120° . У

атома углерода в sp^2 -гибридизации остаётся негибридным один P -электрон. Его орбиталь имеет форму правильной восьмёрки и располагается в плоскости, перпендикулярной той, в которой лежат гибридные орбитали.

Тип связи — **ковалентная двойная**: одна **σ -связь** и одна **π -связь** — образована **боковым перекрыванием** негибридных P -электронных облаков (связь менее прочная, чем одинарная σ -связь, т.к. боковое перекрывание состоит из двух частей и площадь перекрывания невелика). Длина связи составляет: $\pi_{C=C} = 0,134$ нм.

в). В молекуле **2,5-диметилгексина-3** (диизопропилацетилен) атомы углерода находятся в sp^3 - и sp -гибридизации.

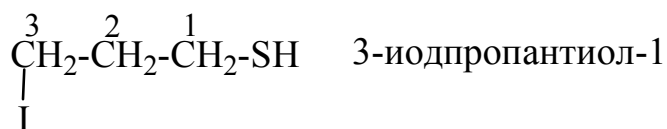


В sp -гибридизации участвуют 1 S и 1 P электронов атома углерода, их орбитали смешиваются, выравниваются по форме и энергии, в результате образуются 2 абсолютно одинаковые гибридные орбитали в форме неправильной восьмёрки, которые лежат на одной прямой, располагаются под углом 180° и направлены в противоположные от ядра стороны. У атома углерода в sp -гибридизации остаются негибридными два P -электрона. Их орбитали имеют форму правильной восьмёрки и располагаются в двух взаимно перпендикулярных плоскостях.

Тип связи — **ковалентная тройная**: одна **σ -связь** и две **π -связи** — образована **боковым перекрыванием** негибридных P -электронных облаков (связь еще менее прочная, чем двойная и одинарная). Длина связи составляет: $\pi_{C \equiv C} = 0,120$ нм.

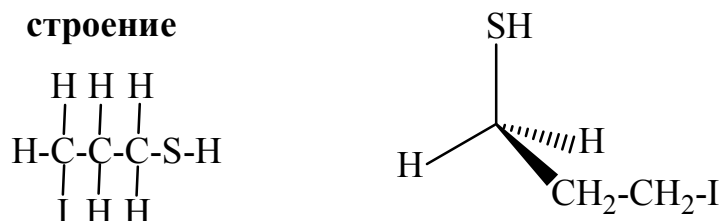
ЗАДАНИЕ № 4. С ПОМОЩЬЮ СООТВЕТСТВУЮЩИХ ФОРМУЛ ИЗОБРАЗИТЕ СТРОЕНИЕ, КОНФИГУРАЦИЮ И КОНФОРМАЦИИ В ПРОЕКЦИЯХ НЬЮМЕНА 3-ИОДПРОПАНТИОЛА-1. ДАЙТЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОНЯТИЯМ: СТРОЕНИЕ, КОНФИГУРАЦИЯ И КОНФОРМАЦИИ, ОБЪЯСНИТЕ СПОСОБЫ ИХ ИЗОБРАЖЕНИЯ. ОХАРАКТЕРИЗУЙТЕ НАИМЕНЕЕ И НАИБОЛЕЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИ ВЫГОДНЫЕ КОНФОРМАЦИИ.

РЕШЕНИЕ:



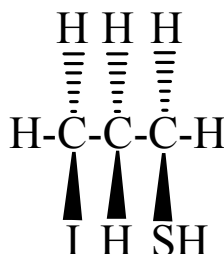
Все органические вещества характеризуются строением, конфигурацией и конформацией.

а). Строение – это последовательность химических связей атомов в молекуле.



Атом углерода, связанный с четырьмя другими атомами или атомными группами (лигандами) имеет в пространстве тетраэдрическую конфигурацию, т.е. атом углерода находится в центре воображаемого тетраэдра, а 4 лиганда находятся в вершинах этого тетраэдра.

б). Конфигурация – это пространственное расположение атомов или атомных группировок (лигандов).

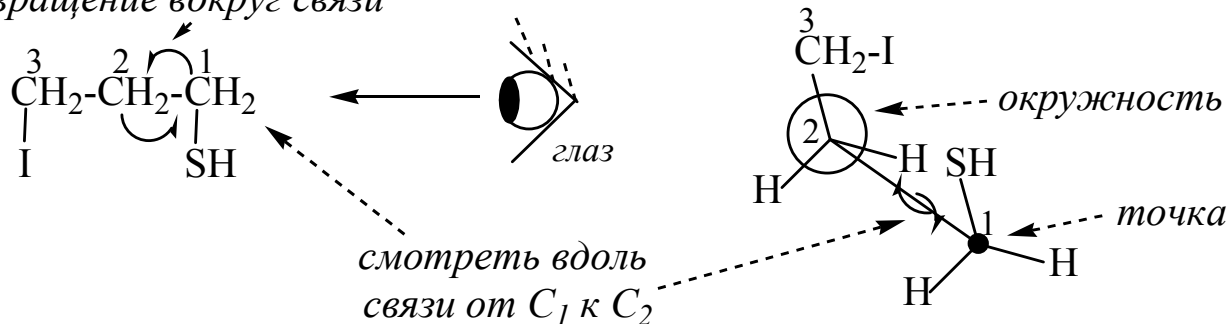


Изображается конфигурация молекул стереохимическими формулами. В этих формулах атом углерода и две его связи располагаются в плоскости бумаги. Две другие связи будут выходить из плоскости: та, которая направлена к наблюдателю – изображается жирным клином, другая – которая, уходит за плоскость, изображается заштрихованным клином.

в). Конформации – поворотные изомеры – различные геометрические формы молекулы, переходящие друг в друга путём вращения вокруг С-С – простых связей.

SP³-гибридизованные атомы углерода связаны σ-связью, которая обладает цилиндрической симметрией. Вокруг этой связи возможно вращение, и если нет препятствий – то оно совершается с большой скоростью. В результате чего заместители меняют своё положение относительно друг друга в пространстве, т.е. молекула находится в различных **конформационных состояниях**.

вращение вокруг связи



Конформацию принято изображать в виде проекционных формул **Ньюмена**, которые получаются в результате рассмотрения соединения вдоль связи $C_1 \rightarrow C_2$. Ближайший к наблюдателю атом углерода (C_1) обозначают **точкой**, а удаленный от наблюдателя атом углерода (C_2) обозначают **окружностью**. Взаимное положение заместителей характеризуется **углом поворота** (торсионным углом) φ относительно друг друга. В зависимости от этого угла возникают различные конформации:

$$\varphi = 0^\circ$$

$$\varphi = 120^\circ$$

$$\varphi = 240^\circ$$

заслонённые

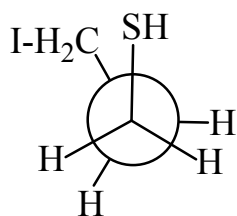
$$\varphi = 60^\circ$$

$$\varphi = 180^\circ \text{ (заторможенная)}$$

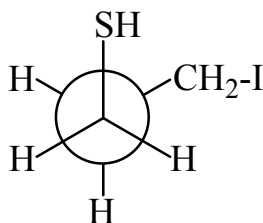
$$\varphi = 300^\circ$$

скошенные

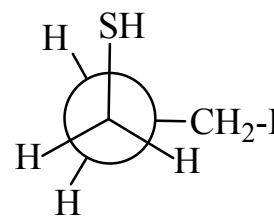
конформации Ньюмена



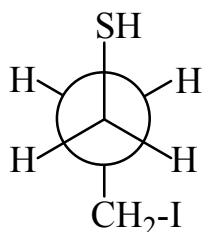
$\varphi = 0^\circ$,
заслонённая



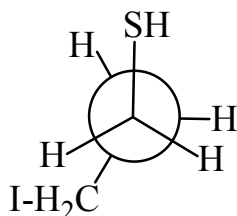
$\varphi = 60^\circ$,
скошенная



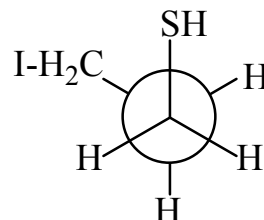
$\varphi = 120^\circ$,
заслонённая



$\varphi = 180^\circ$,
заторможенная



$\varphi = 240^\circ$,
заслонённая



$\varphi = 300^\circ$,
скошенная

Поворотные изомеры обладают определенной потенциальной энергией. Если расстояние между заместителями **малó**, то степень отталкивания между

ними **велика**, а следовательно, **велика** и энергия. Наименьшее расстояние между заместителями – в заслонённой конформации ($\varphi = 0^\circ$) – поэтому она энергетически **наименее выгодна**. В заторможенной (анти-) конформации заместители наиболее удалены друг от друга ($\varphi = 180^\circ$), поэтому энергия их взаимодействия мала, следовательно, это энергетически **самая выгодная** конформация.

ЗАДАНИЕ № 5. ОХАРАКТЕРИЗУЙТЕ, КАКИЕ ИЗ ПЕРЕЧИСЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЯВЛЯЮТСЯ ХИРАЛЬНЫМИ. ОБОЗНАЧЬТЕ ЦЕНТР ХИРАЛЬНОСТИ. ДЛЯ ХИРАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НАПИШИТЕ ФОРМУЛЫ ЭНАНТИОМЕРОВ, ПРИВЕДИТЕ ИХ НАЗВАНИЯ ПО D, L – СИСТЕМЕ ОБОЗНАЧЕНИЙ. ДАЙТЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОНЯТИЯМ: ХИРАЛЬНОСТЬ И ЭНАНТИОМЕРЫ, ОБЪЯСНИТЕ СПОСОБЫ ИЗОБРАЖЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ СТЕРЕОИЗОМЕРОВ:

- | | |
|-----------------------------|---------------------------------|
| а) 3-метил-2-нитробутаналь; | в) <i>трет</i> бутиловый спирт; |
| б) пентантиол-2; | г) <i>втор</i> бутиловый спирт. |

РЕШЕНИЕ:

Тетраэдрический атом углерода, соединённый с **четырьмя различными** заместителями называется асимметрическим (C^*) или **центром хиральности**. Молекулы, содержащие асимметрический атом углерода называются **хиральными**.

Хиральность – это свойство объекта быть несовместимым со своим зеркальным отражением. Хиральные молекулы существуют в виде пары конфигурационных изомеров, называемых энантиомерами. Количество стереоизомеров определяется формулой $N = 2^n$, где n – это число асимметрических атомов углерода (обозначаются звездочкой).

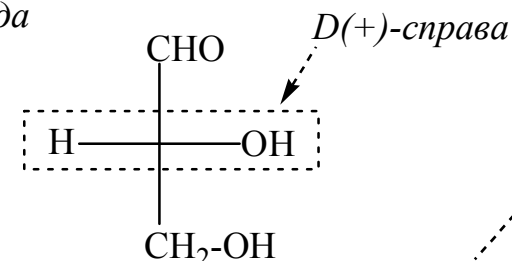
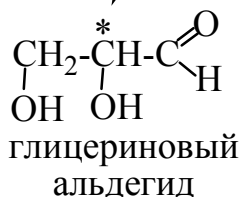
Энантиомеры – это стереоизомеры, молекулы которых относятся друг к другу как предмет и несовместимое с ним зеркальное изображение. Энантиомеры имеют одинаковое значение величины угла вращения, но противоположное направление (лево- и право- вращающие энантиомеры).

Обозначение конфигурации хиральных центров проводят с применением проекционных **формул Фишера**: хиральный атом углерода пишется в центре, вверху пишутся атомы углерода, находящиеся от начала до асимметрического атома, все остальные атомы углерода, стоящие после хирального пишутся внизу.

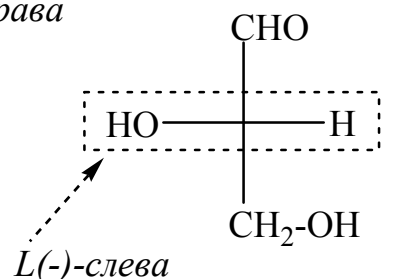
Для обозначения энантиомеров используется **относительная D, L – система обозначений**. При этом конфигурация соединения сравнивается (соотносится) с конфигурационным стандартом – **глицериновым альдегидом**.

По предложению М.А. Розанова (1906 г) буквами D- и L- была обозначена конфигурация (+) и (-) – глицериновых альдегидов соответственно. Знак вращения плоскости поляризованного света определяется экспериментально с помощью приборов поляриметров, и приводится в справочной литературе.

асимметрический (хиральный)
атом углерода



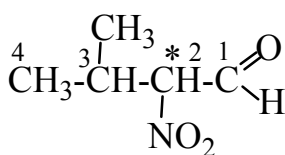
D(+)-глицириновый
альдегид



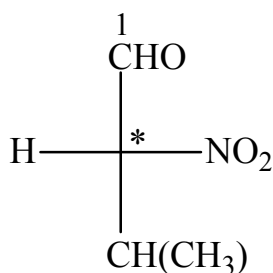
L(-)-глицириновый
альдегид

формулы Фишера

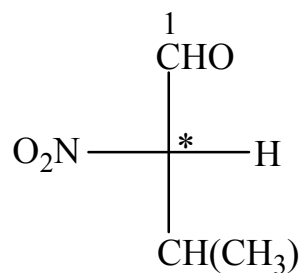
а). В молекуле **3-метил-2-нитробутаналь** имеется один асимметрический атом углерода (C₂), т.к. он связан с четырьмя разными заместителями: это альдегидная группа, нитро-группа, изопропил-радикал и атом водорода. Соединение является хиральным. Энантиомеры 3-метил-2-нитробутаналь:



3-метил-2-нитробутаналь,
α-нитроизовалериановый
альдегид

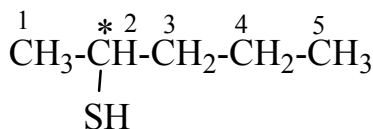


D-3-метил-
2-нитробутаналь

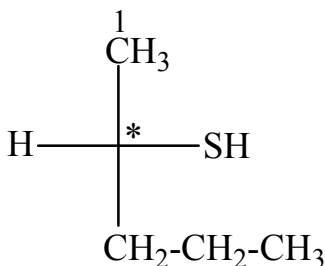


L-3-метил-
2-нитробутаналь

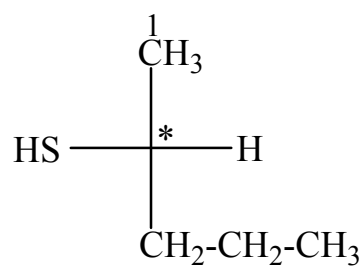
б). В молекуле **пентантиола-2** имеется один асимметрический атом углерода (C₂), т.к. он связан с четырьмя разными заместителями: это меркапто-группа, метил-радикал, пропил-радикал и атом водорода. Соединение является хиральным. Энантиомеры пентантиола-2:



пентантиол-2



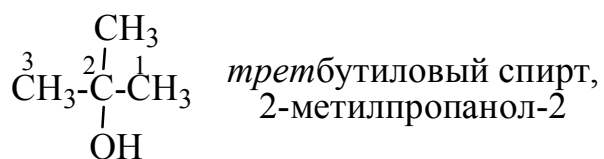
D-пентантиол-2



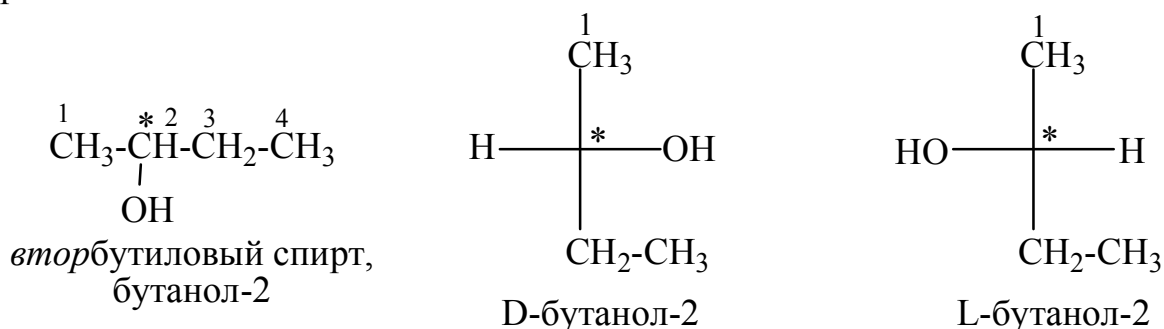
L-пентантиол-2

в). В молекуле **третбутилового спирта** (2-метилпропанола-2) нет асимметрических атомов углерода, т.к. у C₂ расположено кроме гидрокси-

группы – еще три метил-радикала. Соединение **не** является хиральным. Энантиомеров нет.



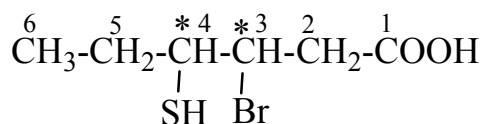
г). В молекуле **вторбутилового спирта** (бутанола-2) имеется один асимметрический атом углерода (C₂), т.к. он связан с четырьмя разными заместителями: это гидроксигруппа, метил-радикал, этил-радикал и атом водорода. Соединение является хиральным. Энантиомеры вторбутилового спирта:



Энантиомеры отличаются знаком угла вращения при одинаковой величине угла, и реакционной способностью по отношению к оптически активным соединениям. Другие физико-химические свойства одинаковые.

ЗАДАНИЕ № 6. НАПИШИТЕ ПРОЕКЦИОННЫЕ ФОРМУЛЫ ФИШЕРА ДЛЯ ВСЕХ СТЕРЕОИЗОМЕРОВ 3-БРОМ-4-МЕРКАПТОГЕКСАНОВОЙ КИСЛОТЫ. ОПРЕДЕЛИТЕ СРЕДИ НИХ ДИАСТЕРЕОМЕРЫ И ЭНАНТИОМЕРЫ. ДАЙТЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОНЯТИЮ: ДИАСТЕРЕОМЕРЫ, И ОБЪЯСНИТЕ СПОСОБЫ ИХ ОБОЗНАЧЕНИЯ. КАКИЕ СТЕРЕОИЗОМЕРЫ БУДУТ ОБЛАДАТЬ ОДИНАКОВЫМИ, А КАКИЕ РАЗЛИЧНЫМИ ФИЗИЧЕСКИМИ И ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ?

РЕШЕНИЕ:

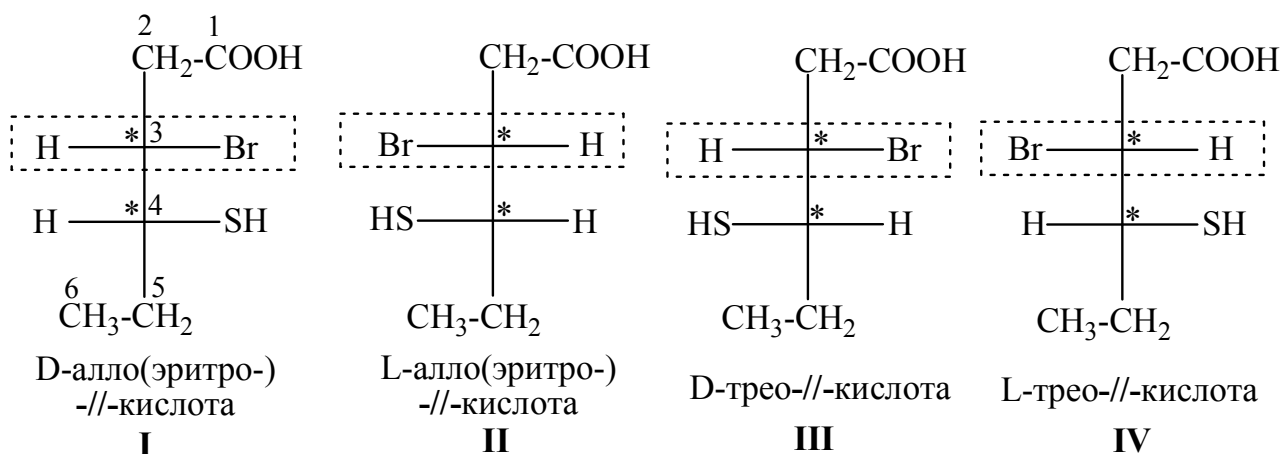


3-бром-4-меркаптогексановая кислота, β-бром-γ-меркаптокапроновая кислота

В молекуле **3-бром-4-меркаптогексановой кислоты** имеется два асимметрических атома углерода (C₃ и C₄). Исходя из формулы $N = 2^n$, где n – число асимметрических атомов углерода, у данного соединения **количество стереоизомеров равно 4** ($N = 2^2 = 4$).

С позиции симметрии все стереоизомеры разделяют на энантиомеры (см. выше) и диастереомеры. **Диастереомеры** – это стереоизомеры, молекулы которых не относятся друг к другу как предмет и несовместимое с ним зеркальное изображение. Энантиомеры обладают одинаковыми физическими и химическими свойствами, диастереомеры – разными.

Сtereoизомеры, в которых заместители (атомы или атомные группы, лиганды) находятся по одну сторону проекции, называются **алло- (эритро)-**формами; если эти же лиганды располагаются по разные стороны вертикальной линии проекции Фишера, то соответствующие им соединения называются **трео-**формами.



Пары соединений **I** и **II**, а также **III** и **IV** являются **энантиомерами** и обладают одинаковыми физическими и химическими свойствами.

Пары соединений **I** и **III**, **I** и **IV**, **II** и **III**, **II** и **IV** являются **диастереомерами** и обладают разными физическими и химическими свойствами.

ЗАДАНИЕ № 7. НАПИШИТЕ СТРУКТУРНЫЕ ФОРМУЛЫ π -ДИАСТЕРЕОМЕРОВ, ПРИВЕДИТЕ ИХ НАЗВАНИЯ ПО ЦИС-, ТРАНС- И E-, Z- СИСТЕМАМ ОБОЗНАЧЕНИЙ. ДАЙТЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОНЯТИЮ: π -ДИАСТЕРЕОМЕРЫ И ОБЪЯСНИТЕ СПОСОБЫ ИХ ОБОЗНАЧЕНИЯ:

а) гептен-2-нитрил;

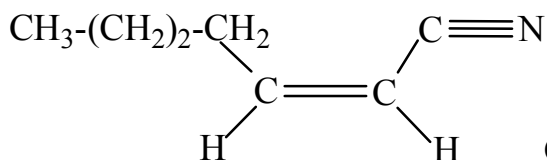
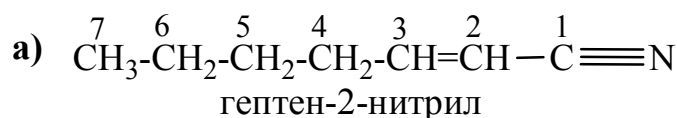
б) 2,2,5-триметилгексен-3.

РЕШЕНИЕ:

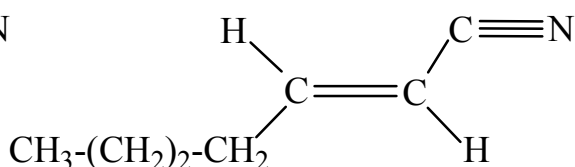
Некоторые алкены и их производные, которые содержат не идентичные заместители (лиганды) у одного атома углерода двойной связи, могут существовать в виде π -диастереомеров. Отличаются π -диастереомеры друг от друга различным положением заместителей (лигандов) относительно плоскости симметрии двойной π -связи. Для обозначения изомеров этого типа используют приставки **цис-** (одинаковые лиганды расположены по одну сторону двойной

связи) и **транс-** (одинаковые лиганды расположены по разные стороны двойной связи).

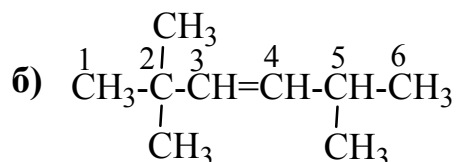
В случаях, когда у атомов углерода, связанных двойной связью, имеется разнообразный набор заместителей (лигандов), наиболее применимой в данном случае является **E-, Z-система** обозначений. В ее основе лежит принцип старшинства заместителей. Старшинство заместителей определяется исходя из величины атомного номера, чем больше атомный номер, тем старше заместитель. π -Диастереомер, у которого старшие заместители находятся по одну сторону плоскости π -связи, обозначаются как **Z-изомер** (от нем. *zusammen* - вместе); если старшие заместители расположены по разные стороны двойной связи – то называют как **E-изомер** (от нем. *entgegen* - напротив).



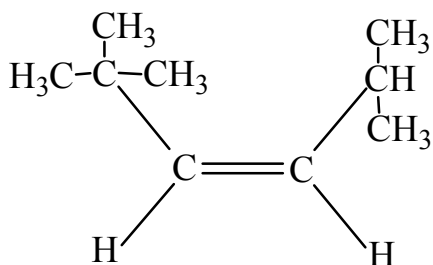
(**Z**)-гептен-2-нитрил,
цис-гептен-2-нитрил



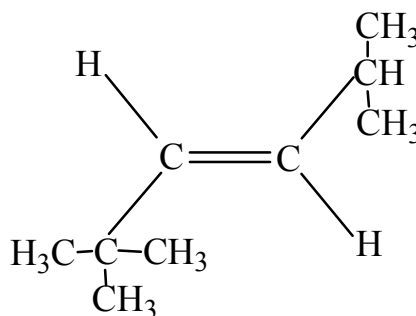
(**E**)-гептен-2-нитрил,
транс-гептен-2-нитрил



2,2,5-триметилгексен-3, симм. изопропил**трет**бутилэтилен



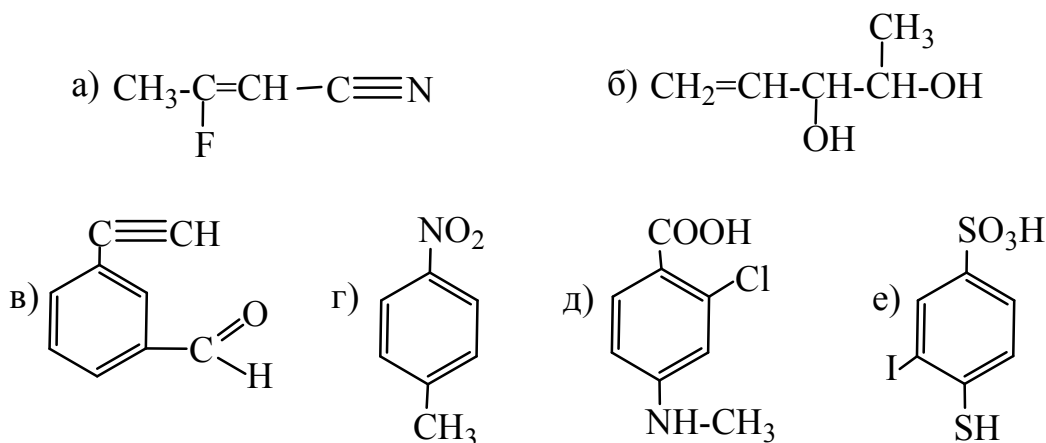
(**Z**)-2,2,5-триметилгексен-3,
цис-2,2,5-триметилгексен-3



(**E**)-2,2,5-триметилгексен-3,
транс-2,2,5-триметилгексен-3

π -Диастереомеры отличаются друг от друга физическими и химическими свойствами.

ЗАДАНИЕ № 8. ПРИВЕДИТЕ НАЗВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ, РАСПРЕДЕЛИТЕ В ИХ МОЛЕКУЛАХ ЭЛЕКТРОННУЮ ПЛОТНОСТЬ. УКАЖИТЕ ВИД И ЗНАК ЭЛЕКТРОННЫХ ЭФФЕКТОВ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ. ОБОЗНАЧЬТЕ ВИДЫ СОПРЯЖЕНИЯ, ЭЛЕКТРОНОДОНОРЫ И ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРЫ. ДАЙТЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОНЯТИЯМ: ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ, ИНДУКТИВНЫЙ И МЕЗОМЕРНЫЙ ЭФФЕКТЫ, ОБЪЯСНИТЕ СПОСОБЫ ИХ ОБОЗНАЧЕНИЯ.



РЕШЕНИЕ:

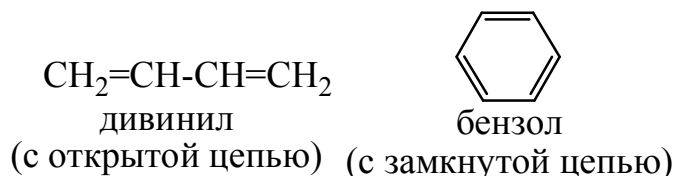
Составляющие молекулу атомы и группы атомов, испытывают взаимное влияние друг на друга, передающееся с помощью электронных и пространственных эффектов. **Электронные эффекты заместителей** – это способность заместителей передавать свое влияние по цепи ковалентно связанных атомов. Наиболее сильное влияние оказывают друг на друга атомы, непосредственно связанные между собой.

Выделяют два типа передачи электронного влияния: индуктивный и мезомерный эффекты. **Индуктивный эффект (I)** – это перераспределение электронной плотности по системе **простых σ -связей**, он слабый и затухает через 3-4 связи. Индуктивный эффект носит повсеместный характер и действует всегда, когда в молекуле есть разные по электроотрицательности атомы. Индуктивный эффект бывает положительный (**+I**) – в основном алкильные радикалы, такие заместители являются электронодонорами (ЭД) и отрицательный (**-I**) – практически все функциональные группы, такие заместители являются электроноакцепторами (ЭА). Графически индуктивный эффект обозначается прямой стрелкой (\rightarrow), совпадающей с валентной чертой, имеющей направление от менее электроотрицательного к более электроотрицательному атому.

Мезомерный эффект (M) – эффект сопряжения – это передача электронного влияния заместителей по сопряженной системе **π -связей**, не затухает по всей цепи сопряжения. Мезомерный эффект возникает не всегда, для его проявления нужны определенные условия – необходимо наличие в молекуле сопряженной системы. Сопряжение – это электронное взаимодействие, приводящее к перераспределению электронной плотности по

системе π -связей. Существует два типа сопряжения: 1. **π,π -сопряжение** ($= — =$). Если сопряжение связей осуществляется в молекулах, ионах и радикалах, в структуре которых двойные связи чередуются с простыми (одинарными) связями. 2. **p,π -сопряжение** ($= — \ddot{A}$). Если двойные связи чередуются с атомами, имеющими на p -орбитали неподеленные электроны.

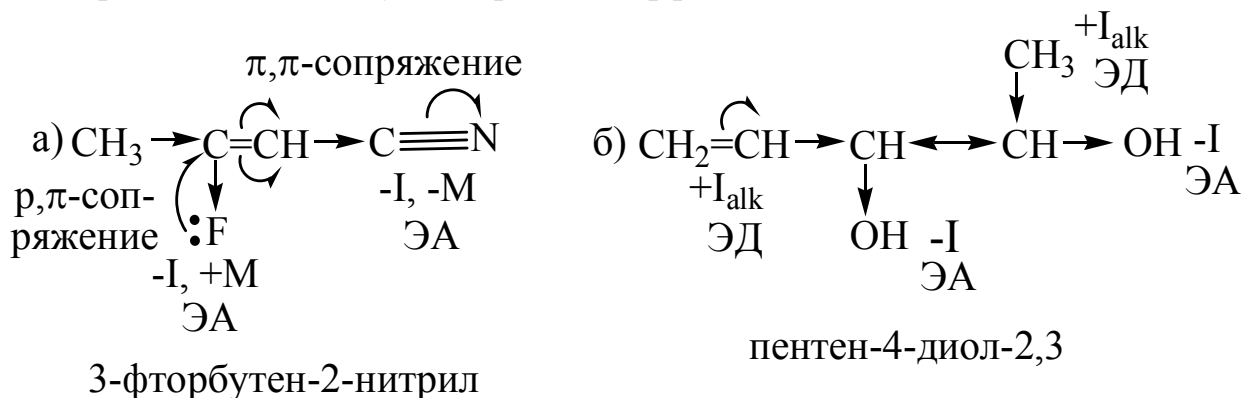
Сопряженные системы могут быть двух типов: с открытой цепью сопряжения (бутадиен-1,3) и замкнутой цепью сопряжения (бензол).

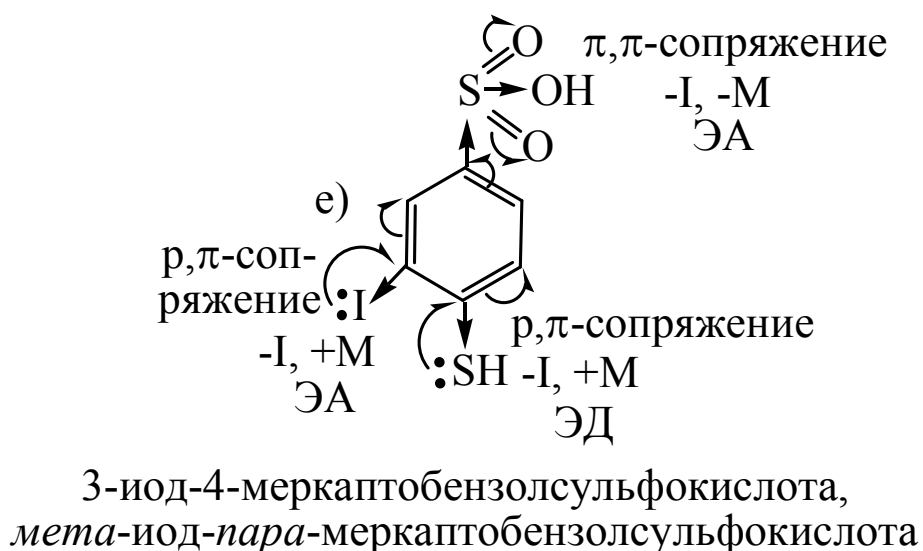
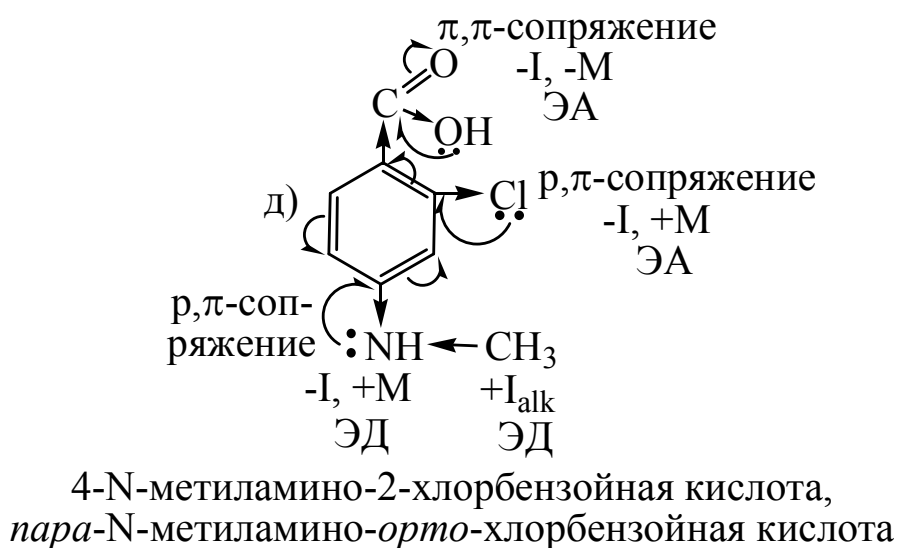
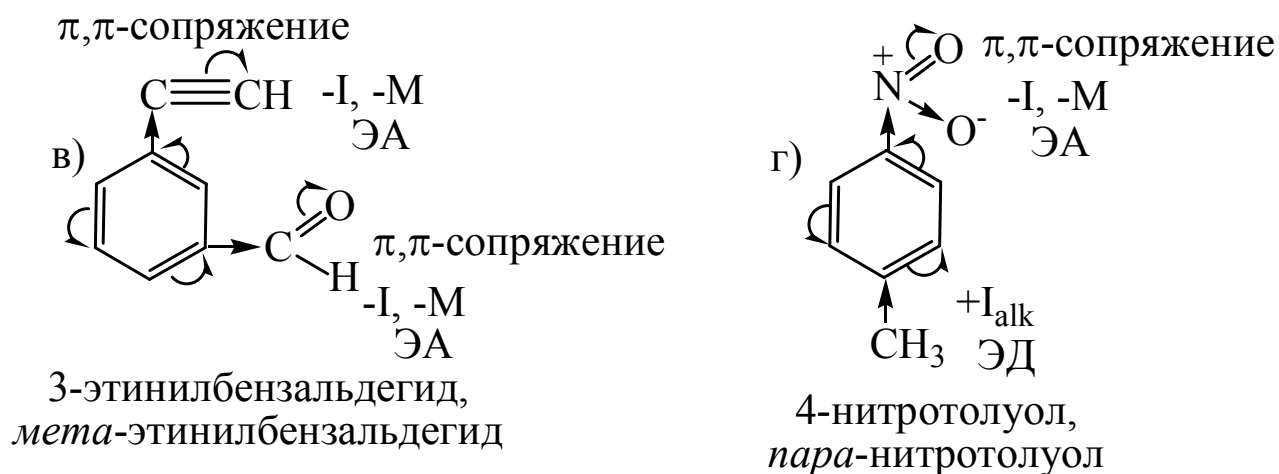


Системы сопряжения могут включать и гетероатомы. При этом, заместитель является участником сопряженной системы. Возможен вариант, когда сопряженная система существовала уже до введения в нее заместителя. И заместитель, введенный в сопряженную систему своими p - или π -электронами включается в эту сопряженную систему. Это производные бензола или диеновых углеводородов.

Мезомерный эффект бывает положительный ($+M$) – характерен для заместителей с неподеленной парой электронов, которые вступают в **p,π -сопряжение**, такие заместители являются электронодонорами (ЭД), кроме галогенов (они всегда ЭА, поскольку у них $-I$ гораздо сильнее $+M$). Также мезомерный эффект бывает отрицательный ($-M$) – характерен для заместителей, которые содержат кратные связи: атомов углерода, азота и серы с более электроотрицательным атомом, они вступают в **π,π -сопряжение**, такие заместители являются электроакцепторами (ЭА). Графически мезомерный эффект обозначается изогнутой стрелкой (\curvearrowright), начало которой показывает электроны, которые смещаются, а конец – атом, к которому смещаются электроны.

При оценке суммарного воздействия электронных эффектов заместителей, обычно мезомерный эффект оказывает большее влияние, чем индуктивный, исключение составляют галогены, у которых индуктивный эффект сильнее мезомерного (см. таблицу электронных эффектов заместителей).





Влияние заместителя на электронную плотность в молекуле определяется суммарным действием индуктивного и мезомерного эффекта: если заместители в целом по совокупности двух эффектов понижают электронную плотность в молекуле, то они являются электроноакцепторами (ЭА), и наоборот, если

заместители повышают электронную плотность в молекуле, то они являются электронодонорами (ЭД).

Таблица электронных эффектов заместителей

| Заместитель | Индуктивный эффект (I) | Мезомерный эффект (M) | Соотношение I и M в сопряженной системе |
|---|------------------------|-----------------------|---|
| Alk-: (-CH ₃ ; -C ₂ H ₅) | +I | - | - |
| -NH ₂ ; -NHR; NR ₂ | -I | +M | ЭД (+M>>-I) |
| O ⁻ | +I | +M | ЭД (+I, +M) |
| -OH | -I | +M | ЭД (+M>-I) |
| OAlk-: (-OCH ₃ ; -OC ₂ H ₅) | -I | +M | ЭД (+M>-I) |
| -SH; -SR | -I | +M | ЭД (+M>-I) |
| -F; -Cl; -Br; -I | -I | +M | ЭА (-I>>+M) |
| -CHO | -I | -M | ЭА (-I, -M) |
| -COOH | -I | -M | ЭА (-I, -M) |
| -C≡N | -I | -M | ЭА (-I, -M) |
| SO ₃ H | -I | -M | ЭА (-I, -M) |
| -NO ₂ | -I | -M | ЭА (-I, -M) |

ЗАДАНИЕ № 9. НАПИШИТЕ СТРУКТУРНЫЕ ФОРМУЛЫ И СРАВНИТЕ КИСЛОТНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ, УКАЖИТЕ ТИП КАЖДОЙ КИСЛОТЫ БРЁНСТЕДА. ДЛЯ ИЗОБУТИЛМЕРКАПТАНА НАПИШИТЕ РЕАКЦИЮ ОБРАЗОВАНИЯ СОЛИ. ОХАРАКТЕРИЗУЙТЕ КИСЛОТНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ПРИВЕДИТЕ КЛАССИФИКАЦИЮ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ.

- а) хлоруксусная кислота;
 б) *втор*бутиловый спирт;
 в) *бу*тиловый спирт;

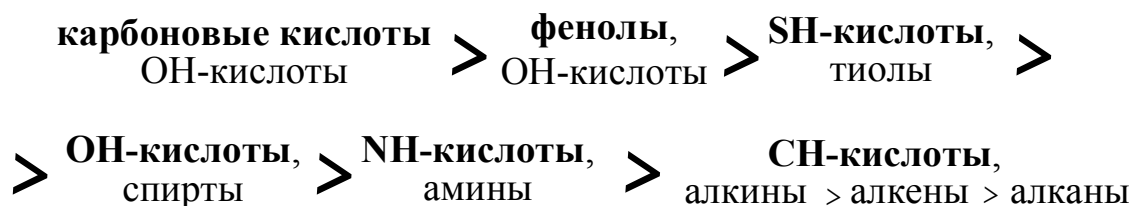
- г) аминоксусная кислота;
 д) изобутилмеркаптан;
 е) *трет*бутиламин.

РЕШЕНИЕ:

Кислоты – это вещества, способные отдавать протон (доноры протона). Любое органическое соединение, имеющее связанный с элементом атом водорода может относиться к кислотам Брёнстеда-Лоури. Любое органическое соединение, имеющее связанный с элементом атом водорода могут относиться к кислотам Брёнстеда-Лоури.

В зависимости от атома в центре кислотности (центр кислотности – это элемент и связанный с ним атом водорода), выделяют 4 типа органических кислот: С-Н – кислоты, N-Н – кислоты, О-Н – кислоты и S-Н – кислоты.

Кислотность различных классов органических соединений изменяется в следующем ряду:



При этом в пределах одного типа кислот, кислотность зависит от строения радикала: алифатические радикалы за счёт +I-эффекта понижают кислотность (чем длиннее и разветвлённее радикал, тем сильнее его +I-эффект), а ароматические радикалы наоборот повышают кислотные свойства, за счет делокализации отрицательного заряда по сопряженной системе бензольного кольца. Заместители, введенные в радикалы, также оказывают влияние на кислотность: ЭД-заместители понижают кислотность, а ЭА-заместители – её повышают.

- а) $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-COOH} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$ хлоруксусная кислота, 2-хлорэтановая кислота, тип: **ОН-кислота** ①
- б) $\begin{array}{c} \text{ЭД} \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ вторбутиловый спирт, бутанол-2 тип: **ОН-кислота** ⑤
- в) $\begin{array}{c} \text{ЭД} \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH} \end{array}$ бутиловый спирт, бутанол-1 тип: **ОН-кислота** ④
- г) $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-COOH} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$ аминуксусная кислота, 2-аминоэтановая кислота, тип: **ОН-кислота** ②
- д) $\begin{array}{c} \text{ЭД} \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-SH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ изобутилмеркаптан, 2-метилпропантиол-1 тип: **SH-кислота** ③
- е) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{-C-CH}_3 \\ | \\ \text{ЭД NH}_2 \end{array}$ третбутиламин, 2-метилпропанамин-2 тип: **NH-кислота** ⑥

1 → 6

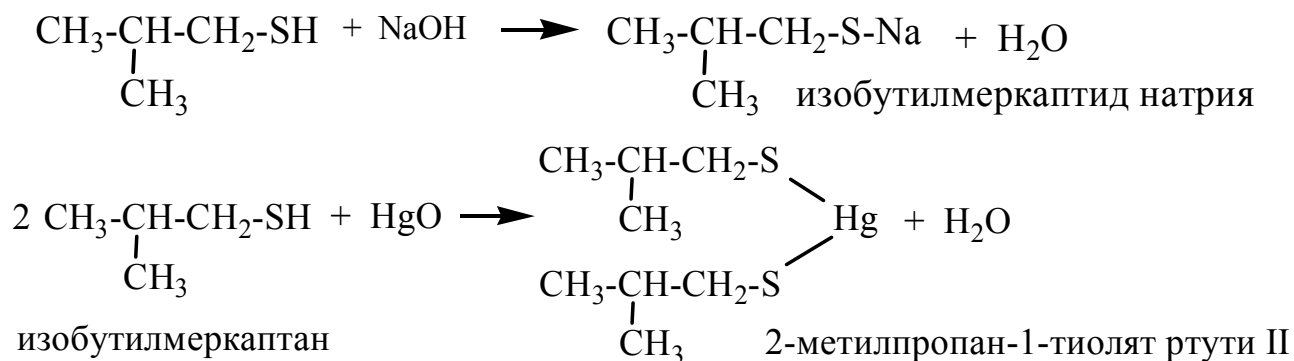
уменьшение кислотных свойств

Таким образом, по кислотным свойствам предложенные соединения можно расположить в следующем порядке: самые сильные кислоты – это карбоновые

(образец а и г), причем хлор в силу большей электроотрицательности атома (3,1) по сравнению с азотом (электроотрицательность атома 3,0) будет являться более сильным ЭА-заместителем, следовательно, хлоруксусная кислота (а) будет сильнее аминоксусной (г). Затем в ряду будут стоять более слабые SH-кислоты – это изобутилмеркаптан (д) и OH-кислоты (б и в), причем бутиловый спирт (в) как кислота будет сильнее *втор*бутилового (б) из-за меньшей разветвленности радикала. И в конце ряда – еще более слабые NH-кислоты – это *трет*бутиламин (е).

Ряд убывания кислотности: а) > г) > д) > в) > б) > е).

Тиолы (SH-кислоты) как более сильные кислоты, реагируют со щелочами, а также с оксидами, гидроксидами и солями тяжелых металлов. Способность тиолов связывать ионы тяжелых металлов обусловила использование их в качестве противоядий при отравлениях соединениями мышьяка, ртути, хрома, висмута и др. (препараты – унитиол, БАЛ (британский антилюизит), дикаптол).



ЗАДАНИЕ № 10. НАПИШИТЕ СТРУКТУРНЫЕ ФОРМУЛЫ И СРАВНИТЕ ОСНОВНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ, УКАЖИТЕ ТИПЫ ВСЕХ ОСНОВАНИЙ БРЁНСТЕДА. ДЛЯ N-ЭТИЛАНИЛИНА НАПИШИТЕ РЕАКЦИЮ ОБРАЗОВАНИЯ СОЛИ. ОХАРАКТЕРИЗУЙТЕ ОСНОВНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ПРИВЕДИТЕ КЛАССИФИКАЦИЮ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ.

- | | |
|----------------------------|------------------|
| а) N-этиланилин; | г) диэтиламин; |
| б) изопропилэтиловый эфир; | д) пропантиол-2; |
| в) анилин; | е) 2-броманилин. |

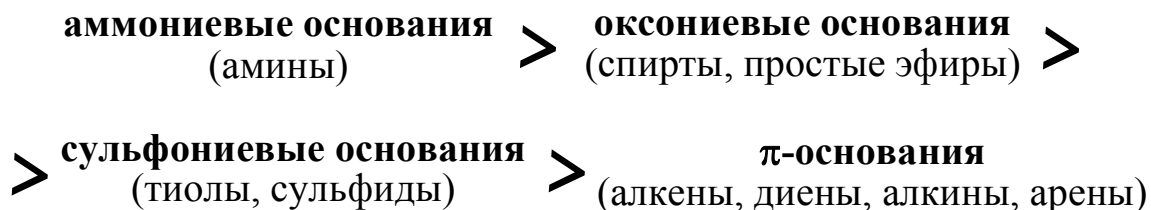
РЕШЕНИЕ:

Основания – это вещества, способные присоединять протон (акцепторы протона). Для образования химической связи с протоном основание должно иметь либо неподеленную пару электронов у гетероатома (образуется ковалентная связь), либо π -молекулярную орбиталь (короткоживущие π -комплексы). Следовательно, в зависимости от природы основного центра, органические основания делят на 2 группы: n -основания и π -основания.

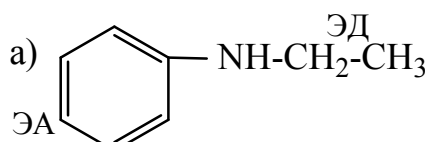
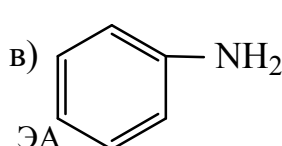
В зависимости от атома в центре n-оснóвности (центр n-оснóвности – это атом, несущий неподеленную пару электронов), выделяют 3 типа органических **n-оснований**: аммониевые (центром основности является атом азота), оксониевые (центром основности является атом кислорода) и сульфониевые (центром основности является атом серы).

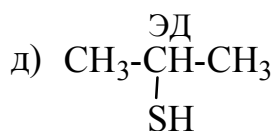
К **π-основаниям** относятся алкены, алкодиены, алкины и арены. В π-основаниях центром основности являются электроны π-связи.

Оснóвность различных классов органических соединений изменяется в следующем ряду:



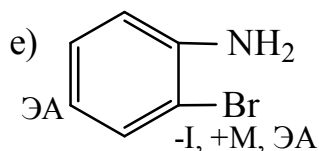
При этом в пределах одного типа оснований, основность зависит от строения радикала: алифатические радикалы за счёт +I-эффекта повышают основность (чем разветвленное радикал, тем сильнее его +I-эффект), а ароматические радикалы наоборот понижают основные свойства за счет делокализации электронной плотности по бензольному кольцу (p,π-сопряжение, +M-эффект). Заместители, введенные в радикалы, также оказывают влияние на основность: ЭД-заместители повышают основность, а ЭА-заместители – её понижают.

- а)  $\text{NH}-\overset{\text{ЭД}}{\text{CH}_2}-\text{CH}_3$ N-этиланилин, фенилэтиламин
аммониевое ароматическое
вторичное основание (2)
- б) $\text{CH}_3-\overset{\text{ЭД}}{\underset{\text{O}-\overset{\text{ЭД}}{\text{CH}_2}-\text{CH}_3}{\text{CH}}}-\text{CH}_3$ изопропилэтиловый эфир, 2-этоксипропан
оксониевое основание (5)
- в)  NH_2 анилин, фениламин
аммониевое ароматическое
первичное основание (3)
- г) $\text{CH}_3-\overset{\text{ЭД}}{\text{CH}_2}-\text{NH}-\overset{\text{ЭД}}{\text{CH}_2}-\text{CH}_3$ диэтиламин, N-этилэтанами-1
аммониевое алифатическое
вторичное основание (1)



пропантиол-2, изопропилмеркаптан
сульфониевое основание

6



2-броманилин, *орто*-броманилин
аммониевое ароматическое
первичное основание

4

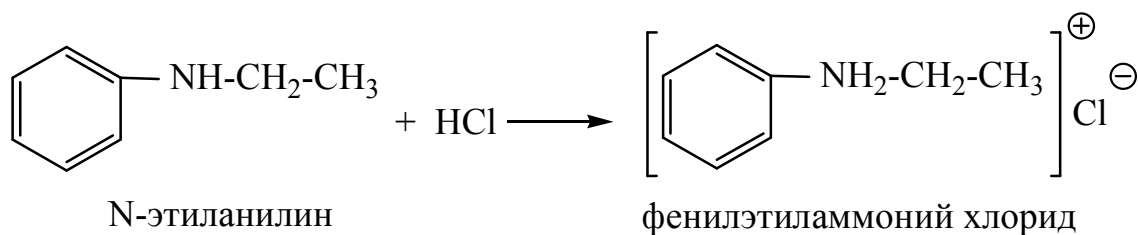
1 \longrightarrow 6

уменьшение основных свойств

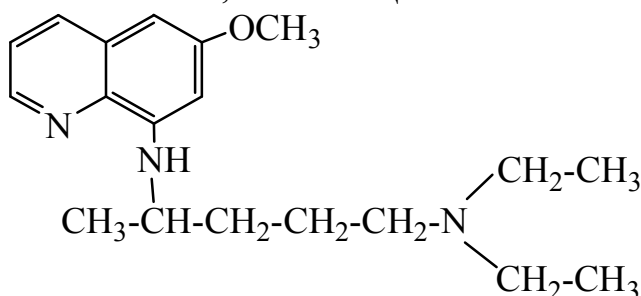
Таким образом, по основным свойствам предложенные соединения можно расположить в следующем порядке: самые сильные – это аммониевые алифатические вторичные основания (г – диэтиламин), после чего по уменьшению основности располагаются ароматические аммониевые основания (а, в, е): при этом вторичные основания (а – N-этиланилин) сильнее первичных (в – анилин), а амин с ЭА-заместителем (бромом) в ароматическом кольце (е – 2-броманилин) будет является самым слабым из аммониевых оснований. Затем в ряду будут стоять более слабые оксониевые основания – это изопропилэтиловый эфир (б) и сульфониевые основания – это пропантиол-2(д).

Ряд убывания основности: г) > а) > в) > е) > б) > д).

Поскольку ароматические амины всегда слабее аминов алифатического ряда, то будут образовывать соли только с сильными минеральными кислотами:



ЗАДАНИЕ № 11. ПЛАЗМОХИН, ИМЕЮЩИЙ ФОРМУЛУ:

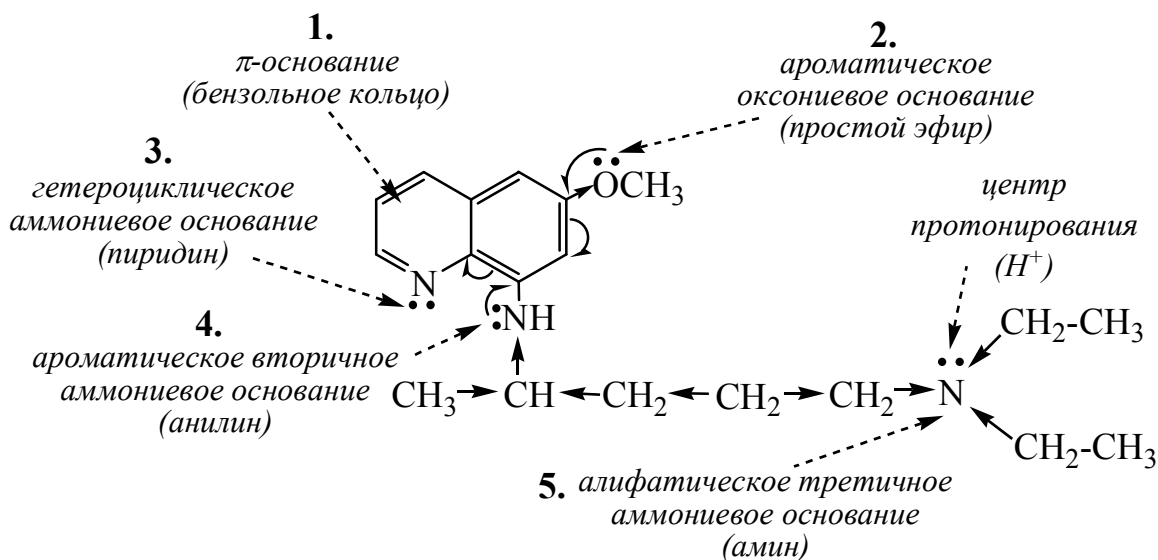


ПРИМЕНЯЕТСЯ В МЕДИЦИНСКОЙ ПРАКТИКЕ ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ МАЛЯРИИ. РАСПРЕДЕЛИТЕ ЭЛЕКТРОННУЮ ПЛОТНОСТЬ И ПРОВЕДИТЕ КАЧЕСТВЕННОЕ СРАВНЕНИЕ ЦЕНТРОВ ОСНОВНОСТИ В

ЕГО МОЛЕКУЛЕ. УКАЖИТЕ, ПО КАКОМУ ИЗ НИХ ПОЙДЁТ ОБРАЗОВАНИЕ СОЛИ. ПРИВЕДИТЕ РЕАКЦИЮ ОБРАЗОВАНИЯ СОЛИ. ОХАРАКТЕРИЗУЙТЕ БИОЛОГИЧЕСКУЮ ВАЖНОСТЬ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ.

РЕШЕНИЕ:

Большинство биологически активных соединений и лекарственных препаратов выделяют из биологического материала (лекарственного сырья, биологических жидкостей) изменяя степень их ионизации, в виде солей с катионными или анионными центрами. Различия в степени ионизации обеспечивают также избирательность действия лекарственного препарата (проникновение через мембраны в плазму крови или клетку, всасывание из желудочно-кишечного тракта, адсорбция на поверхностях ферментов, возможная ионизация центров рецептора в зависимости от pH и т.д.). Таким образом, изменяя степень ионизации можно контролировать эффективность действия лекарственных веществ, поскольку способность проникновения лекарства к рецептору зависит от pH среды и препарата. К тому же многие не растворимые в воде лекарственные вещества не могут применяться в инъекционной форме, в отличие от их солей, которые хорошо растворимы в воде.



В молекуле плазмохина содержится пять потенциальных центров основности:

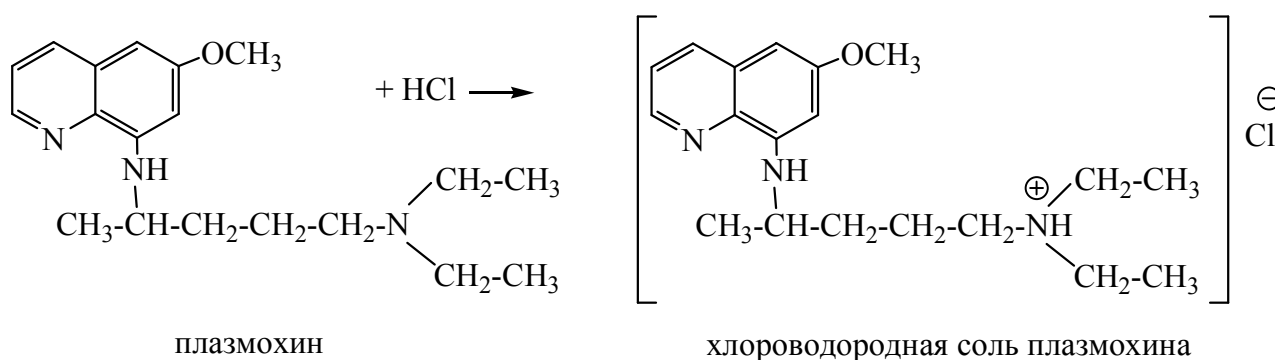
1 – π -основание (бензольное кольцо) – самое слабое из всех оснований.

2 – оксониевое ароматическое основание (простой эфир: $-\text{OCH}_3$), оксониевые основания гораздо слабее аммониевых.

3 – аммониевое гетероциклическое основание (пиридин) – атом азота гетероцикла находится в sp^2 -гибридации и его электроотрицательность выше чем не у гетероциклического азота, поэтому данное основание слабее других аммониевых.

4 – аммониевое ароматическое основание (вторичное, анилин) – неподеленная пара электронов атома азота находится в p, π -сопряжении с бензольным кольцом, поэтому электронная плотность (пара электронов) азота делокализована по сопряженной системе бензольного кольца, и такие основания гораздо слабее алифатических аммониевых.

5 – аммониевое алифатическое основание (третичный амин) – сильное основание, т.к. на атоме азота самая высокая электронная плотность за счет наличия доступной неподелённой пары электронов азота и электронодонорного влияния трёх алкильных радикалов. Данное основание будет является центром протонирования, по которому пойдет образование соли.

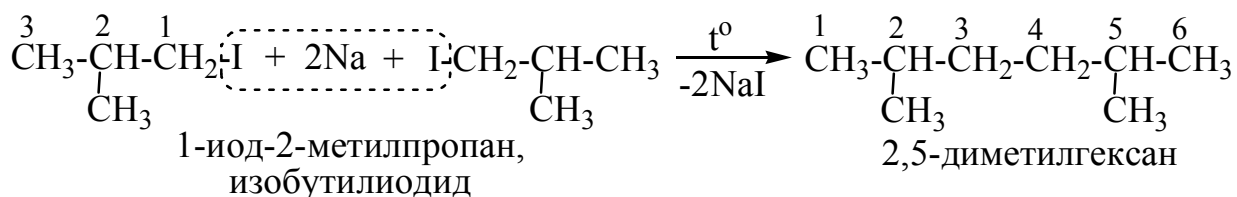


ЗАДАНИЕ № 12. ПРИВЕДИТЕ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ 2,5-ДИМЕТИЛГЕКСАНА ДВУМЯ СПОСОБАМИ. НАПИШИТЕ ДЛЯ НЕГО РЕАКЦИИ БРОМИРОВАНИЯ, НИТРОВАНИЯ, СУЛЬФИРОВАНИЯ. ВСЕМ СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ. ОПИШИТЕ МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ БРОМИРОВАНИЯ.

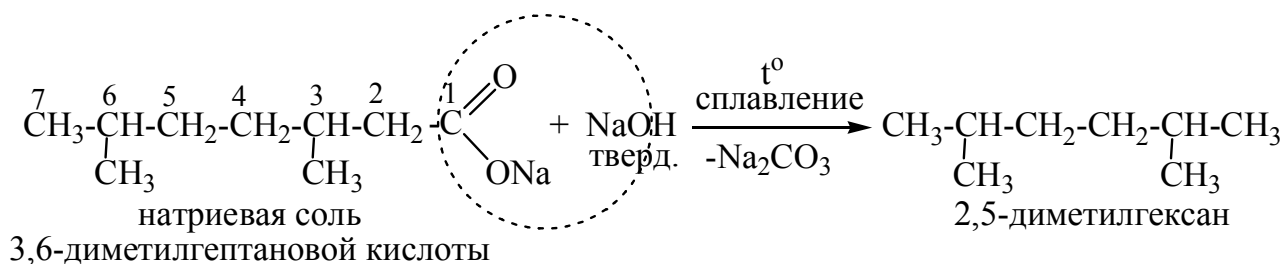
РЕШЕНИЕ:

Поскольку 2,5-диметилгексан является симметричным алканом, то наиболее оптимальным будет предложить для его получения следующие способы:

1. Сочетание галогеноалканов с металлическим натрием (реакция Вюрца, 1855 г). Получаются симметричные алканы с удвоенным числом атомов углерода в молекуле:

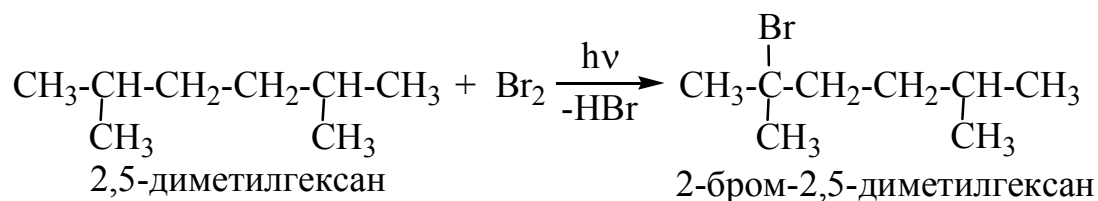


2. Сплавление солей карбоновых кислот со щелочами. При сплавлении образуется алкан, имеющий на один атом углерода меньше, чем в исходной соли.



Алканы (парафины) – относительно инертные вещества, для которых характерно небольшое количество простых реакций. Высокая прочность σ – связей C–C и C–H, а также неполярность связи C–C и очень низкая полярность связи C–H, обуславливают значительную химическую устойчивость алканов. Для алканов характерны реакции замещения, идущие по радикальному типу с гомолитическим разрывом связи C–H (как более доступной для атаки химическими реагентами, т.к. находится на поверхности молекулы), обозначаемые S_R .

1. Галогенирование. При взаимодействии алкана с галогенами (хлором или бромом) под действием УФ – излучения получают галогенопроизводные. При этом, реакция хлорирования не избирательна, атом хлора связывается с любым атомом водорода, с которым он сталкивается. Бромирование алканов протекает с высокой избирательностью, такие реакции называются **региоселективными**.

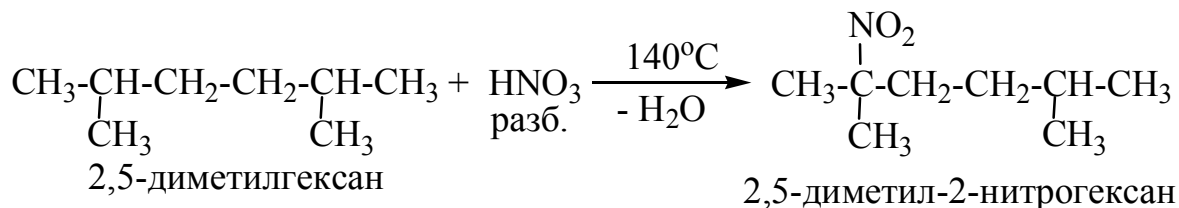


Атом брома является менее реакционноспособным и проявляет большую избирательность в отрыве атома водорода от третичного атома углерода, затем от вторичного и в последнюю очередь от первичного. Это объясняется различием в прочности связи C–H у первичного, вторичного и третичного атомов углерода. Поэтому и устойчивость образующихся при этом радикалов будет уменьшаться в ряду:

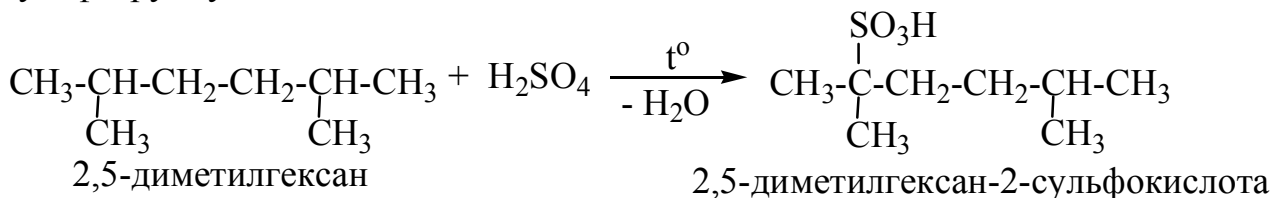


Чем стабильнее свободный радикал, тем легче и быстрее он образуется.

2. Нитрование. При действии на алкан разбавленной HNO_3 (10–20%) при $t^\circ=140^\circ\text{C}$ (Коновалов, 1888г.) получают нитросоединения. Это жидкофазное нитрование называется **реакцией Коновалова** и характеризуется высокой региоселективностью.



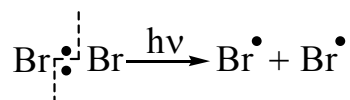
3. Сульфирование. Предельные углеводороды при обычных условиях устойчивы к действию концентрированной серной кислоты. При высокой температуре она действует как окислитель. При слабом нагревании дымящая серная кислота сульфировает алканы, т.е. атом водорода в них замещается на сульфогруппу:



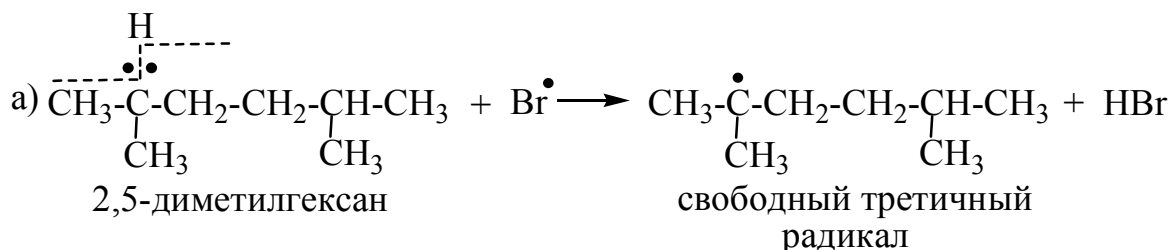
Механизм реакции радикального замещения (S_R) на примере бромирования

Реакция носит цепной характер и протекает в несколько стадий:

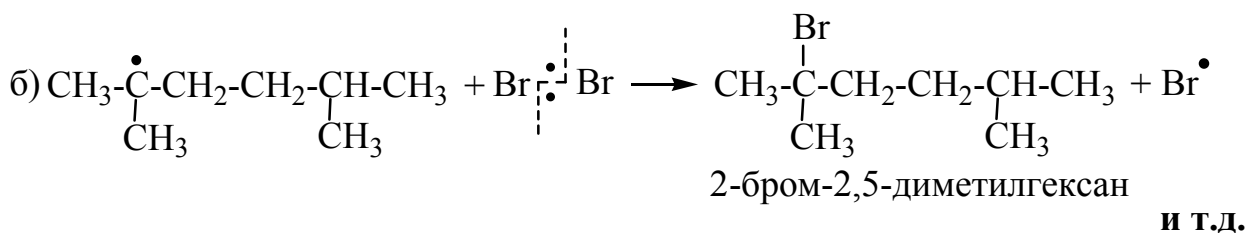
I стадия. Инициирование (зарождение) цепи. Молекулы брома поглощают энергию кванта света и образуют свободные радикалы:



II стадия. Рост цепи. Образовавшийся радикал брома отрывает менее прочно связанный с углеродом атом водорода (у третичного атома углерода), и образуется новый наиболее устойчивый алкильный радикал – третичный:

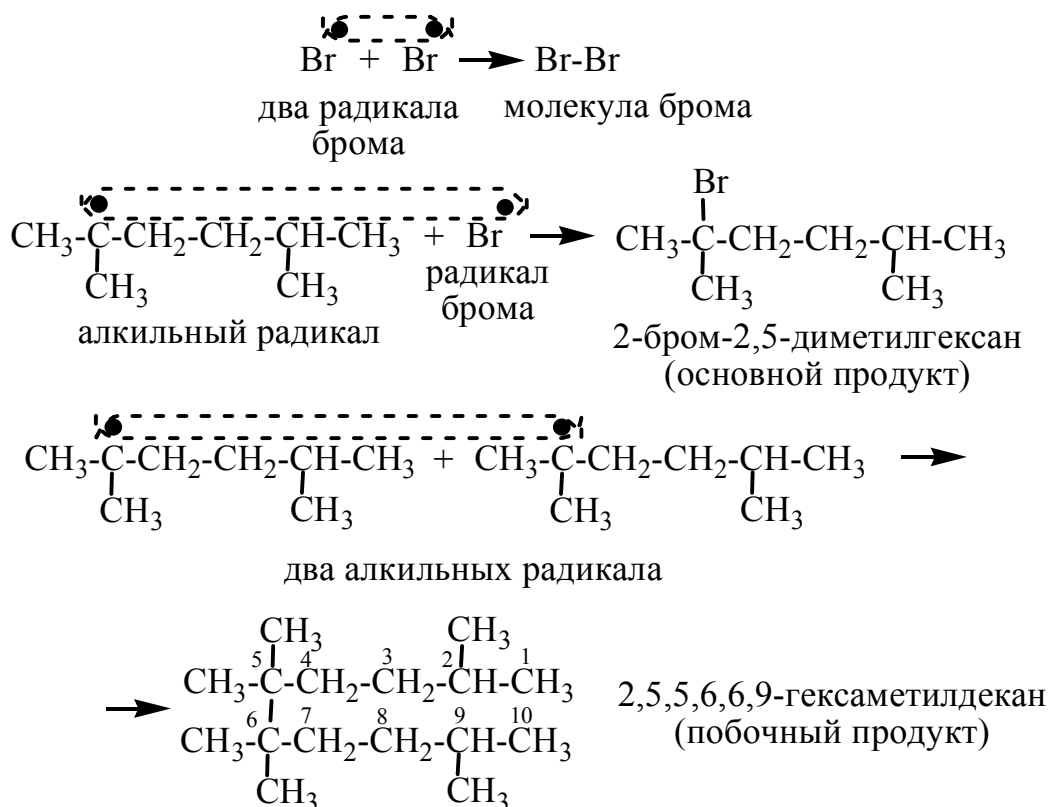


Полученный алкильный радикал взаимодействует с молекулой брома, что приводит к получению продукта замещения (2-бром-2,5-диметилгексана) и нового свободного радикала брома, который повторяет описанный цикл:

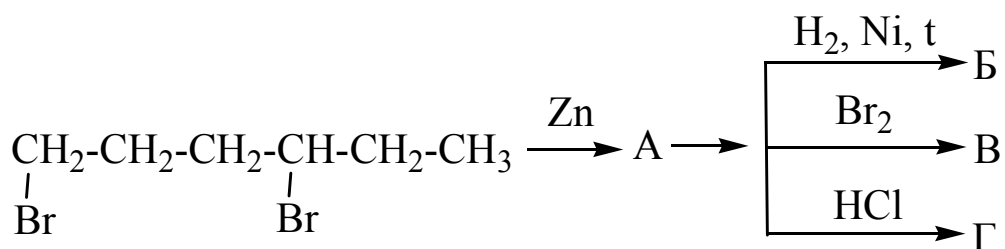


Цепной процесс прекращается только после исчезновения всех свободных радикалов, образующихся в ходе реакции.

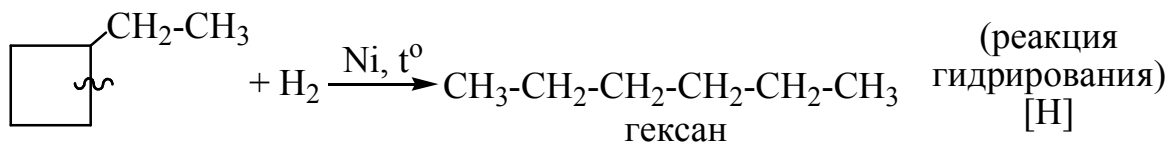
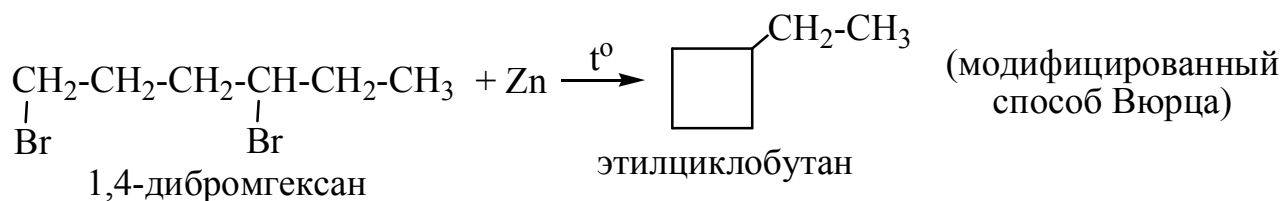
III стадия. Обрыв цепи происходит в результате рекомбинации (димеризации) свободных радикалов:



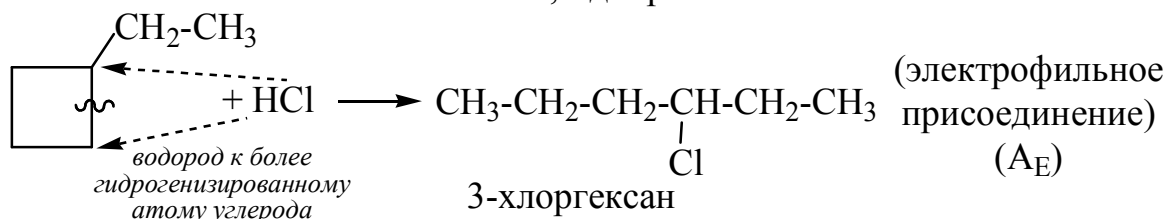
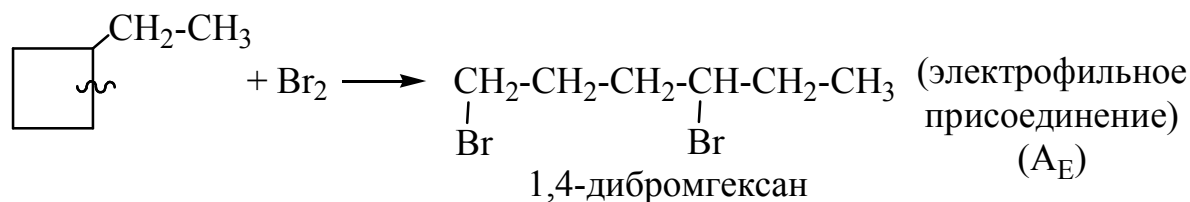
ЗАДАНИЕ № 13. НАПИШИТЕ СХЕМЫ ПРЕВРАЩЕНИЙ, ВСЕМ СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ, РЕАКЦИИ ОБОЗНАЧЬТЕ СИМВОЛАМИ И/ИЛИ ИМЕННЫМИ НАЗВАНИЯМИ:



РЕШЕНИЕ:



Циклоалканы с малыми циклами (циклопропан и циклобутан) проявляют своеобразные химические свойства, связанные с особенностью их строения. Из-за большого углового и торсионного напряжения малые циклы являются неустойчивыми. Поэтому соединения, содержащие трех- и четырехчленные циклы, вступают в реакции присоединения, сопровождающиеся раскрытием цикла.



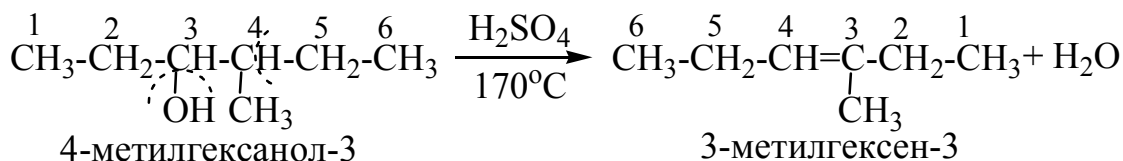
Присоединение галогеноводородов к алкилзамещенным производным малых циклов протекает в соответствии с правилом Марковникова.

ЗАДАНИЕ № 14. ПРИВЕДИТЕ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ 3-МЕТИЛГЕКСЕНА-3 ДВУМЯ СПОСОБАМИ. НАПИШИТЕ ДЛЯ НЕГО РЕАКЦИИ С Br₂, HCl, H₂O (H⁺), O₃ (H₂O), KMnO₄ (РАЗБ., НА ХОЛОДУ), ВСЕМ СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ. КАКИЕ ИЗ ДАННЫХ РЕАКЦИЙ ЯВЛЯЮТСЯ КАЧЕСТВЕННЫМИ И ПОЧЕМУ? ОПИШИТЕ МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ БРОМИРОВАНИЯ.

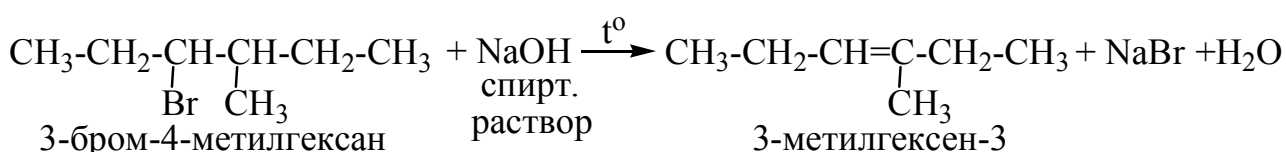
РЕШЕНИЕ:

Наиболее распространёнными способами получения алкенов являются:

1. Дегидратация спиртов. Реакция дегидратации протекает под действием катализатора – H_2SO_4 . Дегидратация будет протекать по **правилу Зайцева**: водород уходит от соседнего менее гидрогенизированного атома углерода, то есть, вторичного или третичного.

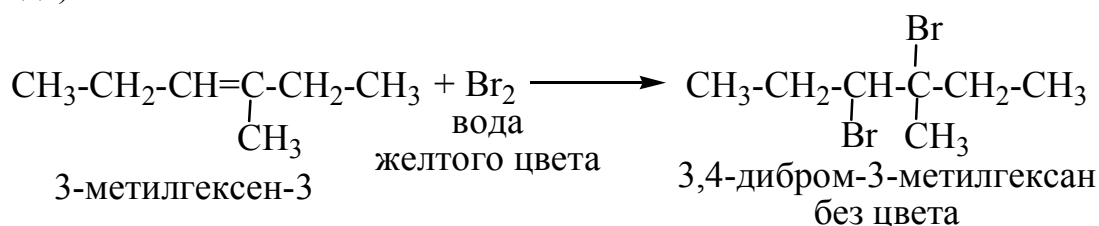


2. Отщепление галогеноводородов от моногалогенопроизводных под действием спиртового раствора щелочи при нагревании. Реакция отщепления галогеноводородов также протекает по правилу Зайцева.



Химические свойства алкенов обусловлены наличием в их молекулах двойной связи, которая состоит из одной σ - и одной π -связи. σ -связь более прочная, следовательно реакции протекают по месту разрыва π -связи, которая менее прочная и более реакционноспособна. Тип разрыва связи – гетеролитический (ионный), поэтому для алкенов наиболее характерны реакции электрофильного присоединения (A_E).

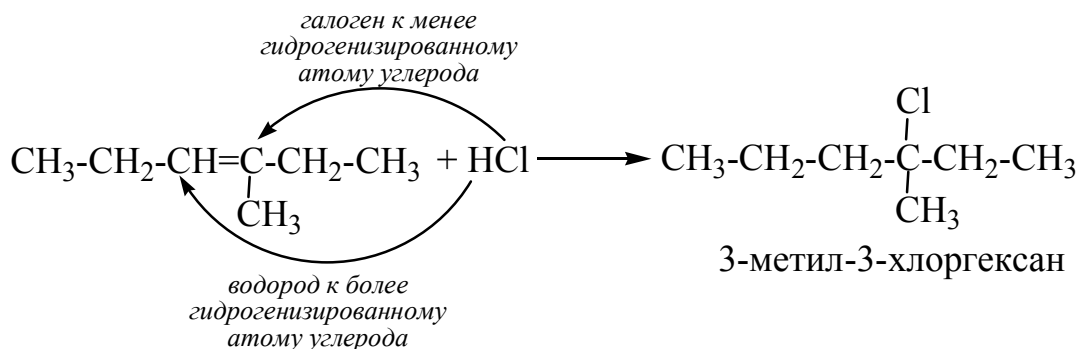
1. Присоединение галогенов (галогенирование). Реакция протекает на холоду, без катализатора. При этом образуются вицинальные дигалогенопроизводные (галогены располагаются у соседних атомов углерода).



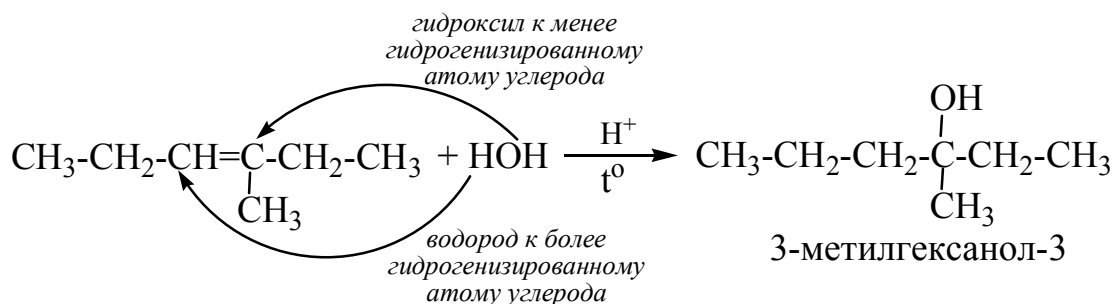
Реакция с бромом (бромной водой) применяется в фармацевтическом анализе для обнаружения непредельных углеводородов (**качественная реакция**). Эта реакция может использоваться также для количественного определения непредельных соединений, так как к одной кратной (двойной, тройной) связи присоединяется два атома брома. По количеству присоединившегося брома можно судить о количестве двойных связей.

2. Присоединение галогеноводородов. Алкены присоединяют по двойной связи галогеноводороды с образованием моногалогенопроизводных, реакция протекает по **правилу В.В. Марковникова (1869 г): при присоединении**

несимметричных реагентов к несимметричным алкенам атом водорода присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода двойной связи.

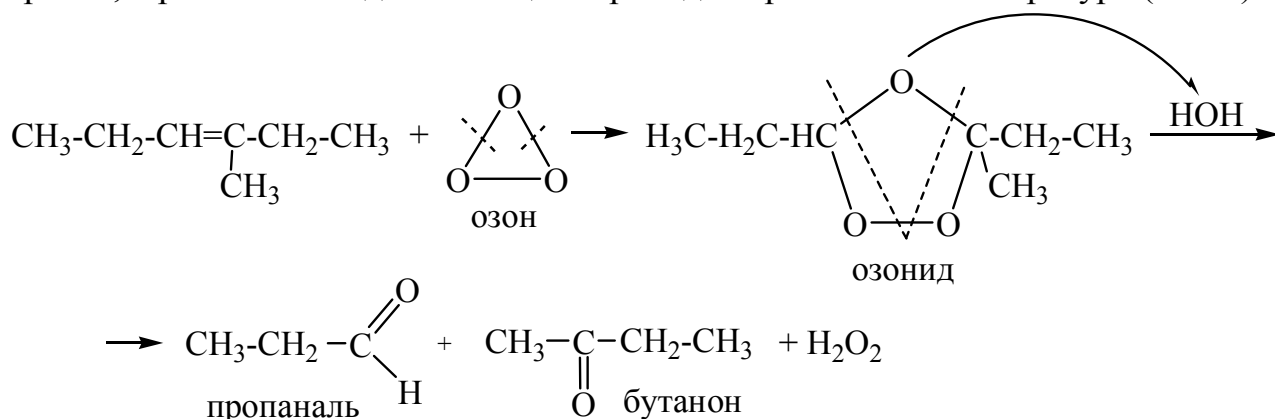


3. Присоединение воды (гидратация). Вода без катализатора к алкенам не присоединяется, а только в присутствии минеральных кислот (H_2SO_4).



Реакция протекает по ионному механизму – A_E (по правилу Марковникова). Электрофилом является протон от кислоты.

4. Озонирование алкенов (**реакция Гарриеса**). Озон – сильный окислитель. Озоныды неустойчивы, в сухом виде взрывчаты, поэтому их не хранят, а разлагают водой. Реакцию проводят при низкой температуре (-75°C).

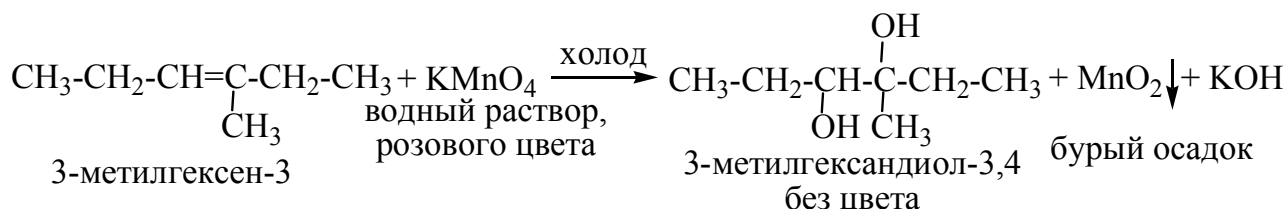


Озон взаимодействует с двойными связями количественно, поэтому по количеству использованного озона можно определить количество двойных связей в молекуле непредельного соединения, а также по конечным продуктам реакции озонирования устанавливают положение двойных связей и структуру молекулы непредельного соединения.

Таким образом, из приведённых выше реакций качественными являются: с бромной водой, т.к. происходит обесцвечивание желтого раствора, а также

реакция Вагнера, т.к. происходит обесцвечивание розового раствора перманганата марганца и выпадение осадка бурого цвета оксида марганца (IV).

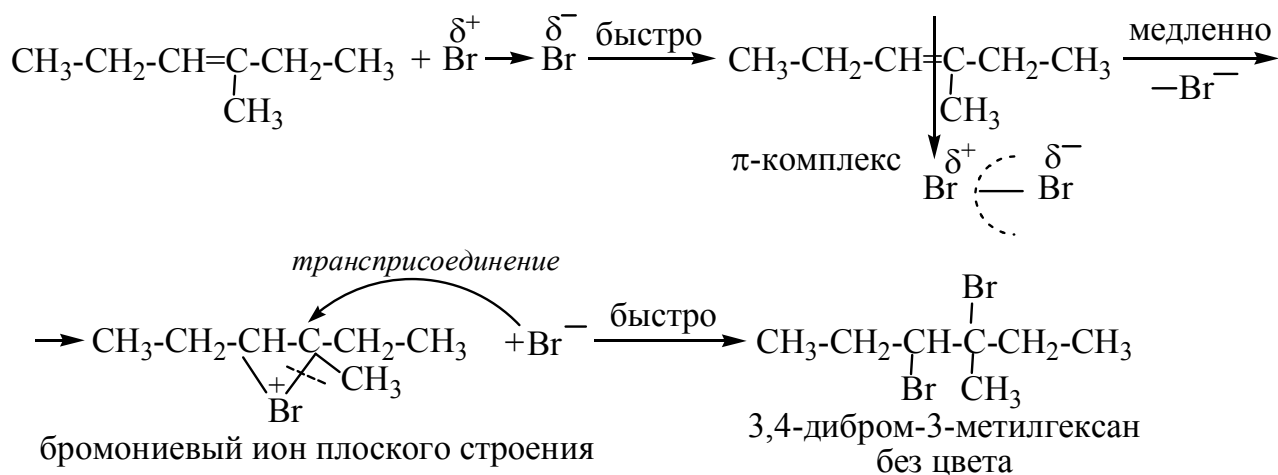
5. Окисление разбавленным водным раствором KMnO_4 на холоду (**реакция Вагнера, 1898 г.**). Мягкое окисление по Вагнеру широко используется в анализе как **качественная реакция** для обнаружения двойной связи. Эту реакцию также используют для получения двухатомных спиртов.



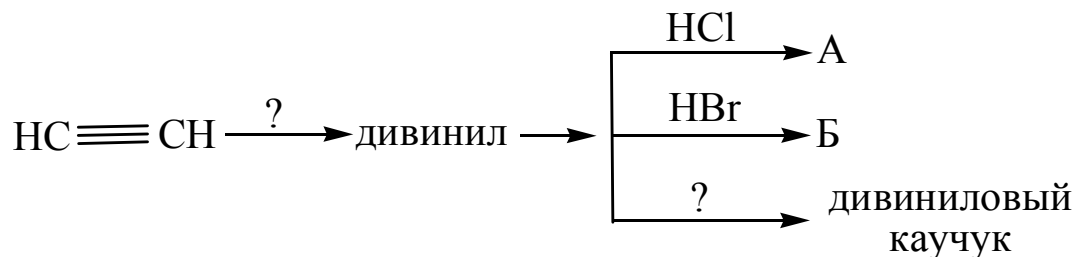
Механизм реакции электрофильного присоединения (A_E) на примере бромирования

Двойная связь несет на себе некоторый избыток электронной плотности, то есть проявляет нуклеофильный характер и может подвергаться атаке электрофилом.

Под действием полярного растворителя – воды и подвижной π -электронной плотности двойной связи, происходит поляризация молекулы брома, в результате чего на одном конце появляется δ^+ , на другом δ^- и неполярная молекула Br_2 приобретает электрофильный характер. Своим положительно заряженным концом молекула брома атакует двойную связь, образуется неустойчивый π -комплекс. Этот процесс протекает быстро, затем в молекуле Br_2 происходит гетеролитический разрыв связи и отщепляется анион Br^- , а π -комплекс перестраивается в бромониевый ион плоского строения. Далее на бромониевый ион действует анион Br^- со стороны, противоположной расположению мостиковой группы. Образование бромониевого иона протекает медленно, а взаимодействие с анионом брома – быстро. Реакция стереоспецифична, то есть избирательна по месту действия, так как происходит транс – присоединение.

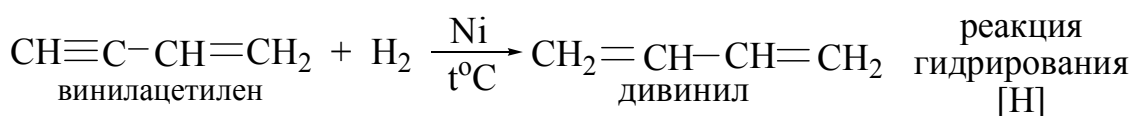


ЗАДАНИЕ № 15. НАПИШИТЕ СХЕМЫ ПРЕВРАЩЕНИЙ, ВСЕМ СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ, РЕАКЦИИ ОБОЗНАЧЬТЕ СИМВОЛАМИ И/ИЛИ ИМЕННЫМИ НАЗВАНИЯМИ:

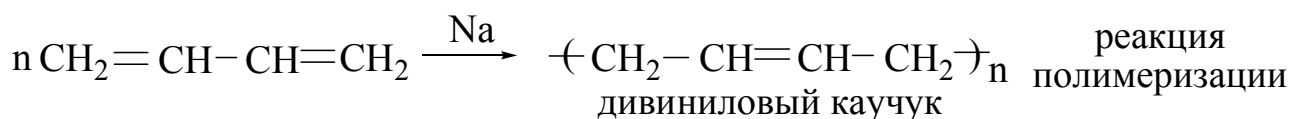
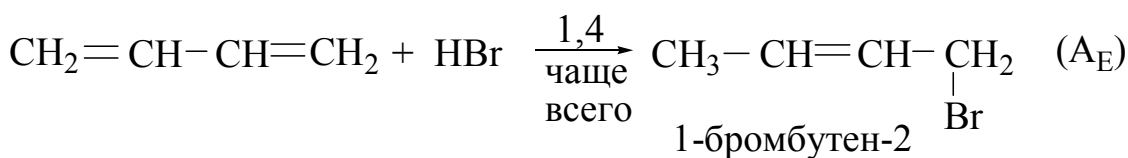
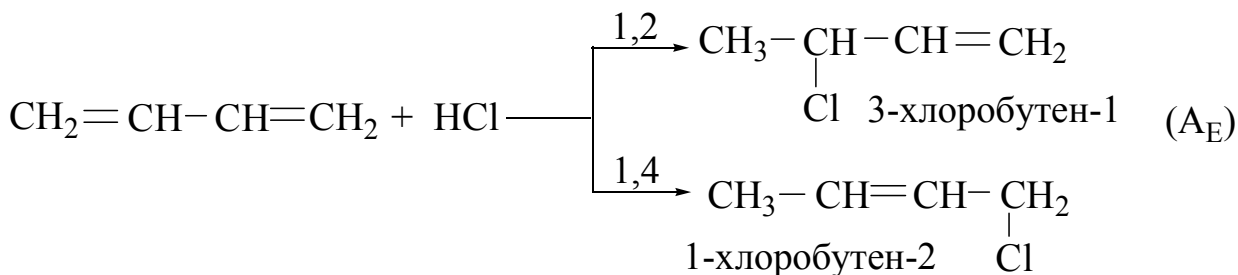


РЕШЕНИЕ:

Получить дивинил (бутадиен-1,3) из ацетилена в одну стадию невозможно, необходимо провести две реакции:



Взаимодействие с хлороводородной кислотой происходит с образованием продуктов 1,2- и 1,4-присоединения, с бромоводородной кислотой и полимеризация – преимущественно продуктов 1,4- присоединения.

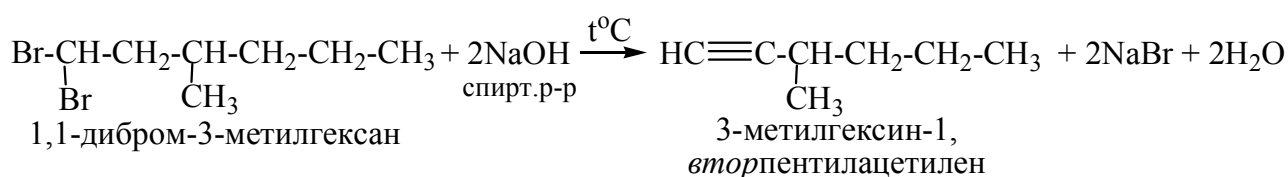


ЗАДАНИЕ № 16. ПРИВЕДИТЕ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ 3-МЕТИЛГЕКСИНА-1 ДВУМЯ СПОСОБАМИ. НАПИШИТЕ ДЛЯ НЕГО РЕАКЦИИ С Br_2 , HBr , H_2O (Hg^{2+} , H^+), Ag_2O (NH_3), H_2 (Ni , $t^\circ\text{C}$), ВСЕМ СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ. КАКИЕ ИЗ ДАННЫХ РЕАКЦИЙ ЯВЛЯЮТСЯ КАЧЕСТВЕННЫМИ И ПОЧЕМУ?

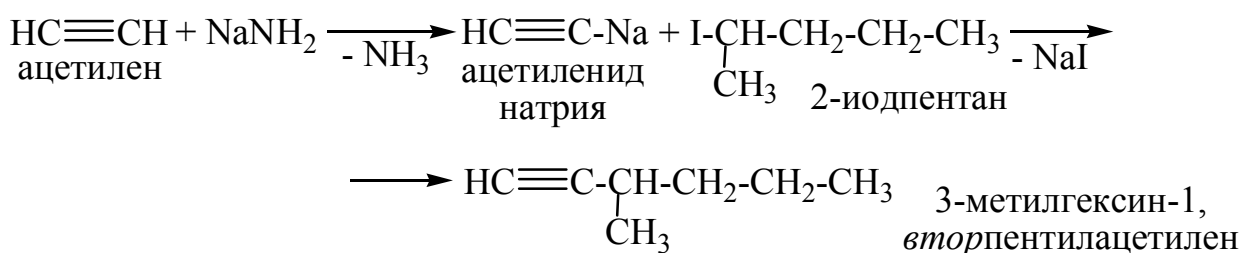
РЕШЕНИЕ:

Наиболее распространёнными способами получения алкинов являются:

1. Из дигалогенопроизводных под действием спиртового раствора щелочи. Галогены могут находиться у одного (геминальные дигалогенопроизводные) или у соседних атомов углерода (вицинальные дигалогенопроизводные).

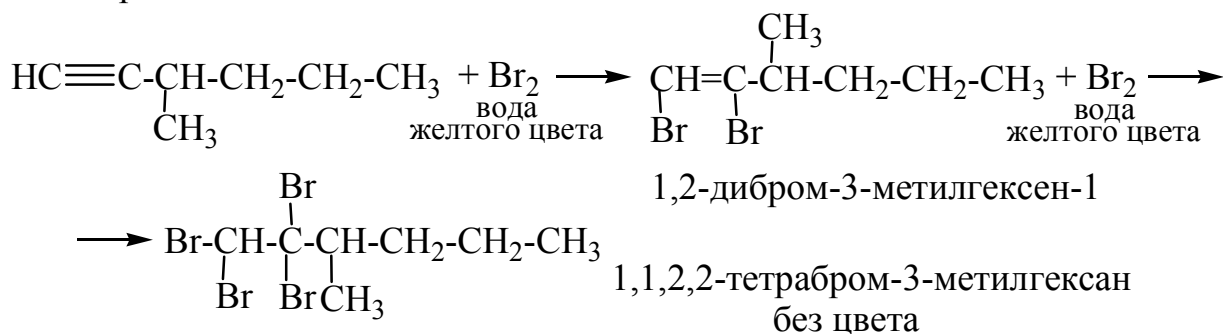


2. Из металлических производных алкинов (ацетиленидов).



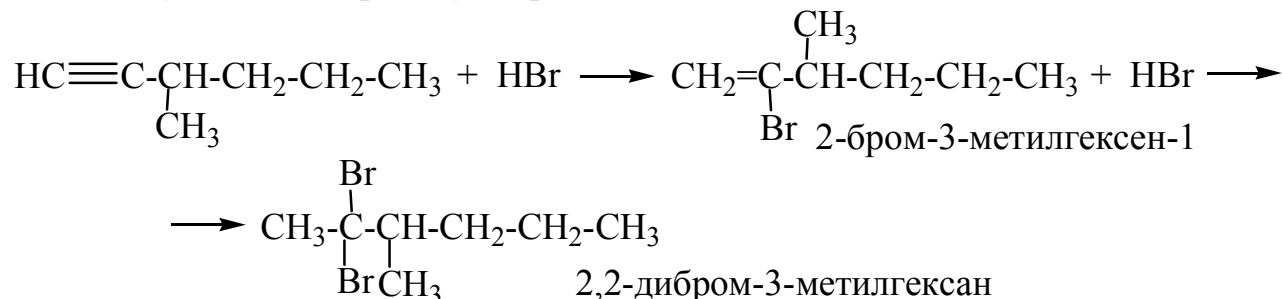
Химические свойства алкинов обусловлены наличием в их структуре тройной связи. Атомы углерода тройной связи находятся в состоянии sp -гибридизации. Для алкинов, как и для алкенов, характерны реакции электрофильного присоединения по месту разрыва двух π -связей. Благодаря высокой электроотрицательности атома углерода в sp -гибридизации, алкины с концевой тройной связью $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ обладают CH -кислотностью и способны замещать атом водорода на металлы. Кроме того, аналогично алкенам, алкины вступают в реакции окисления, восстановления и полимеризации.

1. Присоединение галогенов.



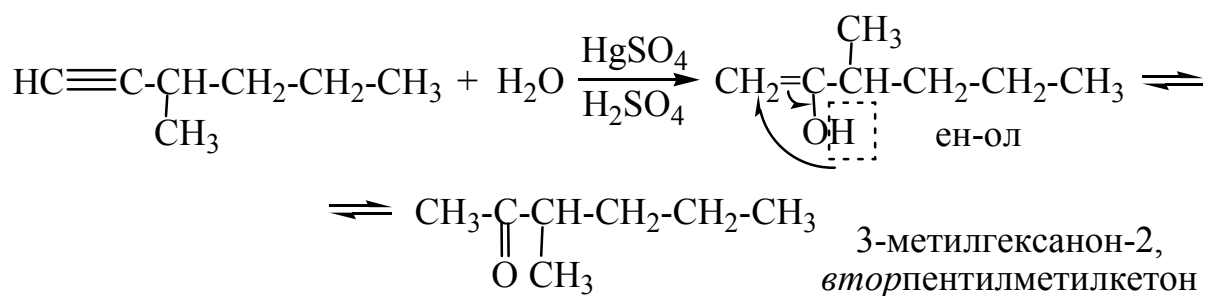
Это реакция электрофильного присоединения - А_Е. Механизм реакции аналогичен галогенированию алкенов. Эту реакцию можно использовать **как качественную** для доказательства непредельности алкинов по обесцвечиванию желтой бромной воды.

2. Присоединение галогеноводородов: протекает по электрофильному механизму согласно правилу Марковникова:

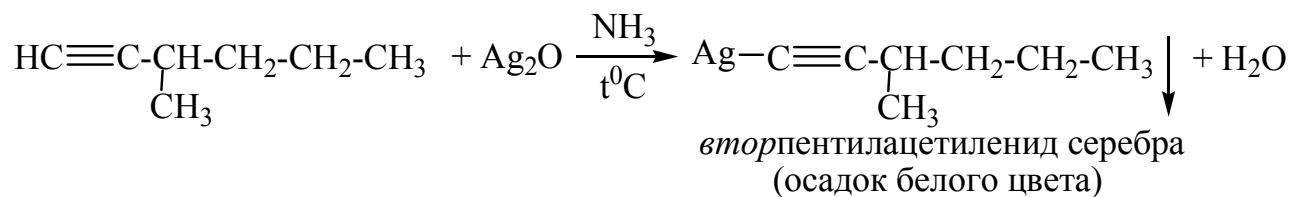


3. Присоединение воды (реакция Кучерова, 1881 г). Реакция протекает в присутствии солей ртути (II) и протонных кислот (H₂SO₄). Присоединение воды протекает по правилу Марковникова. При этом из ацетилена получается уксусный альдегид (промышленный способ), другие алкины образуют кетоны.

Гидратация алкинов протекает через стадию образования непредельных спиртов, содержащих гидроксильную группу, связанную с атомом углерода при двойной связи (енолы). **Такие спирты являются неустойчивыми соединениями**. В процессе образования они изомеризуются в карбонильные соединения – альдегиды или кетоны. Эта закономерность поведения непредельных спиртов была установлена в 1887 г. русским химиком А.П. Эльтековым и получила название **правила Эльтекова**:

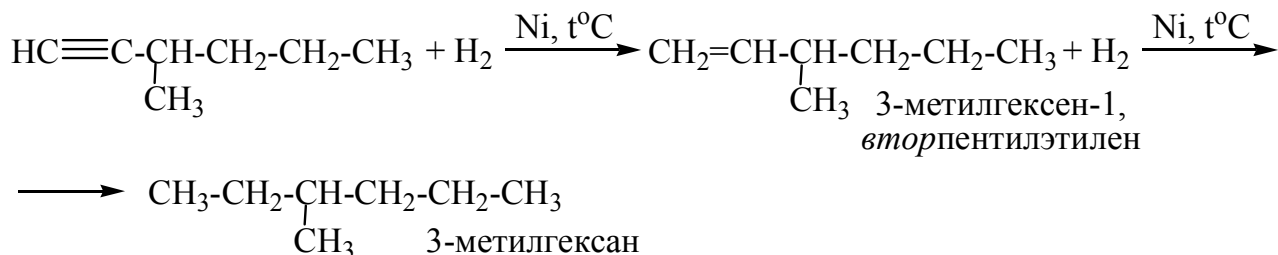


4. Алкины, содержащие тройную связь на конце молекулы (терминальные алкины) проявляют слабые СН-кислотные свойства и способны отдавать протон основанию: подвижный водород легко отщепляется в виде протона и замещается на металл (Na, Cu, Ag).



Это качественная реакция на концевую тройную связь.

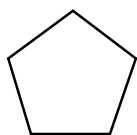
5. Восстановление алкинов. В присутствии катализаторов Pd, Pt или Ni алкины восстанавливаются с образованием алканов. Присоединение водорода протекает ступенчато:



Таким образом, из приведённых выше реакций качественными являются: с бромной водой, т.к. происходит обесцвечивание желтого раствора, а также реакция с аммиачным раствором оксида серебра, т.к. происходит выпадение осадка ацетиленида серебра белого цвета.

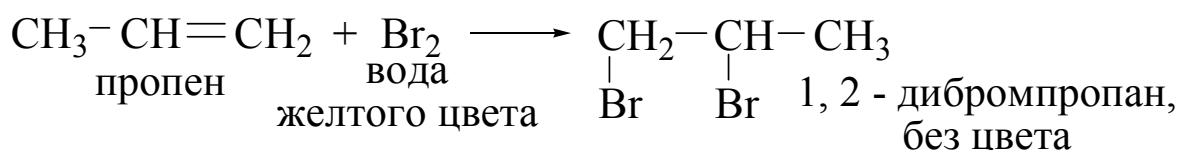
ЗАДАНИЕ № 17. ПРИВЕДИТЕ КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ, С ПОМОЩЬЮ КОТОРЫХ МОЖНО РАЗЛИЧИТЬ ЦИКЛОПЕНТАН, ПРОПИЛЕН И ПРОПИН. ВСЕ РЕАКЦИИ НАПИШИТЕ, СОЕДИНЕНИЯм ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ.

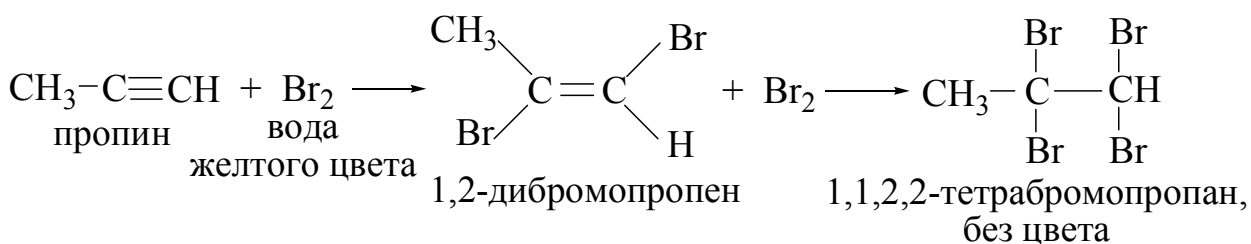
РЕШЕНИЕ:



Циклопентан является предельным углеводородом, в реакции присоединения не вступает. Устойчивость циклопентана объясняется тем, что его цикл не плоский, в пространстве он изогнут, поэтому σ -связи C–C образуются осевым перекрыванием sp^3 -гибридизированных электронных облаков соседних атомов углерода под нормальным валентным углом $109^\circ 28'$. По свойствам он похож на алканы, то есть вступает только в реакции замещения по радикально – цепному механизму (S_R). **Качественных реакций нет.**

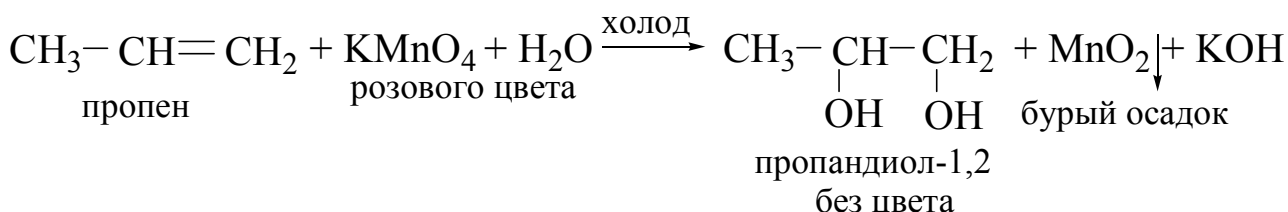
Пропилен (пропен) и пропин в отличие от циклопентана являются непредельными соединениями (содержат двойную или тройную связь), поэтому могут обесцвечивать бромную воду. Это реакция позволяет отличать предельные соединения от непредельных:



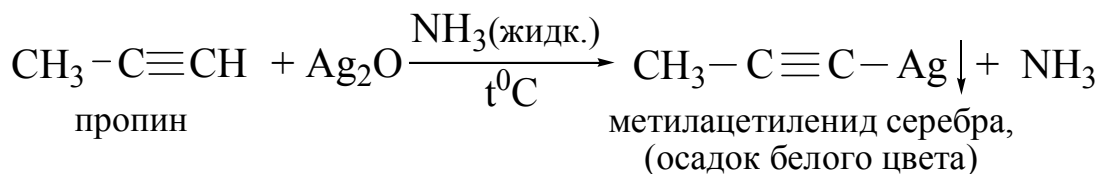


Различить алкены и алкины между собой можно следующими реакциями:

а). Реакция Вагнера на алкены – обесцвечивание розового раствора перманганата марганца и выпадение осадка бурого цвета оксида марганца (IV).



б). Реакция с аммиачным раствором оксида серебра – выпадение осадка ацетиленида серебра белого цвета.



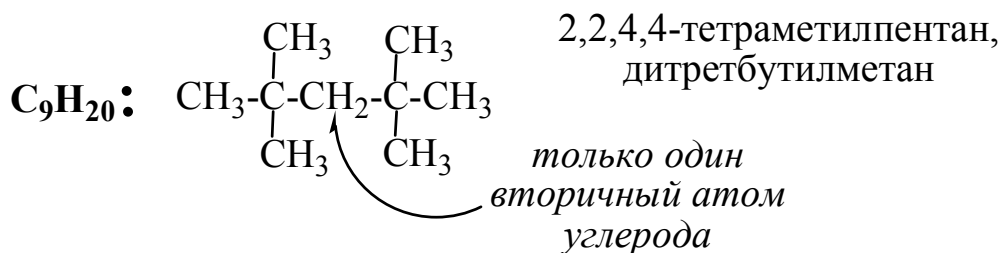
ЗАДАНИЕ № 18. УСТАНОВИТЕ СТРОЕНИЕ СОЕДИНЕНИЯ СОСТАВА C_9H_{20} , ЕСЛИ ИЗВЕСТНО, ЧТО ОНО ИМЕЕТ РАЗВЕТВЛЁННОЕ СТРОЕНИЕ, ПРИ ЕГО БРОМИРОВАНИИ НА СВЕТУ ПОЛУЧАЕТСЯ ТОЛЬКО ВТОРИЧНОЕ БРОМОПРОИЗВОДНОЕ, А ПРИ НИТРОВАНИИ ПО КОНОВАЛОВУ – ТОЛЬКО ВТОРИЧНОЕ НИТРОПРОИЗВОДНОЕ. ПРИВЕДИТЕ РЕАКЦИЮ ПОЛУЧЕНИЯ ИСХОДНОГО УГЛЕВОДОРОДА ИЗ ГАЛОГЕНАЛКАНА. ВСЕ РЕАКЦИИ НАПИШИТЕ, СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ.

РЕШЕНИЕ:

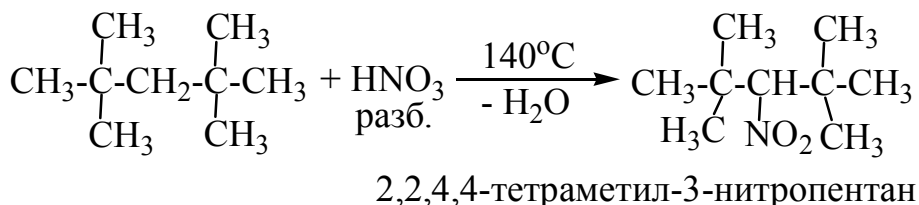
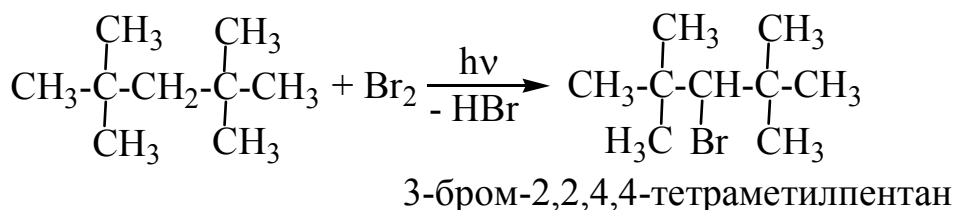
Соединение состава C_9H_{20} соответствует общей формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, что свидетельствует о том, что оно относится к классу **алканов**.

Реакции фотохимического бромирования и нитрования по Коновалову алканов являются **региоселективными**, следовательно, условие задачи, указывающее на то, что образуются **только** вторичные бром- и нитропроизводные, позволяет сделать вывод о том, что в молекуле **всего один** вторичный атом углерода и нет третичных атомов углерода, при этом соединение имеет разветвленное строение.

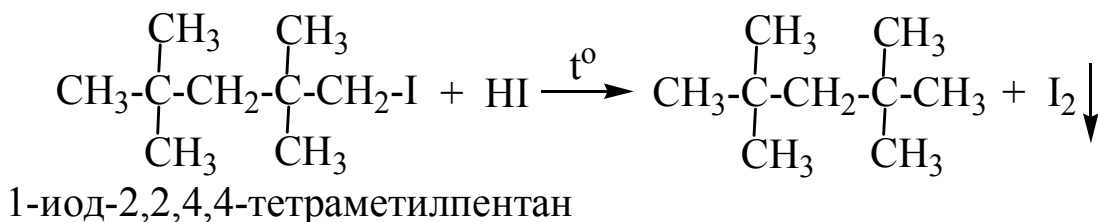
У соединения состава C_9H_{20} более двадцати структурных изомеров, но данным условиям будет соответствовать лишь один:



Реакции фотохимического бромирования и нитрования по Коновалову: реакции протекают по механизму радикального замещения (S_R)



Поскольку данное соединение является несимметричным (содержит нечетное количество атомов углерода), то получить его без побочных продуктов по реакции Вюрца из галогеоалканов невозможно. Поэтому единственно возможным способом получения данного соединения из галогеналканов является восстановление соответствующего иодалкана иодоводородной кислотой при нагревании:



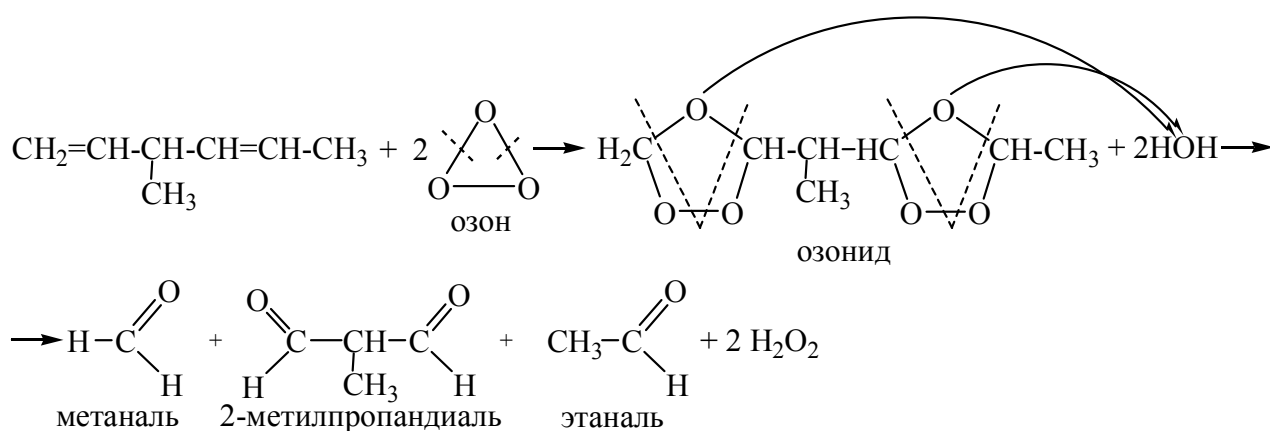
ЗАДАНИЕ № 19. ОПРЕДЕЛИТЕ СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА СОСТАВА C_7H_{12} , ЕСЛИ ИЗВЕСТНО, ЧТО ОНО ПРИСОЕДИНЯЕТ ДВЕ МОЛЕКУЛЫ БРОМА И ХЛОРОВОДОРОДА. ПРИ ЕГО ОЗОНИРОВАНИИ И РАЗЛОЖЕНИИ ОЗОНИДА ВОДОЙ ПОЛУЧАЮТСЯ: ФОРМАЛЬДЕГИД, УКСУСНЫЙ АЛЬДЕГИД И 2-МЕТИЛПРОПАНДИАЛЬ. ВСЕ РЕАКЦИИ НАПИШИТЕ, СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ.

РЕШЕНИЕ:

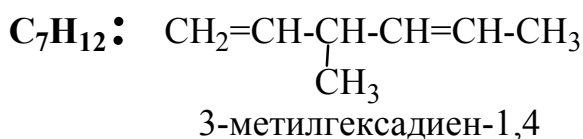
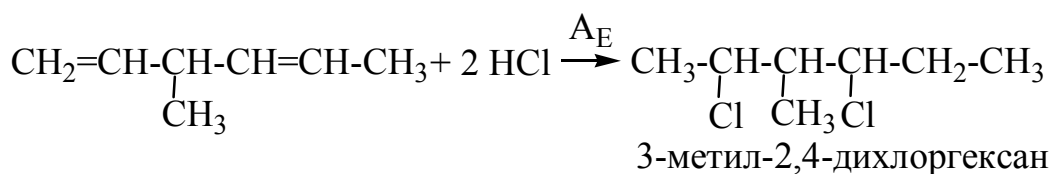
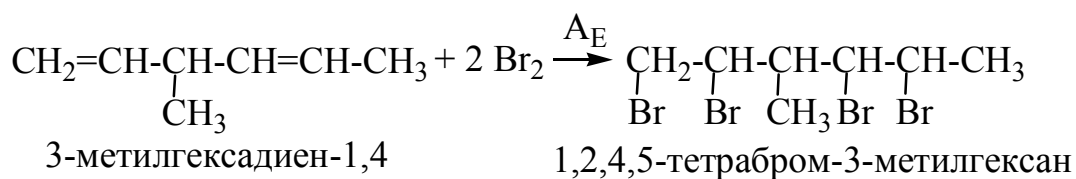
Соединение состава C_7H_{12} соответствует общей формуле C_nH_{2n-2} , что свидетельствует о том, что оно относится либо к классу **алкинов**, либо к классу **алкадиенов**.

Условие задачи о том, что соединение присоединяет две молекулы брома и хлороводорода, свидетельствует о том, что оно содержит две π -связи, и не дает точного указания на конкретный класс соединений.

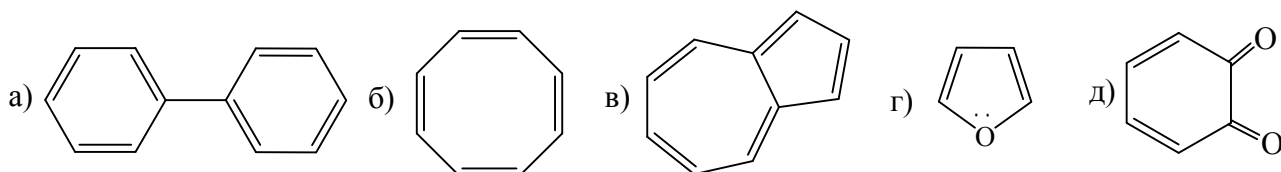
А вот условие, свидетельствующее о том, что при озоноллизе образуется три продукта окисления означает, что две π -связи располагаются не у одного атома углерода в цепи. И данное обстоятельство прямо указывает на то, что заданное соединение относится к классу диеновых углеводородов, в котором две двойные ($C=C$) связи окислились до четырех оксо-групп.



Реакции бромирования и гидрохлорирования: поскольку 3-метилгексадиен-1,4 относится к изолированным диенам, то он вступает в реакции электрофильного присоединения (A_E) как алкены – по правилу Марковникова.



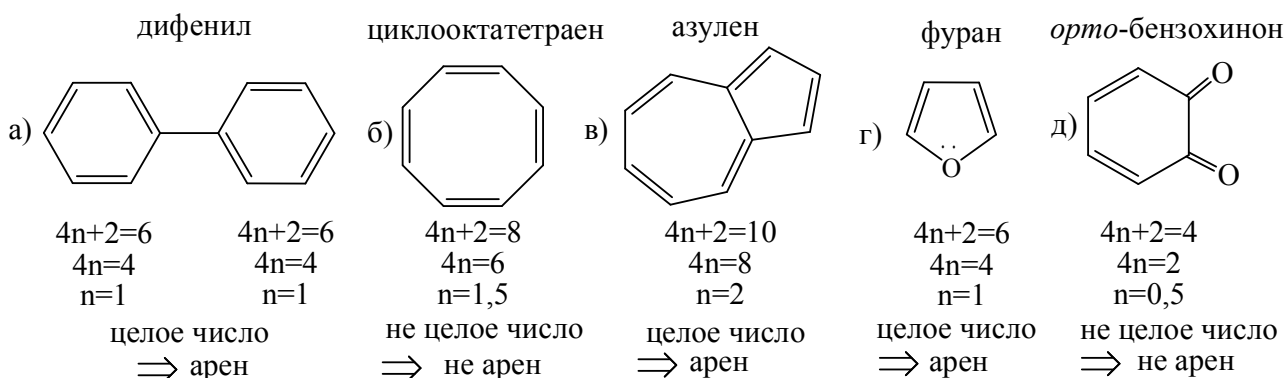
ЗАДАНИЕ № 20. ПРИВЕДИТЕ КРИТЕРИИ АРОМАТИЧНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СОГЛАСНО ПРАВИЛУ Э. ХЮККЕЛЯ. ОПРЕДЕЛИТЕ, КАКИЕ ИЗ ПРИВЕДЁННЫХ НИЖЕ СТРУКТУР, СОГЛАСНО ДАННЫМ КРИТЕРИЯМ, ОТНОСЯТСЯ К АРОМАТИЧЕСКИМ:



РЕШЕНИЕ:

Согласно **правилу Хюккеля** критерием ароматичности органического соединения является наличие в его структуре плоского циклического σ -скелета, содержащего замкнутую сопряженную систему, включающую все атомы цикла и содержащую $(4n+2)$ – электронов, где $n = 0, 1, 2, 3$ и т. д.

Все выше представленные соединения имеют замкнутые сопряженные системы, все атомы углерода которых находятся в sp^2 -гибридизации. Но количество π - и p -электронов не во всех соединениях подчиняется правилу Хюккеля:

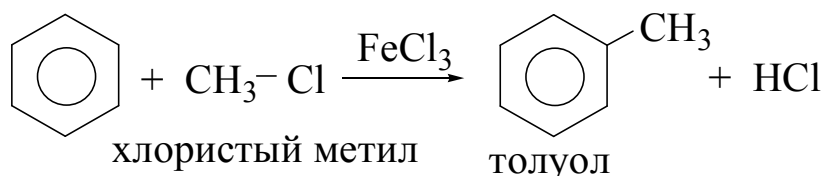


Таким образом, всем критериям ароматичности согласно правилу Хюккеля отвечают: а) дифенил, в) азулен и г) фуран, данные соединения **являются ароматическими**. Остальные соединения: б) циклооктотетраен и д) орто-бензохинон – **являются не ароматическими**.

ЗАДАНИЕ № 21. ПРИВЕДИТЕ МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ (МЕТИЛХЛОРИДОМ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА $FeCl_3$) БЕНЗОЛА. НАПИШИТЕ РЕАКЦИИ МЕТИЛИРОВАНИЯ ДЛЯ: ФЕНОЛА, БРОМБЕНЗОЛА, АЦЕТОФЕНОНА. РАСПОЛОЖИТЕ ДАННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ПОРЯДКЕ УМЕНЬШЕНИЯ СКОРОСТИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В СРАВНЕНИИ С БЕНЗОЛОМ. ВСЕМ СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ.

РЕШЕНИЕ:

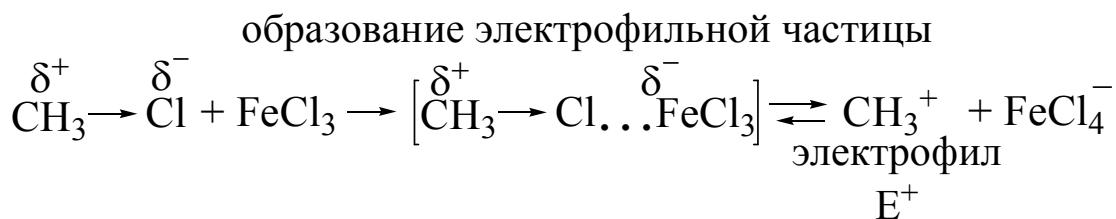
Реакция алкилирование бензола и его гомологов по Фриделю–Крафтсу – это введение алкильных заместителей в ароматическое кольцо. В качестве электрофильных реагентов чаще всего используют галогеналканы, в присутствии катализаторов – кислот Льюиса (AlCl_3 , FeCl_3 и др.).

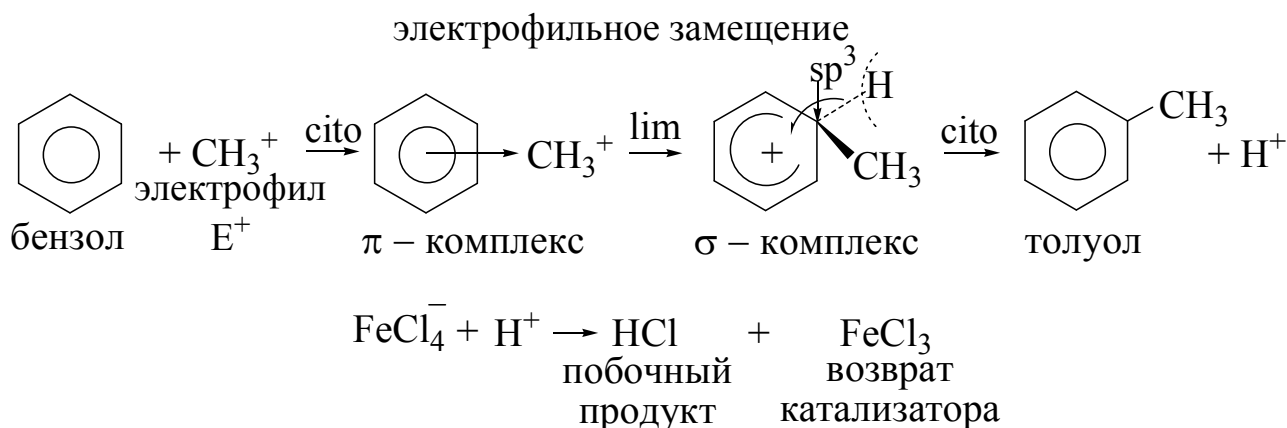


Атакующей электрофильной частицей в реакции алкилирования по Фриделю–Крафтсу является карбокатион, образующийся в каждом конкретном случае при взаимодействии алкилирующего реагента с катализатором.

Механизм реакции электрофильного замещения (S_E) на примере метилирования бензола

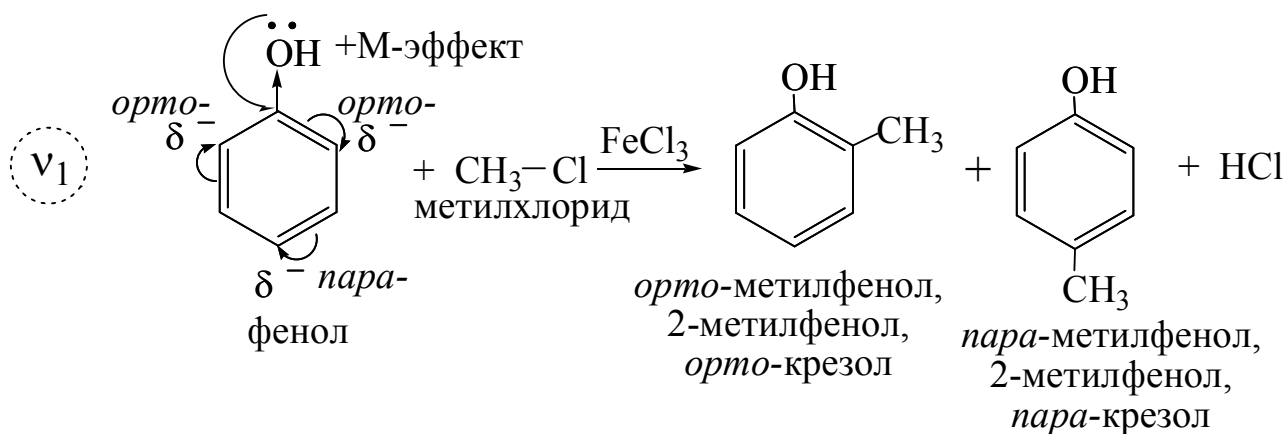
На π -электронную систему бензольного кольца действует электрофильная частица (E^+), в результате образуется неустойчивый комплекс донорно-акцепторного типа – π -комплекс – это координационное соединение, в котором бензольное кольцо является донором электронов, а электрофил – акцептором. Образование π – комплекса является быстрой стадией реакции (cito). Ароматичность бензольного кольца при этом не нарушается. Далее π -комплекс медленно (lim) переходит в σ -комплекс (карбокатион), в котором электрофил образует новую ковалентную σ -связь с одним из атомов углерода бензольного кольца, используя для образования связи два электрона из единого π -электронного облака. При этом происходит нарушение ароматической системы бензольного кольца, так как один из атомов углерода переходит из состояния sp^2 – в состояние sp^3 – гибридизации. Оставшиеся четыре π -электрона бензольного кольца равномерно распределяются по пяти атомам углерода. σ -Комплекс – это катион, который не имеет плоского строения, не обладает ароматическим характером и стремится стать ароматическим. Далее происходит стабилизация σ -комплекса путем отщепления протона и замкнутая π -система бензольного кольца восстанавливается, таким образом, происходит возврат молекулы в ароматическое состояние и образование продукта замещения.





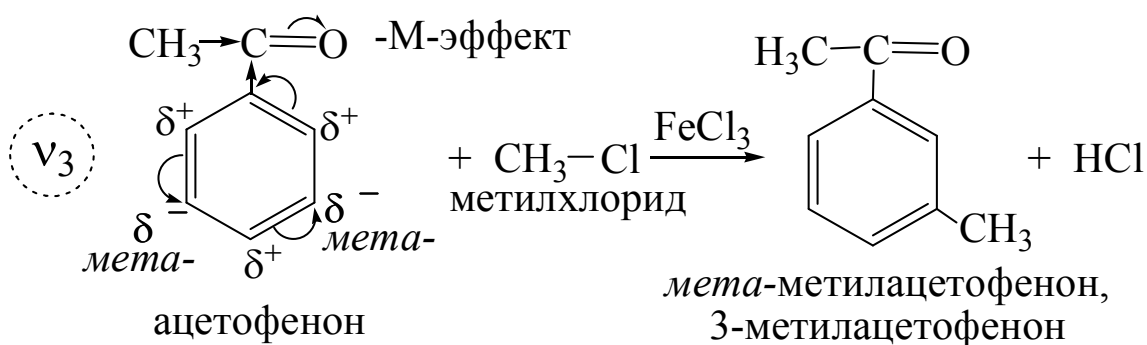
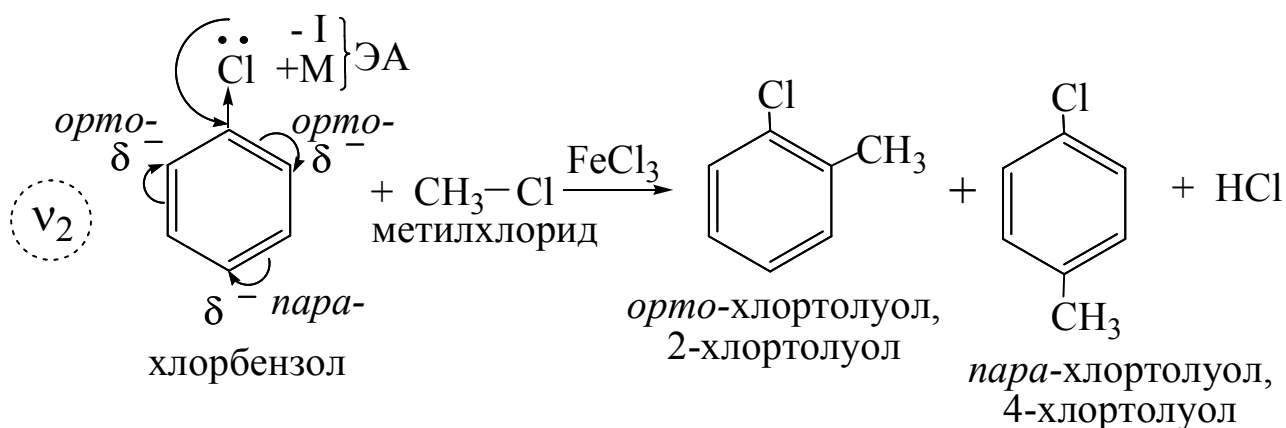
В молекуле незамещенного бензола электронная плотность распределена равномерно, поэтому электрофильный заместитель может замещать любой из шести атомов водорода. Но если в бензольном кольце уже имеется заместитель, то следующий атом водорода будет замещаться не у любого атома углерода, а только у того, к которому направит имеющийся в кольце заместитель. Все заместители, связанные с бензольным кольцом, делят на две группы: **заместители I рода** (*орто*- и *пара*-ориентанты) и **заместители II рода** (*мета*-ориентанты).

Все заместители I рода, кроме галогенов, в целом, повышают электронную плотность на бензольном кольце, увеличивают реакционную способность бензольного кольца, особенно в *орто*- и *пара*-положениях. Скорость реакции замещения значительно больше, чем в бензоле.



Галогены также являются *орто*- и *пара*-ориентантами, но за счет высокой электроотрицательности (*-I*-эффект) они, в целом, понижают электронную плотность на бензольном кольце. Скорость реакции замещения меньше, чем в бензоле.

Все заместители II рода имеют в своем составе кратные связи и являются сильными электроноакцепторами. Они, в целом, понижают электронную плотность на бензольном кольце и снижают скорость реакции электрофильного замещения по сравнению с незамещенным бензолом.

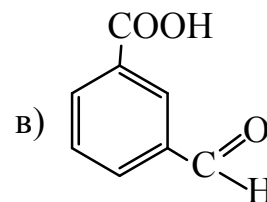
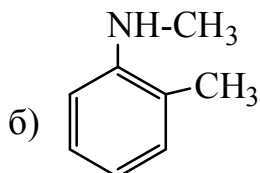
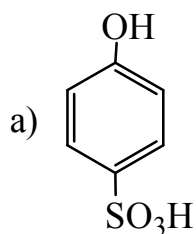


Таким образом, можно выстроить следующий ряд по уменьшению скорости реакции алкилирования (метилирования) в сравнении с бензолом:



$v_1 > v_2 > v_3$, от 1→3 скорость реакции уменьшается

ЗАДАНИЕ № 22. ОХАРАКТЕРИЗУЙТЕ ПРАВИЛА ОРИЕНТАЦИИ В ДИЗАМЕЩЕННОМ БЕНЗОЛЬНОМ КОЛЬЦЕ. ОПРЕДЕЛИТЕ, КАКИЕ ПРОДУКТЫ БУДУТ ПРЕИМУЩЕСТВЕННО ОБРАЗОВЫВАТЬСЯ ПРИ НИТРОВАНИИ ($\text{HNO}_3_{\text{конц}} + \text{H}_2\text{SO}_4_{\text{конц}}$) ДАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ. ПРИВЕДИТЕ ОБЪЯСНЕНИЯ.



ВСЕ РЕАКЦИИ НАПИШИТЕ, СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ.

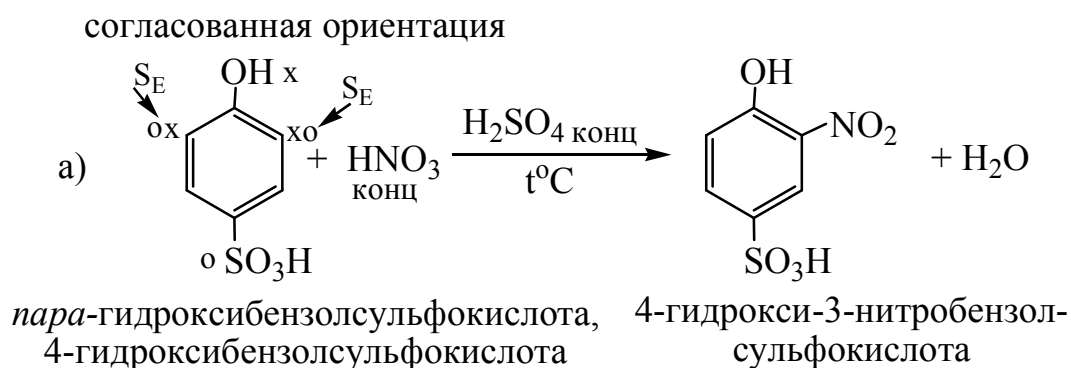
РЕШЕНИЕ:

Если в бензольном кольце имеется два заместителя, то ориентация может быть **согласованная** и **несогласованная**.

Для выполнения данного задания необходимо одну функциональную группу обозначить «х», а другую «о», и, согласно ориентирующему влиянию соответствующих заместителей, обозначить данными значками необходимые положения в бензольном кольце. Если «х» и «о» окажутся в одних и тех же положениях, то ориентация согласованная, если в разных – то несогласованная.

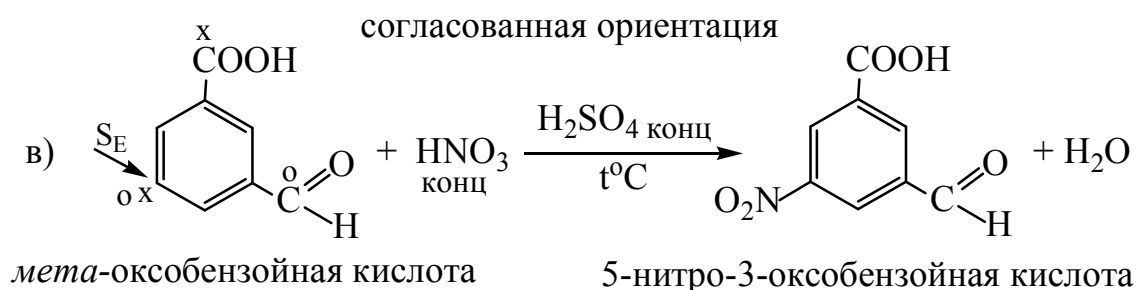
Согласованной ориентация может быть:

а). Если заместители разного рода находятся в *орто*- или *пара*-положениях относительно друг друга:



В данном соединении получится только один продукт реакции, поскольку оно симметричное.

б). Если заместители одного рода находятся в *мета*-положении по отношению друг к другу:



При несогласованной ориентации также можно прогнозировать, какие продукты получатся, если учитывать следующие правила:

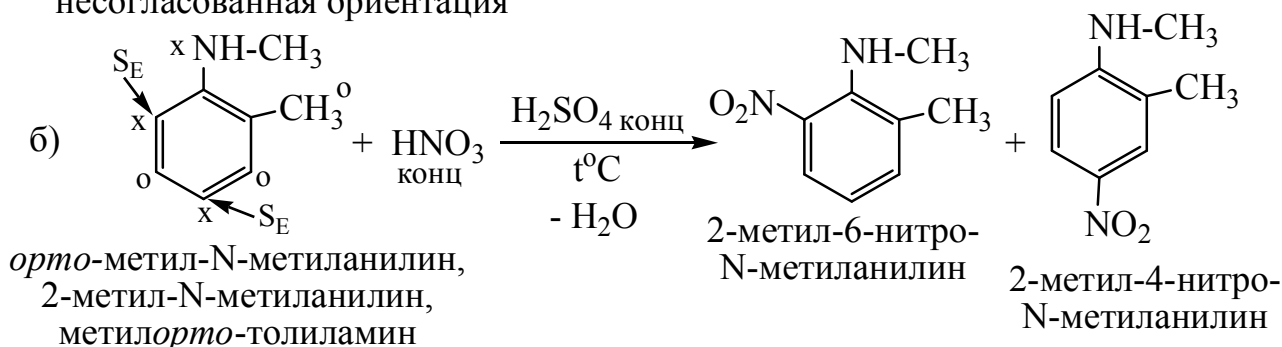
а). Если в кольце находятся заместители I и II рода, то направление замещения определяет ориентант I рода:

б). Если оба заместителя являются ориентантами II рода, то вхождение третьего заместителя определяется более слабой дезактивирующей бензольное кольцо группой.

в). Если два объемных заместителя находятся в *мета*-положении друг относительно друга независимо от того, какого они рода, маловероятно, что следующий заместитель встанет между ними ввиду пространственных трудностей (стерический фактор).

г). Если в бензольном кольце содержится два заместителя I рода, то вхождение следующего заместителя контролирует более сильная активирующая группа.

несогласованная ориентация



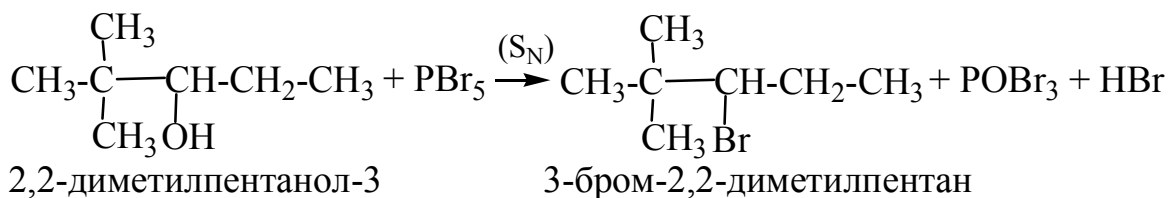
В данном соединении направлять вхождение следующего заместителя будет амино-групп, поскольку она обладает наибольшей активирующей способностью вследствие +М-эффекта, группа $-\text{CH}_3$ является электронодонором только по +I-эффекту. Мезомерный эффект сильнее индуктивного, поэтому CH_3 -группа обладает меньшим ориентирующим влиянием.

ЗАДАНИЕ № 23. ПРИВЕДИТЕ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ 3-БРОМ-2,2-ДИМЕТИЛПЕНТАНА ТРЕМЯ СПОСОБАМИ. НАПИШИТЕ ДЛЯ НЕГО РЕАКЦИИ С NaCN , NaNO_2 , Mg (АБСОЛ. ЭФИР), 2Na , NaOH (ВОДНЫЙ), KOH (СПИРТОВЫЙ), $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOK}$, $\text{CH}_3\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_3$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-ONa}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SNa}$. ВСЕМ СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ.

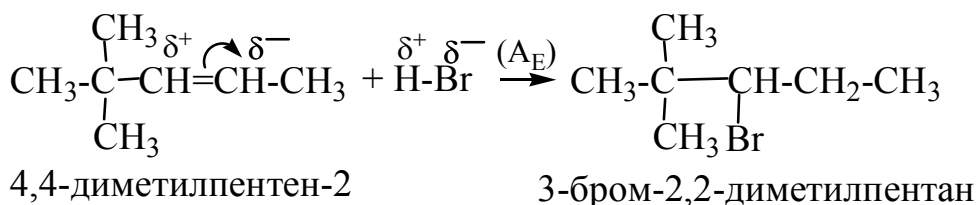
РЕШЕНИЕ:

Наиболее распространёнными способами получения монозамещенных органических галогенидов являются:

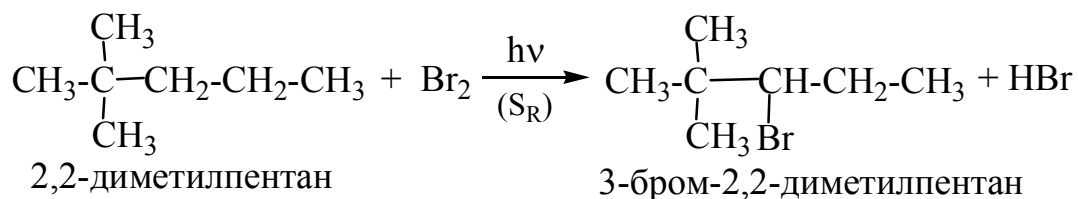
1. Из спиртов: очень удобный и легко воспроизводимый способ.



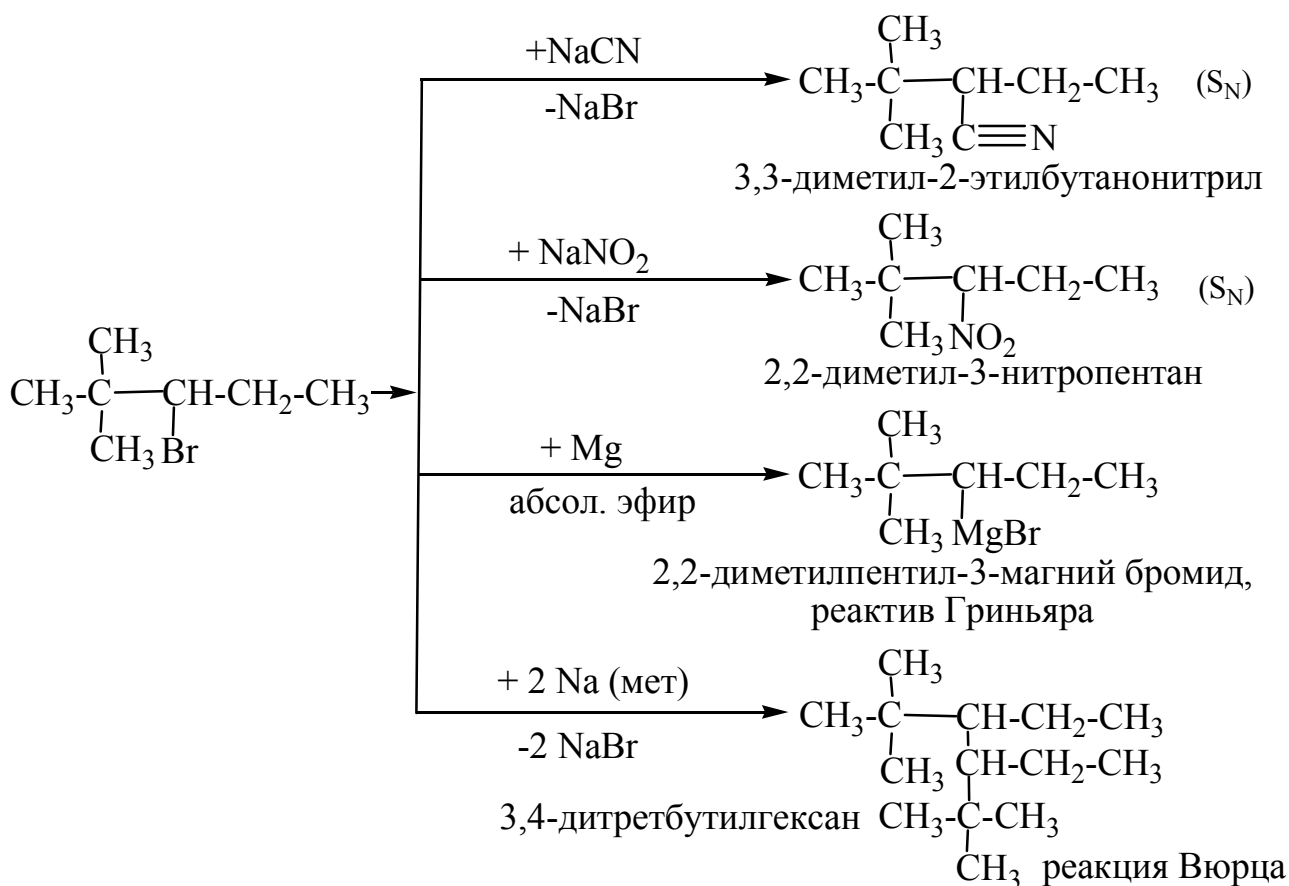
2. Присоединение галогеноводородов к алкенам протекает по правилу Марковникова, в данном случае с учетом электронных эффектов заместителей.

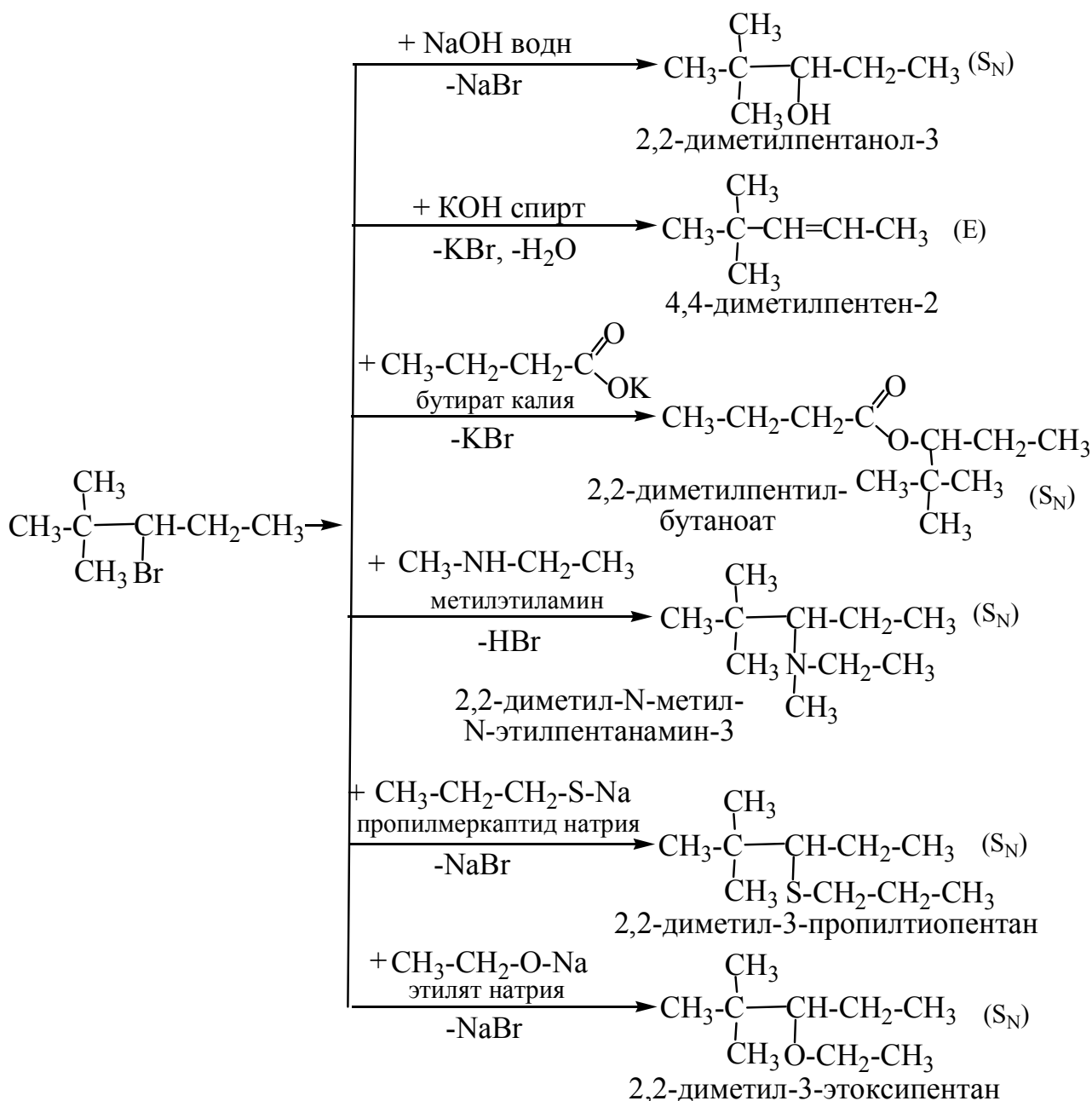


3. Фотохимическое галогенирование алканов. Реакция бромирования является региоселективной, в данном соединении будет образовываться из двух возможных вторичных свободный алкильных радикалов наиболее устойчивый.

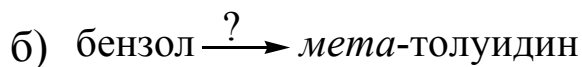
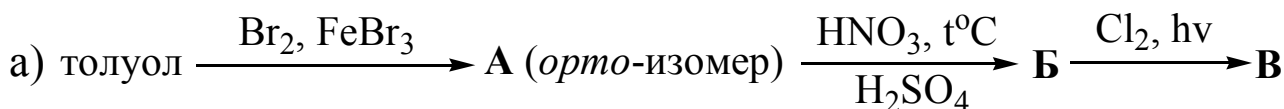


Высокая полярность и поляризуемость связи C–Hal обуславливает возможность её гетеролитического разрыва и высокую реакционную способность в реакциях нуклеофильного замещения. Галогенопроизводные легко вступают в реакции нуклеофильного замещения, отщепления (элиминирования), могут взаимодействовать с металлами и вступать в реакции восстановления.





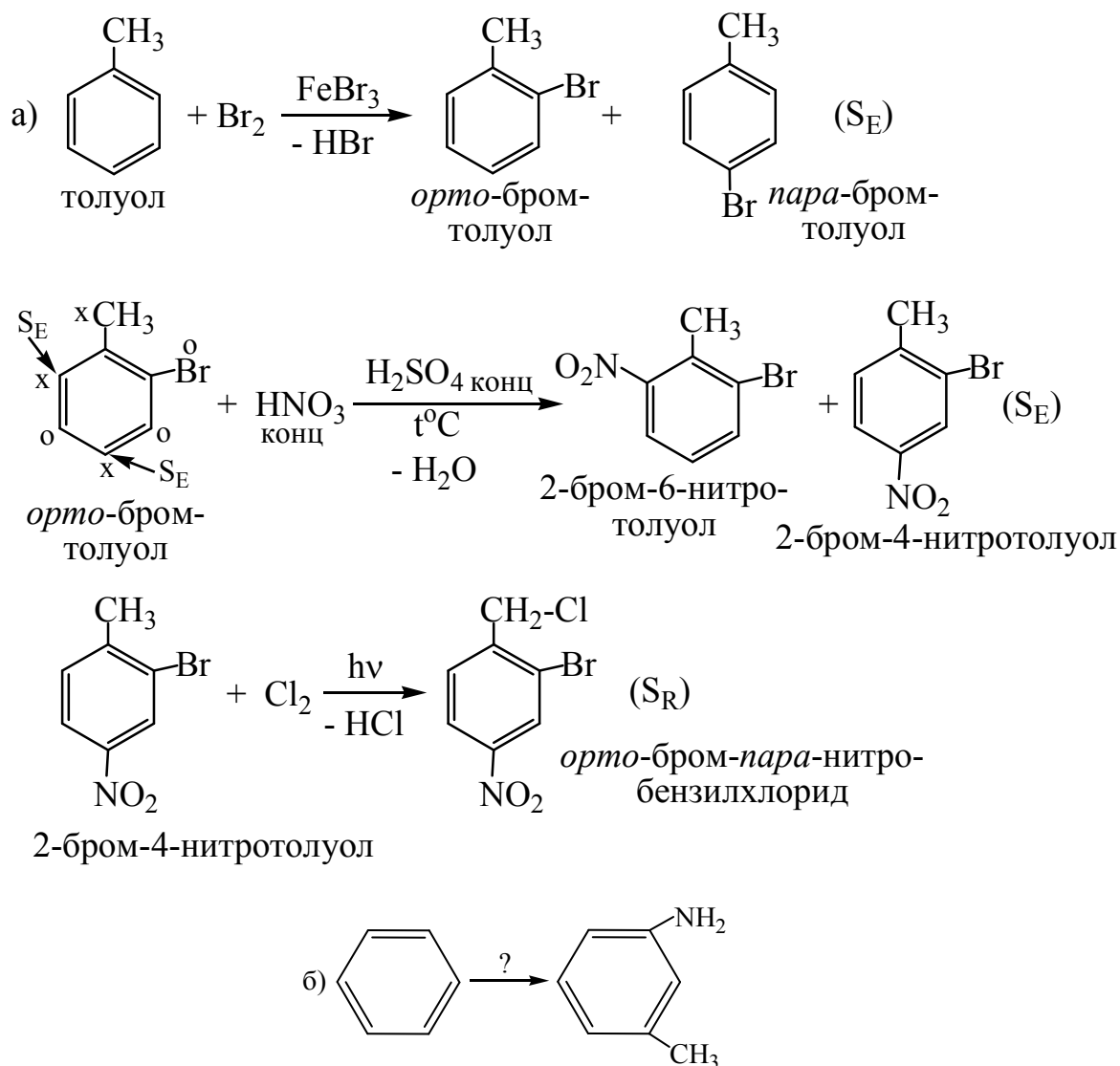
ЗАДАНИЕ № 24. НАПИШИТЕ СХЕМЫ ПРЕВРАЩЕНИЙ, ВСЕМ СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ, РЕАКЦИИ ОБОЗНАЧЬТЕ СИМВОЛАМИ И/ИЛИ ИМЕННЫМИ НАЗВАНИЯМИ:



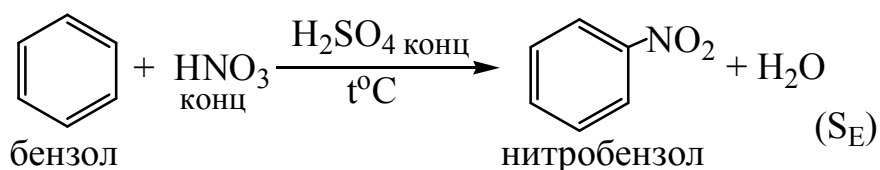
РЕШЕНИЕ:

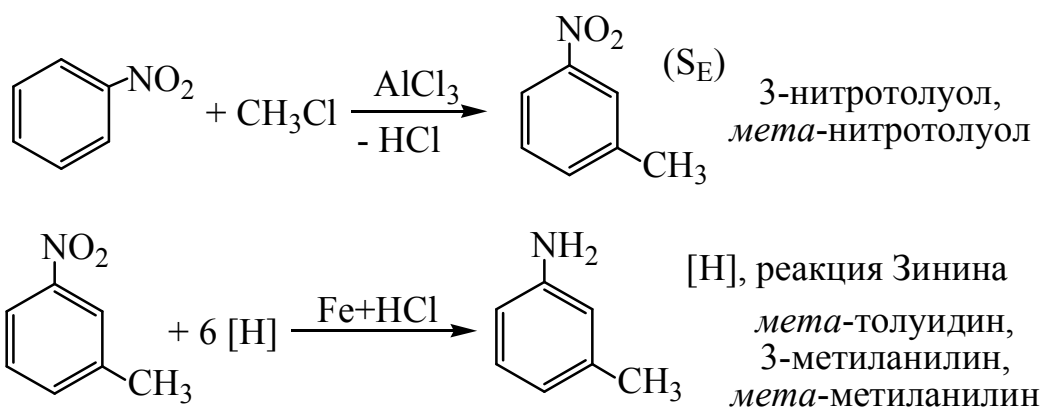
Цепочка превращений б) отличается от цепочки а) тем, что в ней необходимо самостоятельно предложить пути синтеза конечного продукта,

поскольку получить *мета*-толуидин из бензола в одну стадию невозможно. Важно соблюсти определенную последовательность введения в бензольное кольцо необходимых заместителей, согласно правилам ориентации в замещенном бензоле.



Обе функциональные группы в *мета*-толуидине являются ориентантами I рода, и способны направлять реакцию электрофильного замещения только в *орто*- и *пара*- положения. Поэтому, чтобы заместители заняли *мета*-положение, необходимо сначала пронитровать бензол, а NO₂-группа как ориентант II рода, направит следующий заместитель (CH₃-группу) уже в *мета*-положение. Затем образовавшийся *мета*-нитротолуол нужно восстановить по Зинину до анилина.





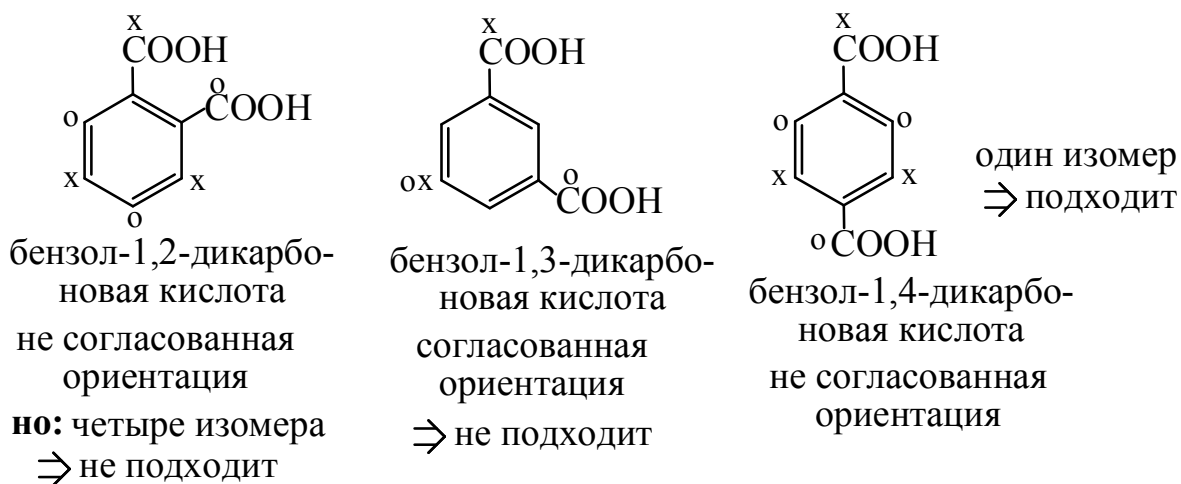
ЗАДАНИЕ № 25. УСТАНОВИТЕ СТРОЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДА СОСТАВА $\text{C}_{11}\text{H}_{12}$, КОТОРЫЙ: А). ВСТУПАЕТ В РЕАКЦИЮ КУЧЕРОВА, НО НЕ РЕАГИРУЕТ С АММИАЧНЫМ РАСТВОРОМ ОКСИДА СЕРЕБРА; Б). ПРИ ОКИСЛЕНИИ ОБРАЗУЕТ БЕНЗОЛДИКАРБОНОВУЮ КИСЛОТУ С НЕСОГЛАСОВАННОЙ ОРИЕНТАЦИЕЙ В S_E РЕАКЦИЯХ, НО ДАЮЩУЮ ПРИ БРОМИРОВАНИИ (В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТЫ ЛЬЮИСА) ТОЛЬКО ОДИН ИЗОМЕР; В). ОДНИМ ИЗ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ $\text{C}_{11}\text{H}_{12}$ ЯВЛЯЕТСЯ ПРОПИОНОВАЯ КИСЛОТА. ВСЕ РЕАКЦИИ НАПИШИТЕ, СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ.

РЕШЕНИЕ:

Соединение состава $\text{C}_{11}\text{H}_{12}$ согласно своей брутто-формулы относится к ароматическим углеводородам, имеющим общую формулу класса $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$.

Условие задачи **а)** говорит о том, что соединение содержит тройную связь, т.к. в реакцию Кучерова вступают только алкины. А то, что оно не даёт белого осадка с аммиачным раствором серебра свидетельствует о том, что тройная связь не концевая, следовательно, это не терминальный алкин.

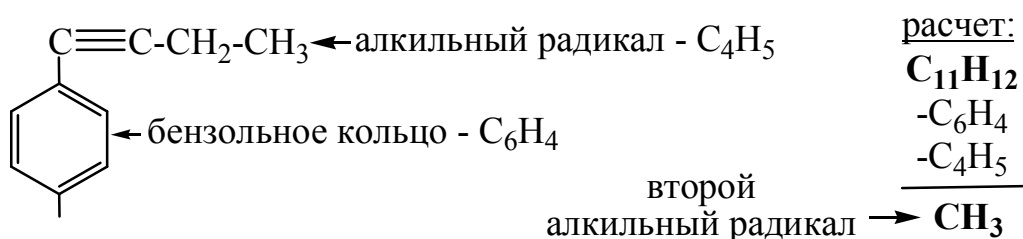
Условие задачи **б)** дает информацию о том, что в бензольном кольце находится два алкильных заместителя, которые окисляются до бензолдикарбоновой кислоты.



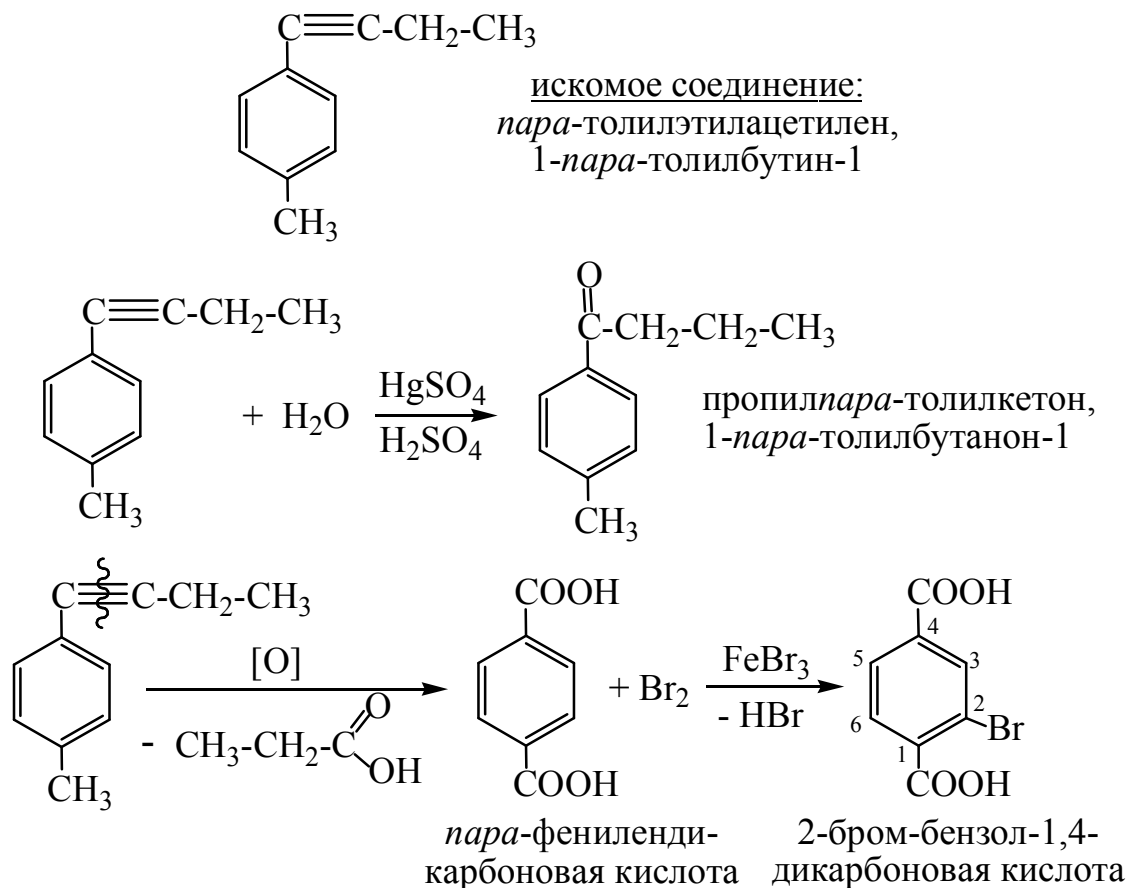
Из трёх возможных изомеров (*орто*-, *мета*- и *пара*-) подходит по условию только ***пара*-изомер**, т.к. в данном положении две COOH-группы дают несогласованную ориентацию, а в отличие от несогласованной ориентации *орто*-положения, данный изомер при бромировании будет давать только один продукт реакции, т.к. соединение симметричное.

Таким образом, установлено, что в *пара*-положении бензольного кольца находятся два алкильных заместителя, один из которых содержит в середине углеродной цепи тройную связь. Из условия задачи **в)** можно установить, что один из заместителей содержит четыре атома углерода, при этом тройная связь располагается возле бензольного кольца, поскольку легче всего окисление протекает по месту разрыва ненасыщенной связи. Тот факт, что окисление протекает до двух карбоновых кислот, говорит о том, что радикал не разветвлен.

Путем несложных математических вычислений можно установить, что второй алкильный радикал будет иметь следующий количественный состав:



Таким образом, **установлено**:



КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 2

ЗАДАНИЕ № 1. ПРИВЕДИТЕ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА НЕСКОЛЬКИМИ СПОСОБАМИ, ОДНИМ ИЗ КОТОРЫХ ЯВЛЯЕТСЯ МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ. НАПИШИТЕ ДЛЯ СПИРТА РЕАКЦИИ ВНУТРИ- И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ. ВСЕМ СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ.

РЕШЕНИЕ:

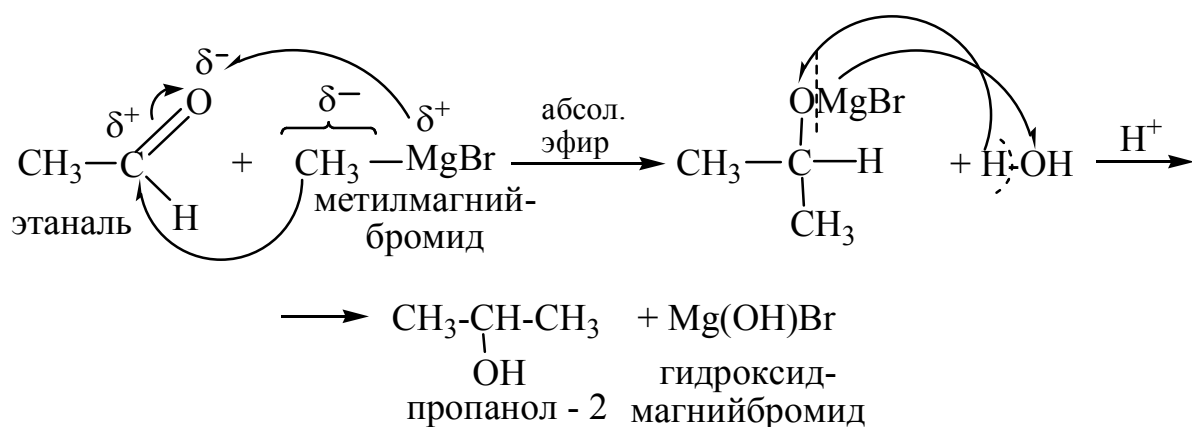
Наиболее распространенными способами получения спиртов являются:

1. Магнийорганический синтез - взаимодействие оксоединений с реактивами Гриньяра в растворе абсолютного (сухого) диэтилового эфира. Из альдегидов получают вторичные спирты, а из кетонов – третичные. Для получения первичного спирта в качестве исходного карбонильного соединения необходимо использовать формальдегид.

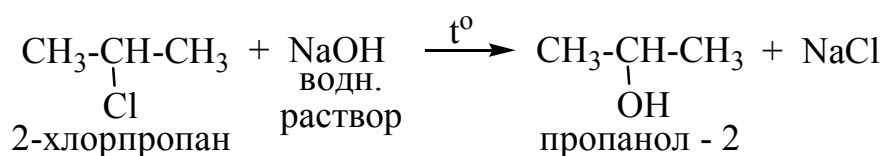
В данном случае для получения изопропилового спирта, который является вторичным, необходимо взять уксусный альдегид и реактив Гриньяра с недостающим углеводородным радикалом:



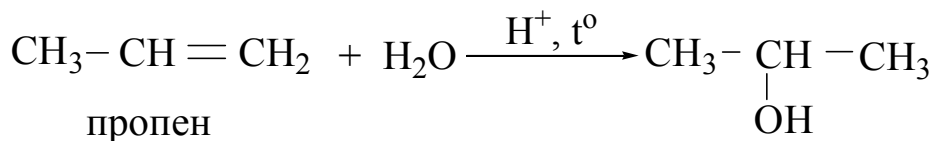
Синтез: первая стадия протекает по механизму A_N , вторая – по S_N .



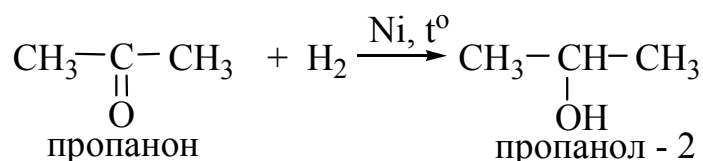
2. Гидролиз галогенопроизводных углеводородов: реакция S_N .



3. Гидратация алкенов (A_E): таким способом нельзя получить первичный спирт, только вторичные и третичные. Реакция протекает в кислой среде, несимметричные алкены реагируют по правилу Марковникова.

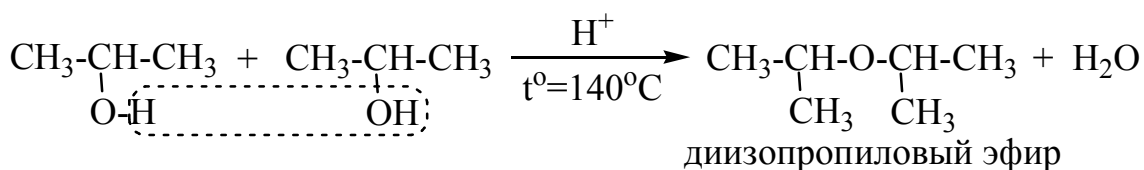


4. Восстановление альдегидов и кетонов: При каталитическом гидрировании альдегидов образуются первичные спирты, а кетонов – вторичные.

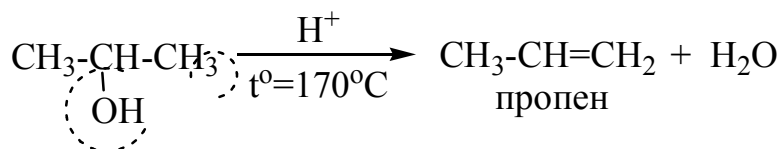


В зависимости от природы спирта и условий проведения реакции дегидратации может протекать межмолекулярно и внутримолекулярно.

1. Межмолекулярная дегидратация - образуются простые эфиры. Протекает по механизму S_N .



2. Внутримолекулярная дегидратация - образуются алкены. Протекает по механизму E .



Если с атомом углерода, несущим гидроксильную группу, связаны неравноценные атомы углерода, отщепление воды протекает по правилу Зайцева, т.е. водород уходит от соседнего, менее гидрогенизированного атома углерода.

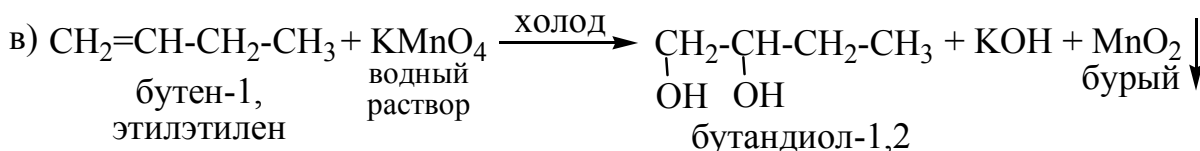
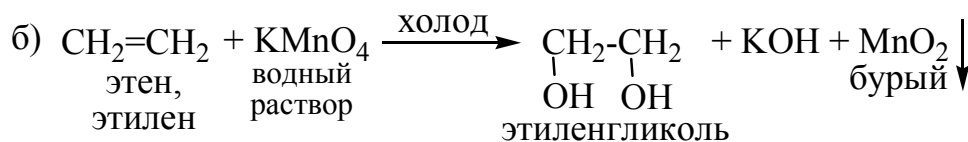
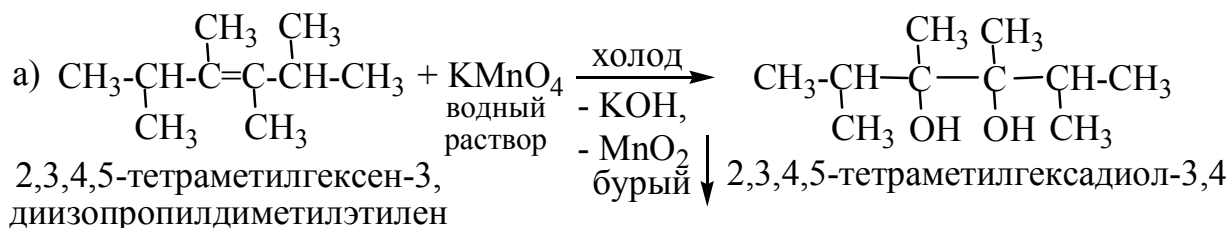
Межмолекулярная и внутримолекулярная дегидратация спиртов представляют собой два конкурирующих процесса, из которых каждый в определенных условиях может стать преобладающим.

ЗАДАНИЕ № 2. ИЗ КАКИХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ИСПОЛЬЗУЯ РЕАКЦИЮ ВАГНЕРА, МОЖНО ПОЛУЧИТЬ СОЕДИНЕНИЯ:
 А) 2,3,4,5-ТЕТРАМЕТИЛГЕКСАНДИОЛ-3,4; Б) ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ;
 В) БУТАНДИОЛ-1,2. ДЛЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ ПРИВЕДИТЕ КАЧЕСТВЕННУЮ РЕАКЦИЮ. ВСЕ РЕАКЦИИ НАПИШИТЕ, СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ.

РЕШЕНИЕ:

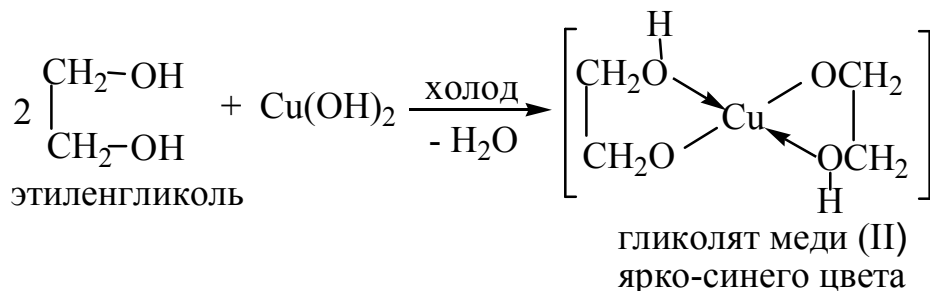
Гидроксирование алкенов - реакция Вагнера протекает на холоду при действии водного раствора перманганата калия. Используют для получения двухатомных спиртов, по механизму является окислительно-восстановительной реакцией.

Данная реакция используется также как качественная для обнаружения алкенов, поскольку наблюдается обесцвечивание розового раствора перманганата калия и выпадение бурого осадка оксида марганца (IV).

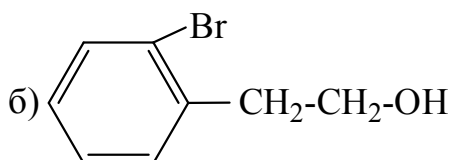
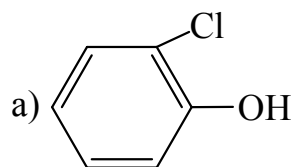


Для обнаружения **виц-диольного** фрагмента в многоатомных спиртах используется реакция с гидроксидом меди (II).

Гликоли образуют гликолят меди (II) – внутрикомплексное (хелатное) соединение ярко-синего цвета:

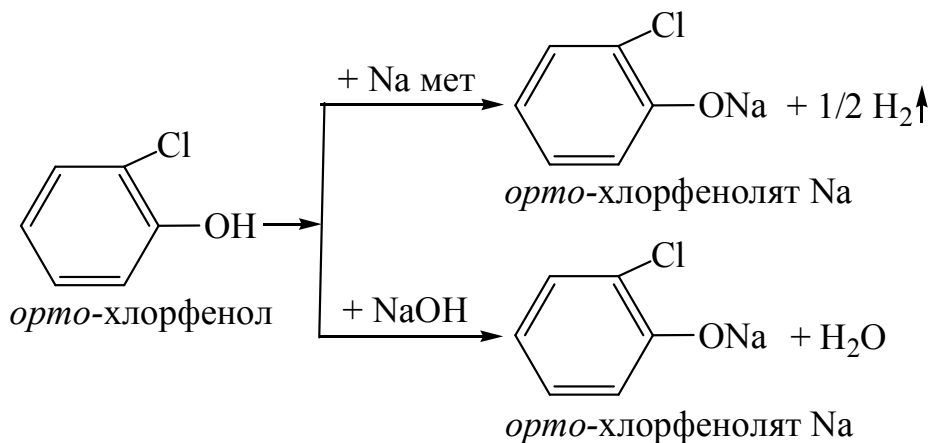
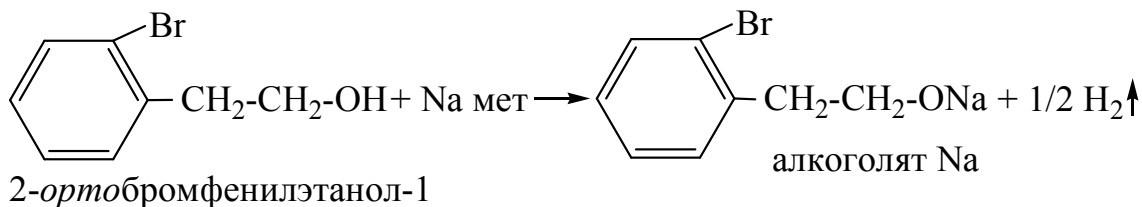


ЗАДАНИЕ № 3. КАКИЕ ИЗ ПРЕДСТАВЛЕННЫХ НИЖЕ СОЕДИНЕНИЙ:
А) ДАЮТ ЦВЕТНУЮ РЕАКЦИЮ С ХЛОРИДОМ ЖЕЛЕЗА (III); Б) ДАЮТ БЕЛЫЙ ОСАДОК С БРОМНОЙ ВОДОЙ; В) РЕАГИРУЮТ С РАСТВОРОМ ЩЕЛОЧИ; Г) РЕАГИРУЮТ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ НАТРИЕМ; Д) ВЗАИМОДЕЙСТВУЮТ С ХЛОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТОЙ; Е) ВЗАИМОДЕЙСТВУЮТ С УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ (H^+ , $t^\circ C$). ПРИВЕДИТЕ ОБЪЯСНЕНИЯ. ВСЕ РЕАКЦИИ НАПИШИТЕ, СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ.



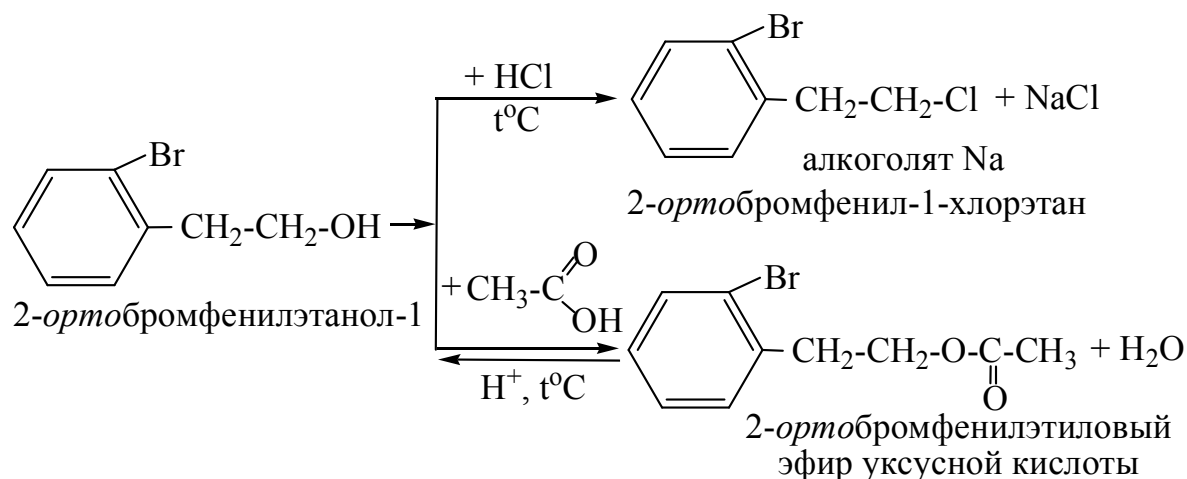
РЕШЕНИЕ:

Вышепредставленные соединения значительно различаются по своим химическим свойствам, поскольку соединение **а)** является фенолом, а соединение **б)** – спиртом. Спирты проявляют слабые ОН-кислотные свойства и могут взаимодействовать только с щелочными металлами, поэтому соединение **б)** будет реагировать только с металлическим Na. В отличие от них, фенолы являются сильными ОН-кислотами и могут взаимодействовать не только с щелочными металлами, но и с оксидами металлов, а также способны растворяться в щелочах. Поэтому соединение **а)** будет реагировать как с металлическим Na, так и с NaOH.

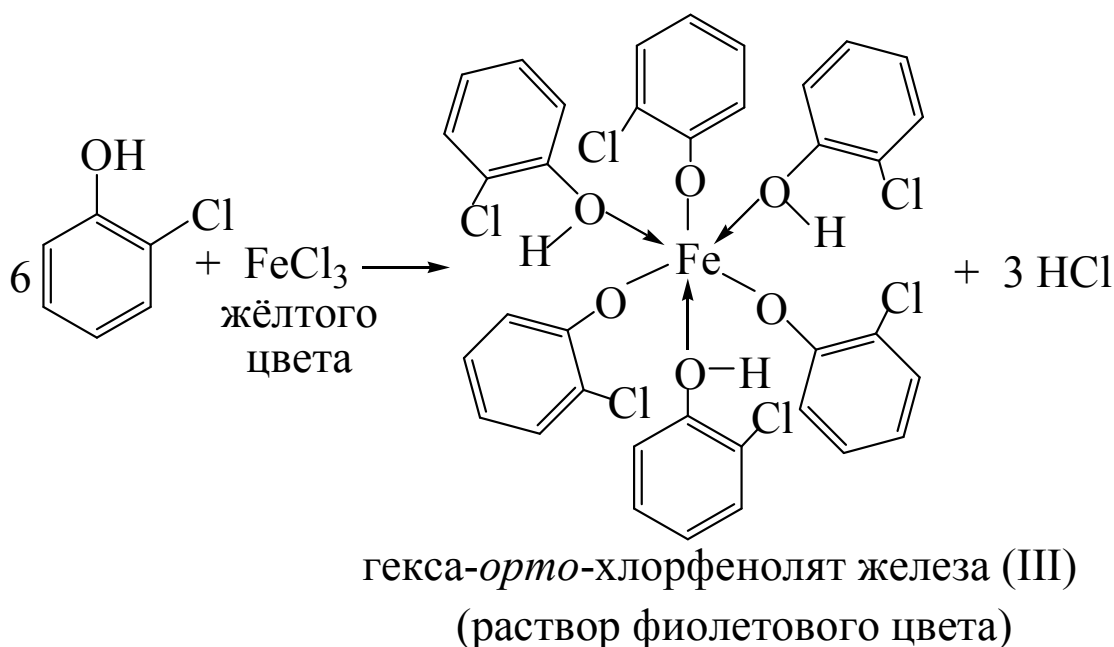


В отличие от фенолов, спирты проявляют слабые основные и нуклеофильные свойства, поэтому могут вступать в реакции нуклеофильного замещения с хлороводородной и уксусной кислотами (реакция этерификации).

У фенолов прочность связи С–О значительно выше, чем у спиртов, вследствие р,π-сопряжения неподелённой пары электронов атома кислорода с π-электронной системой бензольного кольца (+М эффект –ОН-группы). Поэтому реакции фенолов с разрывом связи С–О протекают редко, они вообще не проявляют основных и нуклеофильных свойств, поэтому реакции нуклеофильного замещения (S_N) для фенолов не характерны.

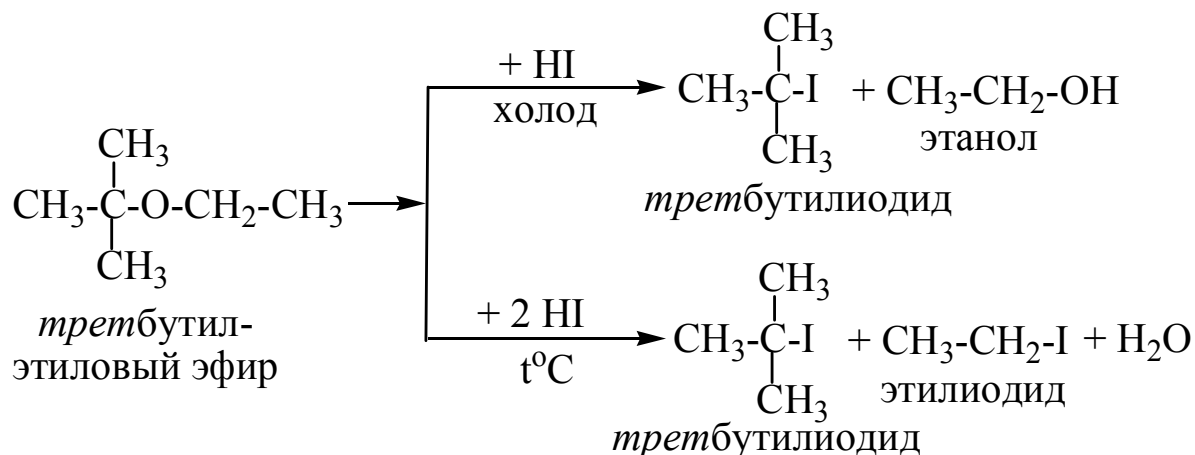


В отличие от спиртов, фенолы могут давать окрашенные хелатные соединения с FeCl_3 – это является качественной реакцией на фенольный гидроксил, при взаимодействии фенола с FeCl_3 образуется комплексное соединение, окрашенное в фиолетовый цвет.



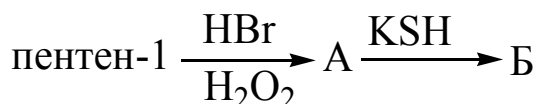
Фенолы со свободными *орто*- и *пара*- положениями обесцвечивают бромную воду и образуют при этом продукты замещения, которые обычно выпадают в осадок (белого цвета). Данная реакция является качественной на ароматическое кольцо с сильными активаторами электрофильного замещения (сильными электронодонорами), образовывать белые осадки с бромной водой

б) при расщеплении простых эфиров, у которых один из радикалов третичный, реакция протекает через образование устойчивого третичного карбокатиона, поэтому всегда образуется третичный алкилиодид и спирт.



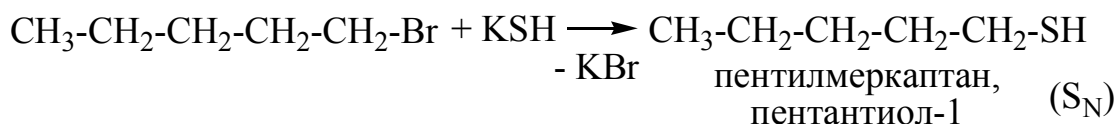
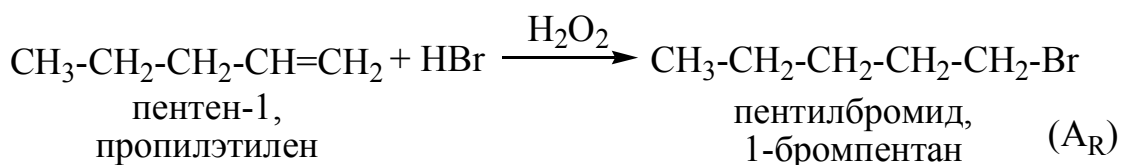
в) алкилфениловые эфиры дают алкилиодид и соответствующий фенол (но не иодобензол).

ЗАДАНИЕ № 5. НАПИШИТЕ СХЕМЫ ПРЕВРАЩЕНИЙ. ДЛЯ ПРОДУКТА ПРЕВРАЩЕНИЯ Б) НАПИШИТЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ В МЯГКИХ И ЖЕСТКИХ УСЛОВИЯХ. ВСЕМ СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ.

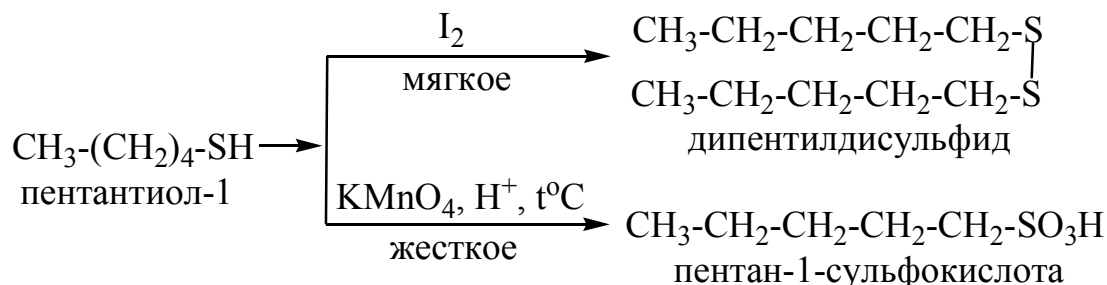


РЕШЕНИЕ:

В присутствии пероксидов (H_2O_2 , $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$) присоединение бромоводорода к несимметричным алкенам протекает по свободно-радикальному механизму (A_R) с ориентацией против правила Марковникова (эффект Караша). Такой тип взаимодействия характерен только для **HBr**! Другие H-Hal в A_R не вступают!



Окисление тиолов. В отличие от спиртов тиолы окисляются не по атому углерода, а по атому серы. Продукты реакции зависят от условий окисления. При окислении в мягких условиях (действие таких окислителей, как кислород воздуха, H_2O_2 , иод, бром и др.) образуются диалкилдисульфиды. При окислении сильными окислителями (KMnO_4 , HNO_3) образуются сульфокислоты.

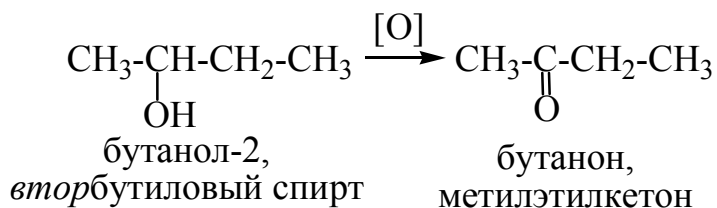


ЗАДАНИЕ № 6. ПРИВЕДИТЕ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА ТРЕМЯ СПОСОБАМИ И НАПИШИТЕ ДЛЯ НЕГО РЕАКЦИИ С: H_2 (Ni , $t^\circ\text{C}$), PCl_5 , NH_2NH_2 , HCN (OH^-), $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{OH}$ (HCl газ). ПРИВЕДИТЕ МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ С HCN (OH^-). ВСЕМ СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ.

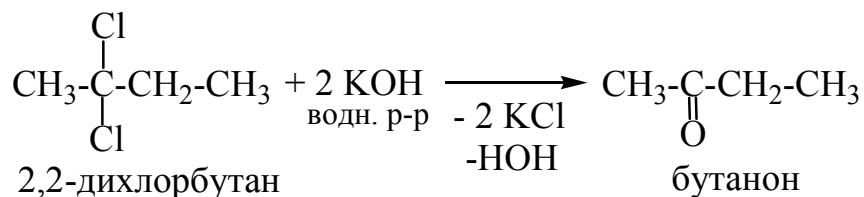
РЕШЕНИЕ:

Наиболее распространёнными способами получения кетонов являются:

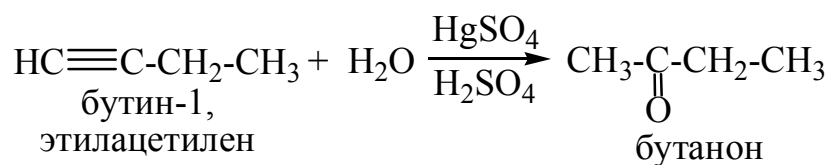
1. Окисление вторичных спиртов.



2. Гидролиз геминальных дигалогенопроизводных (галогены располагаются у одного атома углерода) с атомами галогена у вторичного атома углерода.

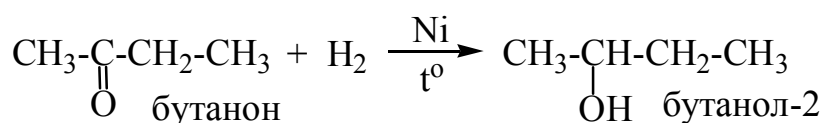


3. Из алкинов по реакции Кучерова (кроме ацетилена, гидратация которого по Кучерову приводит к образованию ацетальдегида).

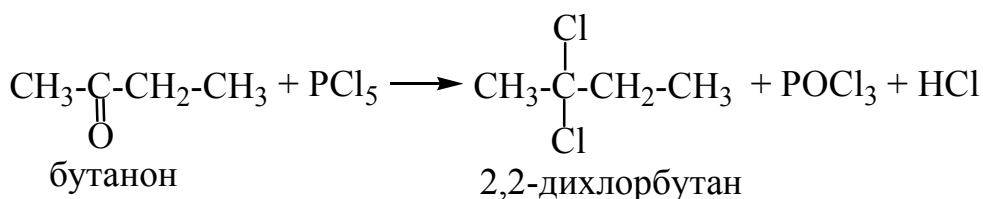


Оксо-соединения могут вступать в многочисленные реакции, с помощью которых можно получать вещества многих классов. Наиболее характерными являются реакции нуклеофильного присоединения (A_N) по месту разрыва связи $C=O$, Nu^- будет присоединяться к карбонильному атому углерода с положительным зарядом. Характерны реакции окисления и восстановления, а также нуклеофильного замещения кислорода оксо-группы на галоген.

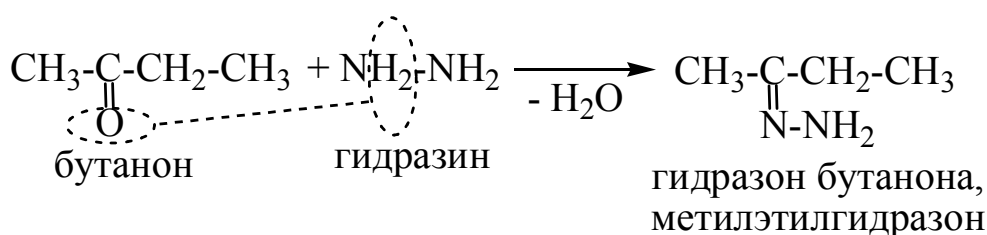
1). При восстановлении кетонов получаются вторичные спирты.



2). При действии на кетоны PCl_5 или PBr_5 происходит замещение кислорода карбонильной группы на два атома галогена.

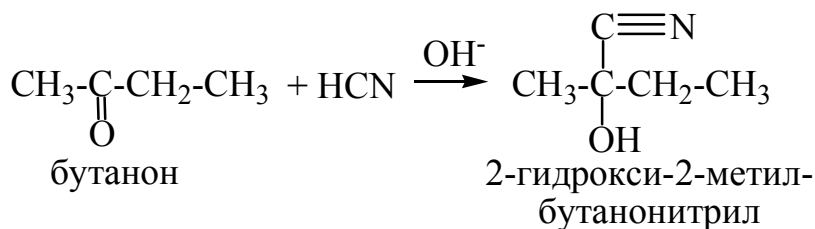


3). Реакции взаимодействия кетонов с производными аммиака протекают по механизму присоединения–отщепления (A_N-E).

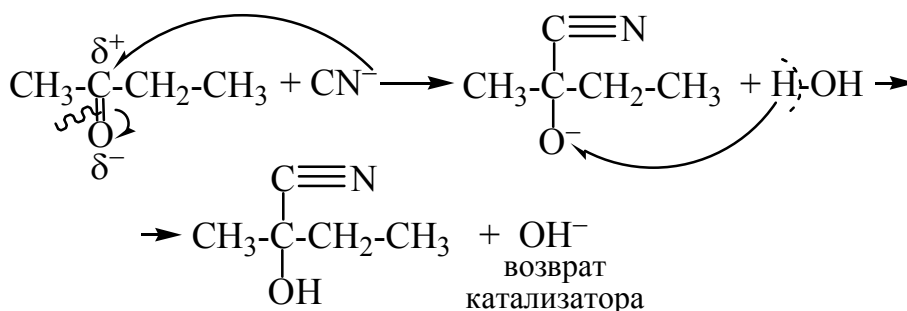
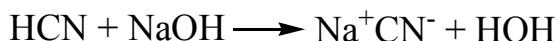


Реакции с производными аммиака используют в фармацевтическом анализе для идентификации и очистки карбонильных соединений.

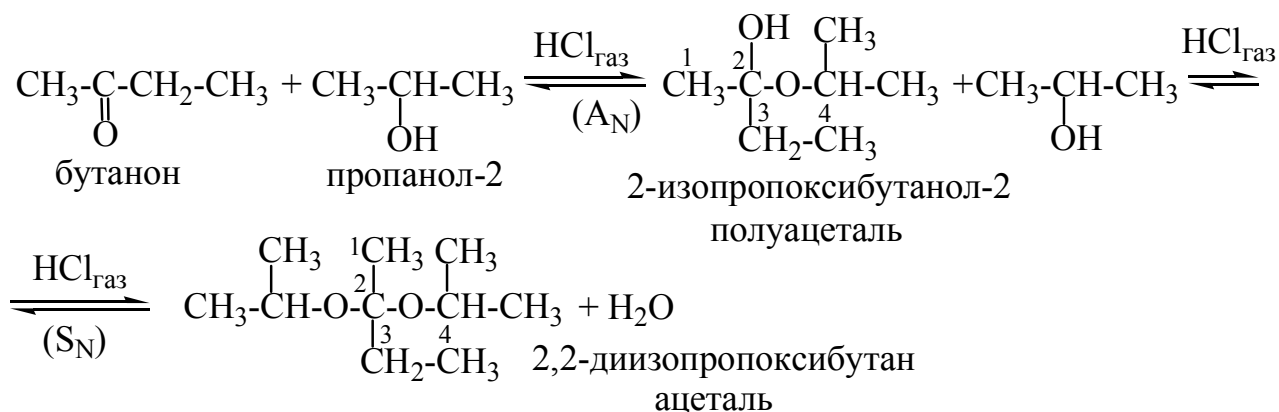
4). Присоединение синильной кислоты. Синильная кислота присоединяется к карбонильным соединениям с образованием гидросинитрилов. Реакция катализируется основаниями, способствующими образованию нуклеофила CN^- из HCN .



Механизм реакции A_N на примере присоединения синильной кислоты к бутанону



5). Присоединение спиртов (реакция ацетализации). Реакция протекает в присутствии газообразного хлороводорода (кислотный катализатор) с образованием полуацетелей и обратима от начала до конца. Гидроксильная группа полуацетелей очень реакционноспособна. Поэтому в присутствии следов кислоты полуацетали реагируют еще с одной молекулой спирта, образуя ацетали:



Ацетали – устойчивые вещества, могут быть выделены в чистом виде. Устойчивы к действию щелочей, но в присутствии кислот гидролизуются, что отличает их от простых эфиров ROR', которые в аналогичных условиях гидролизу не подвергаются.

Реакцию ацетализации используют в органической химии для «защиты» карбонильной группы, если не нужно, чтобы она вступала в реакцию.

ЗАДАНИЕ № 7. КАКИЕ ИЗ ПРИВЕДЁННЫХ НИЖЕ СОЕДИНЕНИЙ БУДУТ ВСТУПАТЬ В РЕАКЦИЮ АЛЬДОЛЬНОЙ И КРОТОНОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ, А КАКИЕ В РЕАКЦИЮ КАННИЦАРО? ВСЕ РЕАКЦИИ НАПИШИТЕ, СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ.

а) триметилуксусный альдегид;

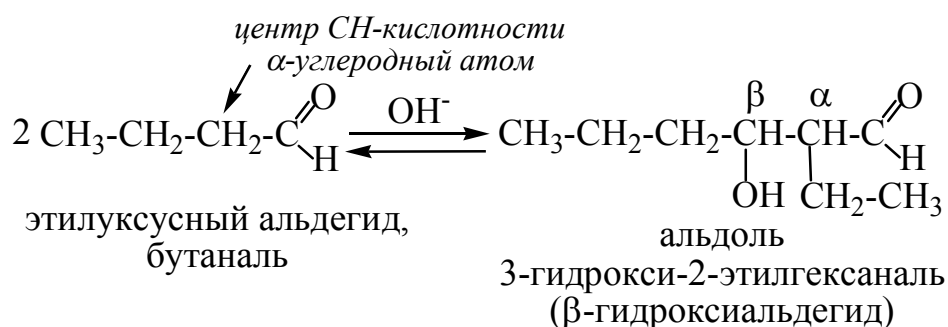
б) этилуксусный альдегид.

РЕШЕНИЕ:

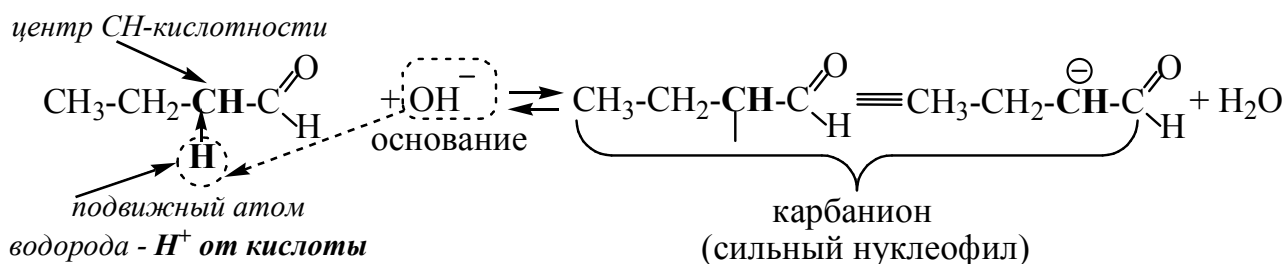
Альдольная конденсация характерная только для тех карбонильных соединений, в молекулах которых есть центр **СН-кислотности** у α -углеродного атома (следующий после оксо-группы). Если же в молекуле карбонильного соединения нет α -углеродного атома (например, бензальдегид, формальдегид), или нет атомов водорода у α -углеродного атома (например, трихлоруксусный, триметилуксусный альдегиды), то они в реакцию альдольной конденсации **не вступают**. Такие альдегиды вступают в реакцию диспропорционирования (реакцию Канницаро).

Таким образом, из предложенных альдегидов в реакцию альдольной конденсации будет вступать этилуксусный альдегид, а в реакцию Канницаро – триметилуксусный альдегид.

Альдольная конденсация: под влиянием основных катализаторов альдегиды реагируют с образованием продуктов, имеющих удвоенную молекулярную массу по сравнению с исходной молекулой.



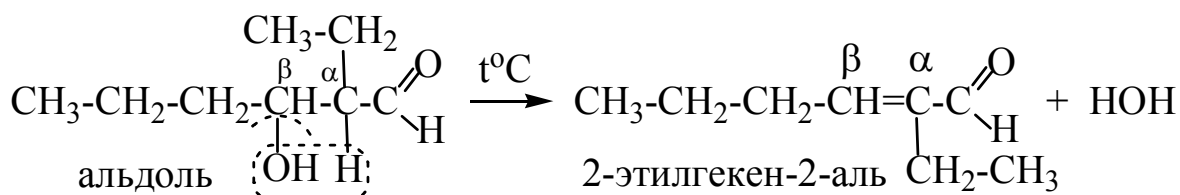
Реакция протекает по механизму нуклеофильного присоединения (A_N). Под влиянием основного катализатора отрывается протон от атома углерода, находящегося в α -положении к карбонильной группе (от СН-кислотного центра):



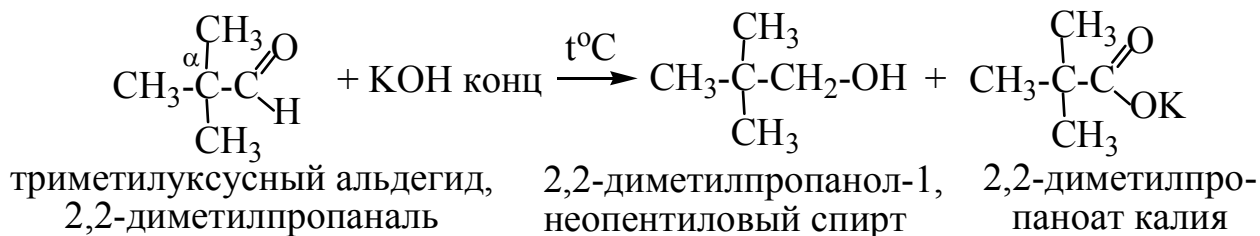
Образовавшийся карбанион (сильный нуклеофил) атакует карбонильный атом углерода другой молекулы альдегида. Возникающий алкоксидный анион отрывает протон от молекулы воды, превращаясь в продукт реакции, содержащий спиртовую и альдегидную группы, который называют **альдоль**.



Альдоли (β-гидроксиальдегиды) неустойчивы, при нагревании легко отщепляют воду с образованием α,β-непредельных альдегидов - **кратоновая конденсация**. Кратоновая конденсация характерна только для альдолей, имеющих атом водорода у α-углеродного атома.

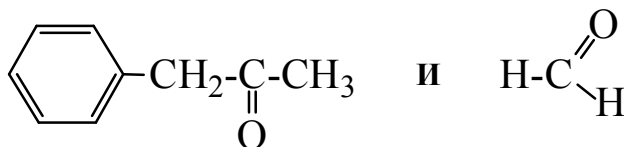


Триметилуксусный альдегид вступает в **реакцию Канниццаро** (1853 г). В присутствии сильного основания или концентрированной щелочи альдегиды, не имеющие СН-кислотного центра вступают в реакцию диспропорционирования. При этом одна из молекул альдегида окисляется до соли соответствующей кислоты, а другая восстанавливается до спирта.



ЗАДАНИЕ № 8. ОХАРАКТЕРИЗУЙТЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ В РЕАКЦИЯХ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ

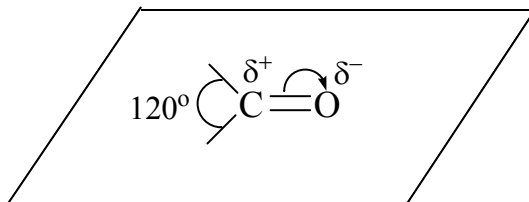
ПРЕДЛОЖЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ. НАПИШИТЕ РЕАКЦИИ, С ПОМОЩЬЮ КОТОРЫХ ЭТИ ВЕЩЕСТВА МОЖНО ОТЛИЧИТЬ ДРУГ ОТ ДРУГА:



ВСЕ РЕАКЦИИ НАПИШИТЕ, СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ.

РЕШЕНИЕ:

Химические свойства альдегидов и кетонов обусловлены наличием в их молекулах реакционноспособной карбонильной группы $>\text{C}=\text{O}$.

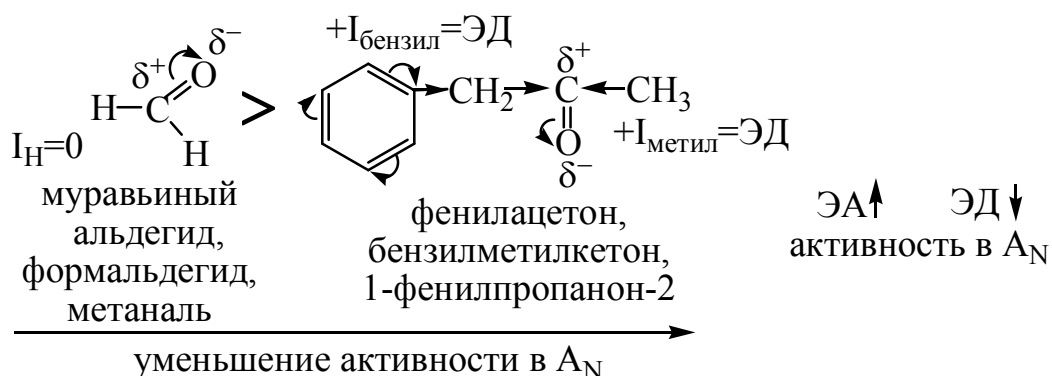


Атом углерода карбонильной группы находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Он образует три σ -связи, которые лежат на одной плоскости и располагаются под углом 120° , следовательно, **карбонильная группа имеет плоское строение**. Двойная связь $\text{C}=\text{O}$ поляризована, электронная плотность связи $>\text{C}=\text{O}$ смещена в сторону более электроотрицательного атома кислорода, поэтому на кислороде возникает δ^- , а на углероде δ^+ . Главное отличие от $\text{C}=\text{C}$ связи – это высокая полярность.

Наиболее характерными для оксо-соединений являются реакции нуклеофильного присоединения (A_N) по месту разрыва связи $\text{C}=\text{O}$.

Сравнение реакционной способности альдегидов и кетонов в A_N реакциях:

A_N реакции будут протекать тем легче, чем больше δ^+ на карбонильном атоме углерода, поэтому электроноакцепторные заместители повышают реакционную способность альдегидов и кетонов, а электронодонорные, наоборот, снижают. Большое влияние на реакционную способность альдегидов и кетонов оказывает строение радикалов, связанных с карбонильной группой. В альдегидах с ней связан один радикал, а в кетонах – два, поэтому **альдегиды всегда более реакционноспособны**, чем кетоны. Кроме того, два радикала в кетонах за счет $+I$ – эффекта очень сильно уменьшают δ^+ на карбонильном атоме углерода (электронный фактор), а также затрудняют доступ реагента к плоской карбонильной группе (стерический фактор). Ароматические альдегиды и кетоны менее реакционноспособны, чем алифатические, так как бензольное кольцо, находящееся в сопряжении с карбонильной группой, проявляет более сильное электронодонорное влияние, чем алкильный радикал.



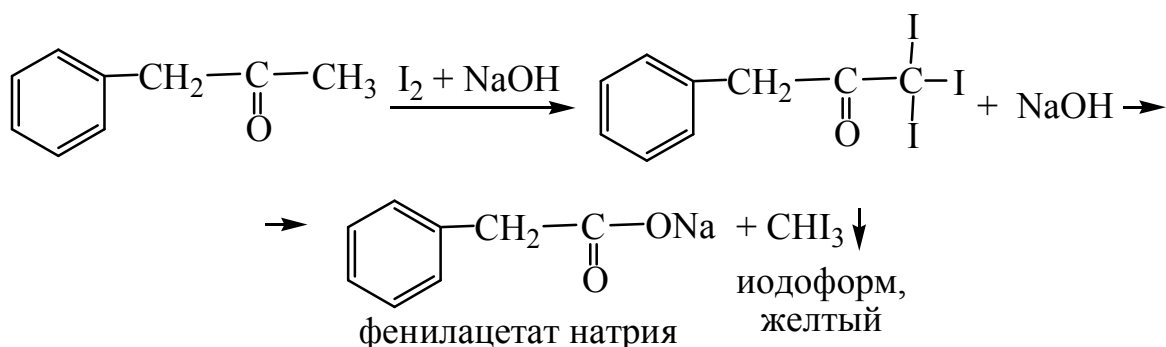
Таким образом, в реакциях нуклеофильного присоединения формальдегид будет более активен, чем бензилметилкетон.

Различить между собой данные соединения можно качественными реакциями: на альдегиды (реакция «серебряного зеркала», с реактивом Фелинга при нагревании), на кетоны (иодоформная проба).

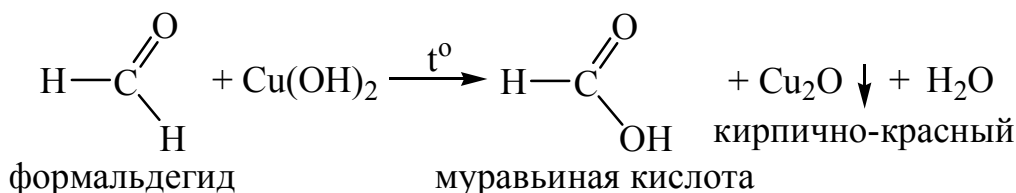
Качественные реакции

Метилкетоны, а также ацетальдегид при взаимодействии с хлором, бромом или иодом в щелочной среде галогенируются по метильной группе, превращаясь в тригалогенопроизводные. Получившийся тригалогенкетон в щелочной среде расщепляется на карбоновую кислоту (в виде соли) и галоформ (хлороформ, бромформ, йодоформ).

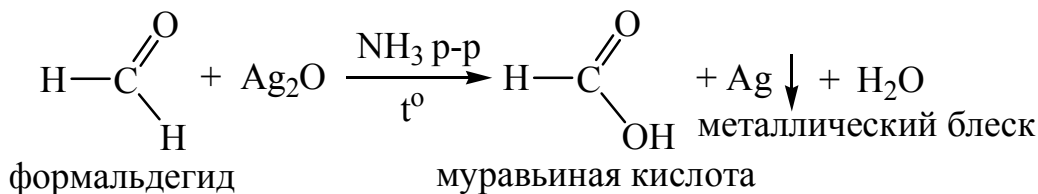
Для обнаружения ацетальдегида и метилкетонов проводят **йодоформную пробу**, в результате которой образуется **йодоформ** CHI_3 – кристаллическое вещество жёлтого цвета с характерным неприятным запахом.



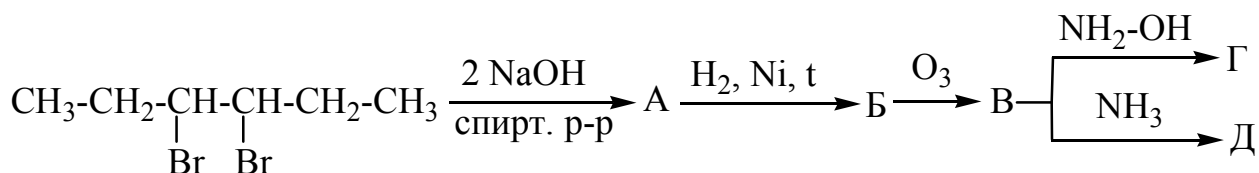
При действии на альдегид **реактива Фелинга**, имеющего синюю окраску (водный раствор CuSO_4 , щелочи и солей винной кислоты), медь из двухвалентной восстанавливается до одновалентной, при этом выпадает красно-бурый осадок оксида меди (I):



При нагревании с аммиачным раствором оксида серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\text{OH}^-$ (реактив Толленса) альдегид окисляется в кислоту, а серебро восстанавливается до металлического и осаждается на стенках реакционного сосуда в виде характерного тёмного слоя с зеркальным блеском – **реакция серебряного зеркала**:

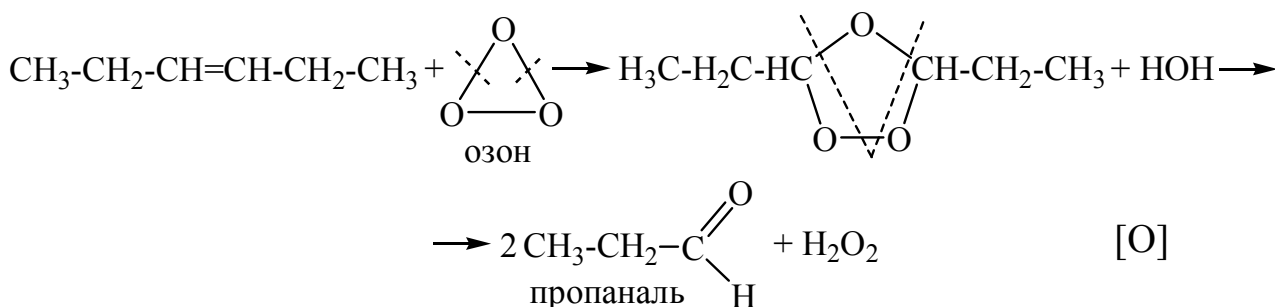
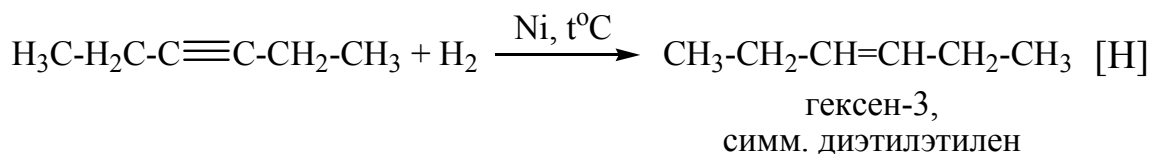
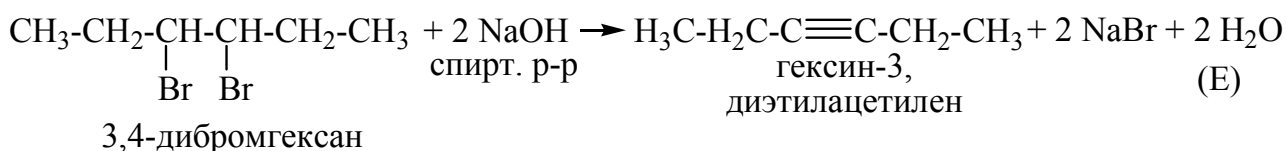


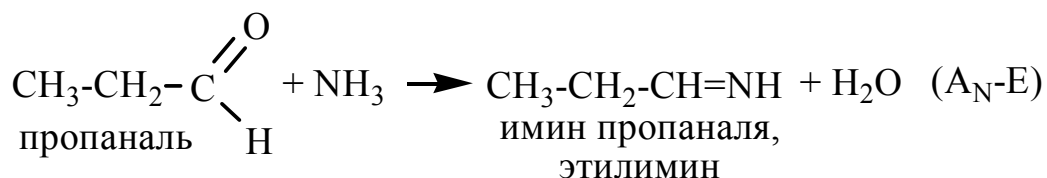
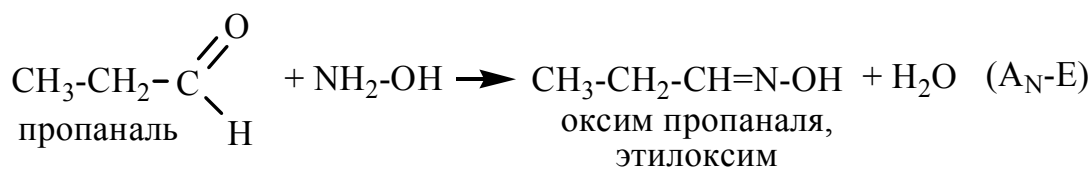
ЗАДАНИЕ № 9. НАПИШИТЕ СХЕМЫ ПРЕВРАЩЕНИЙ, ВСЕМ СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ, РЕАКЦИИ ОБОЗНАЧЬТЕ СИМВОЛАМИ И/ИЛИ ИМЕННЫМИ НАЗВАНИЯМИ:



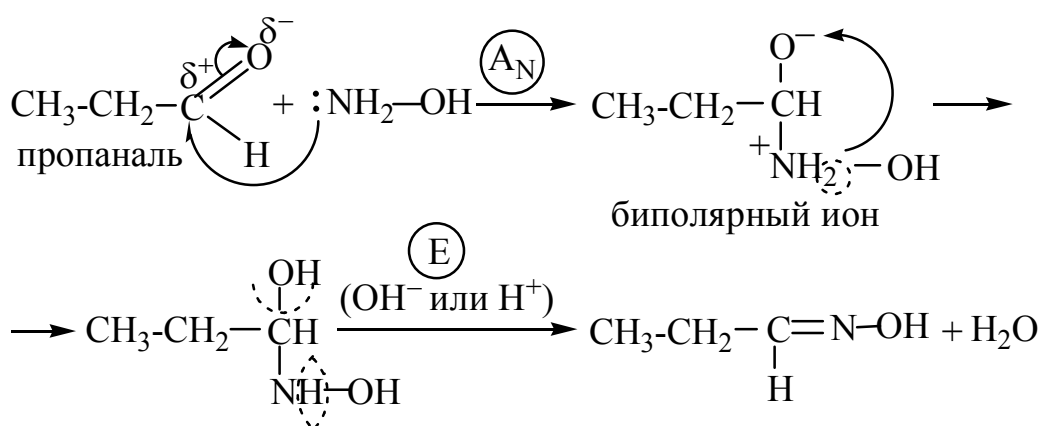
ДЛЯ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИМА ПРИВЕДИТЕ МЕХАНИЗМ.

РЕШЕНИЕ:





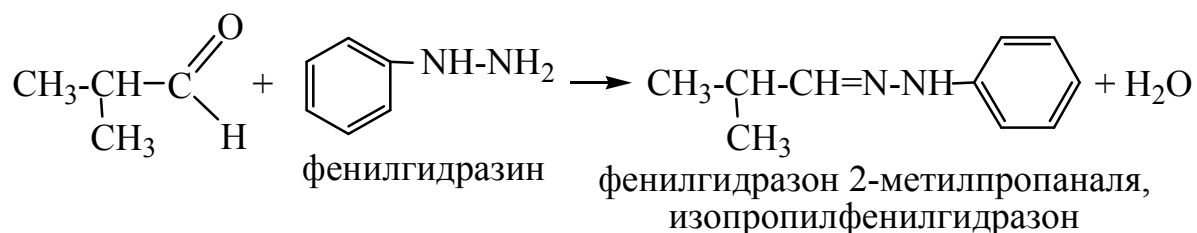
**Механизм реакции $\text{A}_\text{N}\text{-E}$
на примере получения оксима пропаналя:**

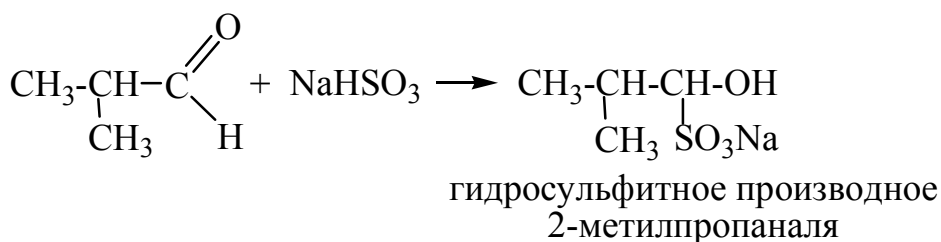


ЗАДАНИЕ № 10. УСТАНОВИТЕ СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА СОСТАВА $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, ЕСЛИ ИЗВЕСТНО, ЧТО ОНО РЕАГИРУЕТ С РАСТВОРОМ ГИДРОКСИДА МЕДИ (II) ПРИ НАГРЕВАНИИ, ФЕНИЛГИДРАЗИНОМ И NaHSO_3 , А ПРИ ЕГО ГИДРИРОВАНИИ ОБРАЗУЕТСЯ СПИРТ, МЕЖМОЛЕКУЛЯРНАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ КОТОРОГО ПРИВОДИТ К ПОЛУЧЕНИЮ ДИИЗОБУТИЛОВОГО ЭФИРА. ВСЕ РЕАКЦИИ НАПИШИТЕ, СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ.

РЕШЕНИЕ:

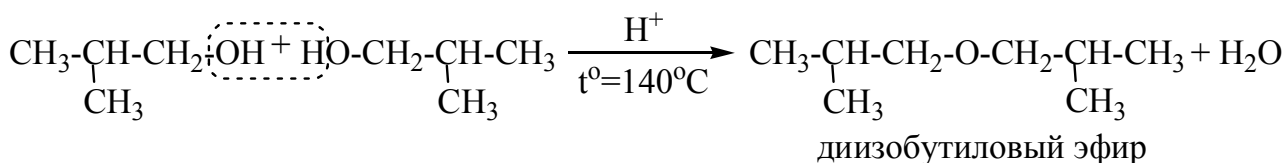
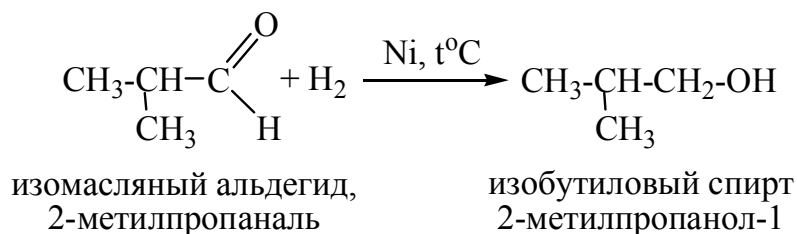
Соединения, реагирующие с фенилгидразином и гидросульфитом натрия, т.е. вступающие в реакции нуклеофильного присоединения, содержат в своём составе карбонильную группу: альдегидную или кетонную.





Если известно, что соединение $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ реагирует с реактивом Фелинга при нагревании, следовательно, это альдегид. На данный факт указывает также то условие, что при восстановлении его образуется первичный спирт – изобутиловый (2-метилпропанол-1). Потому, что диизобутиловый эфир может получиться только при межмолекулярной дегидратации изобутилового спирта.

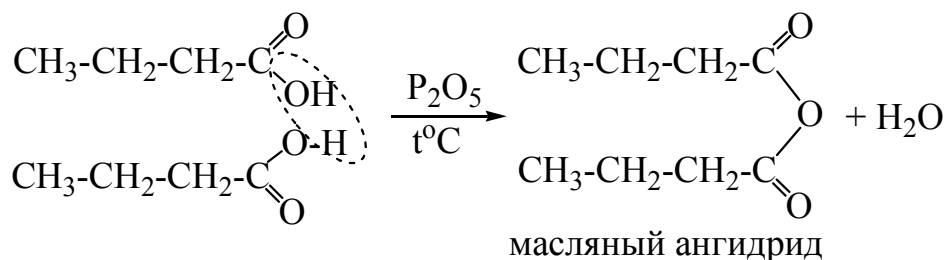
Таким образом, искомое соединение – **изомасляный альдегид** (2-метилпропаналь).



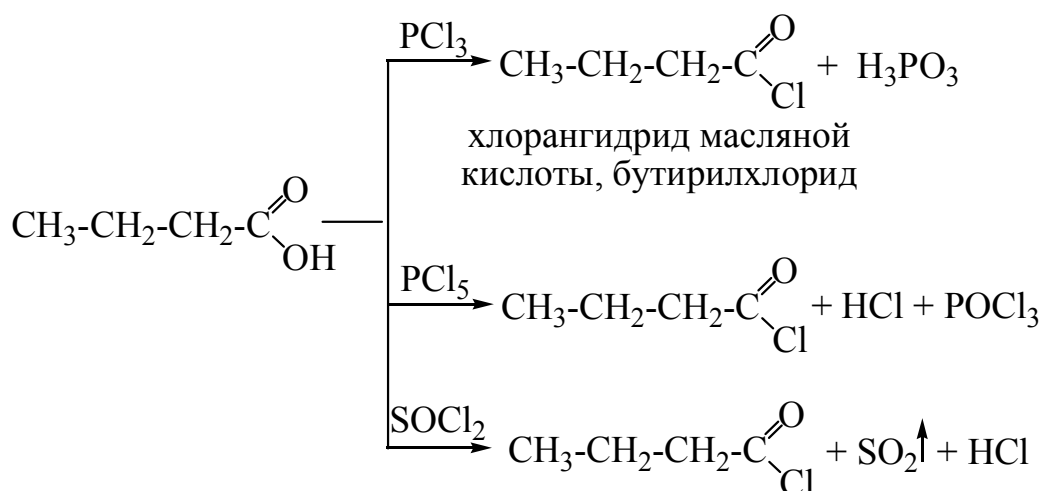
ЗАДАНИЕ № 11. ПРИВЕДИТЕ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ МАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ НЕСКОЛЬКИМИ СПОСОБАМИ, ОДНИМ ИЗ КОТОРЫХ ЯВЛЯЕТСЯ МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ. НАПИШИТЕ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЕЁ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ: АНГИДРИДА, ХЛОРАНГИДРИДА, N,N-ДИМЕТИЛАМИДА, БУТИЛОВОГО ЭФИРА, КАЛЬЦИЕВОЙ СОЛИ. ОПИШИТЕ МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ. ПРИВЕДИТЕ КАЧЕСТВЕННУЮ РЕАКЦИЮ ДЛЯ КАРБОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ. НАПИШИТЕ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ α -, β - и γ - МАСЛЯНЫХ КИСЛОТ, ПОКАЖИТЕ ИХ ОТНОШЕНИЕ К НАГРЕВАНИЮ. ВСЕМ СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ.

Реакции образования функциональных производных карбоновых кислот (реакции карбоксильной группы)

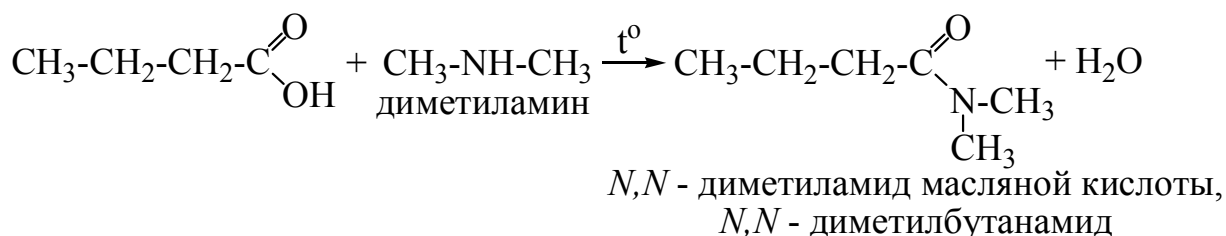
1). Образование ангидридов протекает при межмолекулярной дегидратации карбоновых кислот. Ангидриды получают при пропускании паров кислот над водоотнимающими средствами (P_2O_5 , H_2SO_4 конц).



2). Образование галогенангидридов протекает при взаимодействии карбоновых кислот с галогенидами фосфора (PCl_3 , PCl_5) или тионилхлоридом $SOCl_2$:

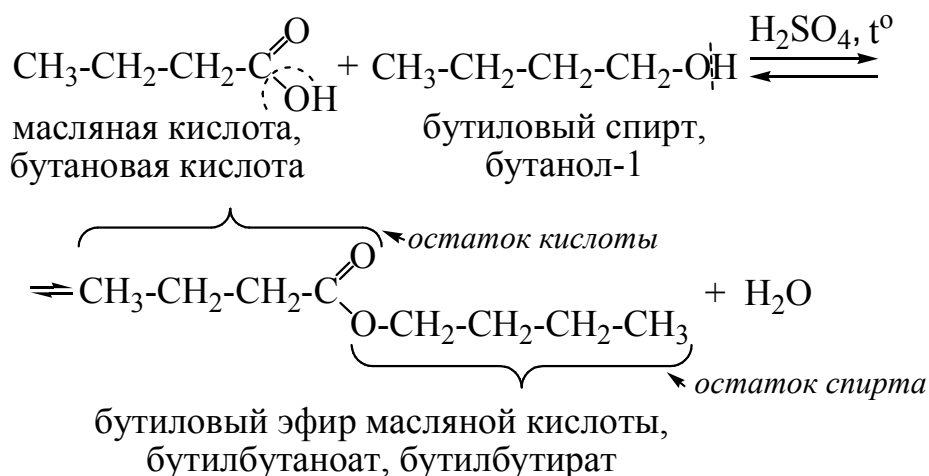


3). Образование амидов протекает при взаимодействии карбоновых кислот с аммиаком и аминами (первичными и вторичными):

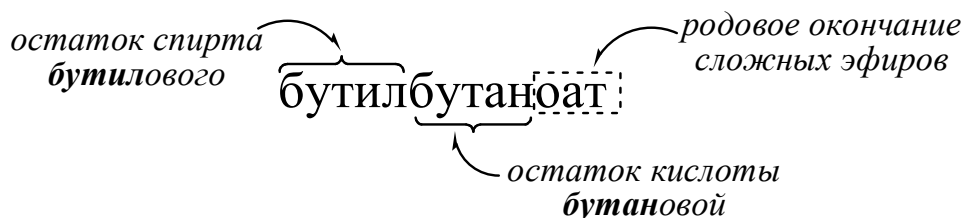


4). Взаимодействие со спиртами протекает с образованием сложных эфиров (**реакция этерификации**), реакция обратима и протекает в кислой среде при нагревании.

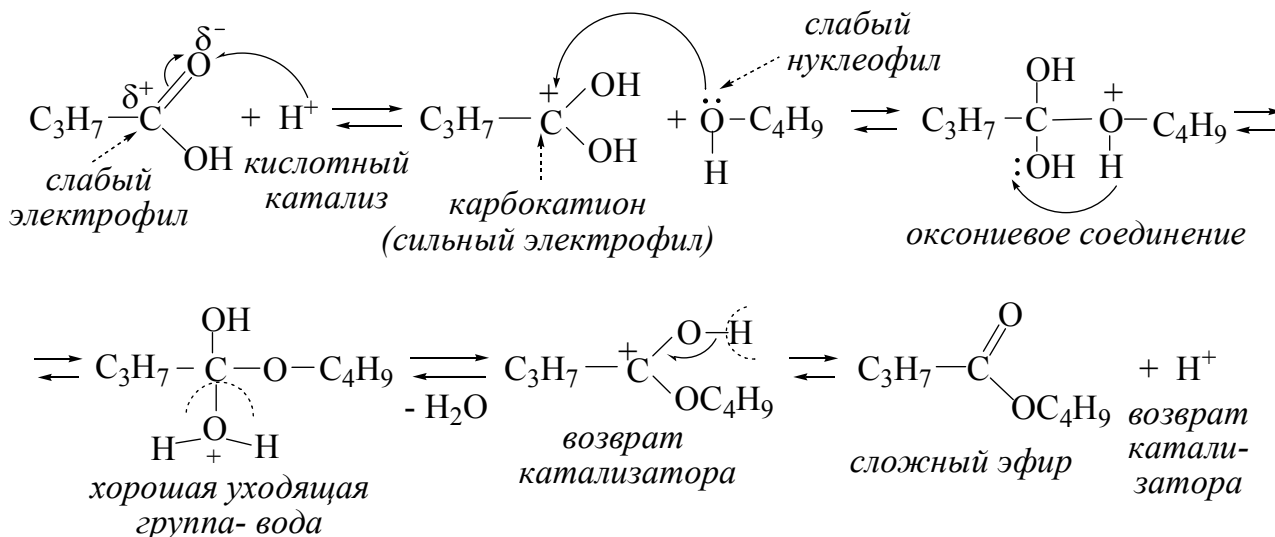
Для того, чтобы получить бутиловый эфир необходимо к соответствующей кислоте добавить бутиловый спирт:



Названия сложных эфиров по систематической (заместительной) номенклатуре ИЮПАК стоятся следующим образом:



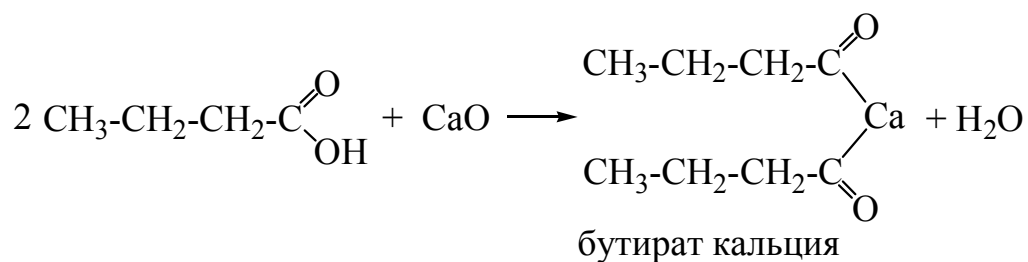
Механизм реакции этерификации на примере получения бутилбутаноата:



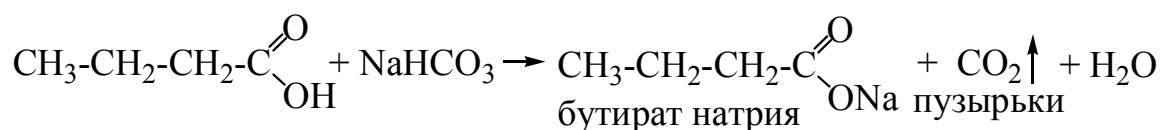
Функциональные производные карбоновых кислот и сами кислоты используются для проведения реакций ацилирования, то есть введения остатка кислоты (ацила) в другие органические соединения: спирты, амины и фенолы.

Реакции образования солей (реакции карбоксильной группы):

1) Кальциевую соль можно получить при взаимодействии карбоновой кислоты с основным оксидом:

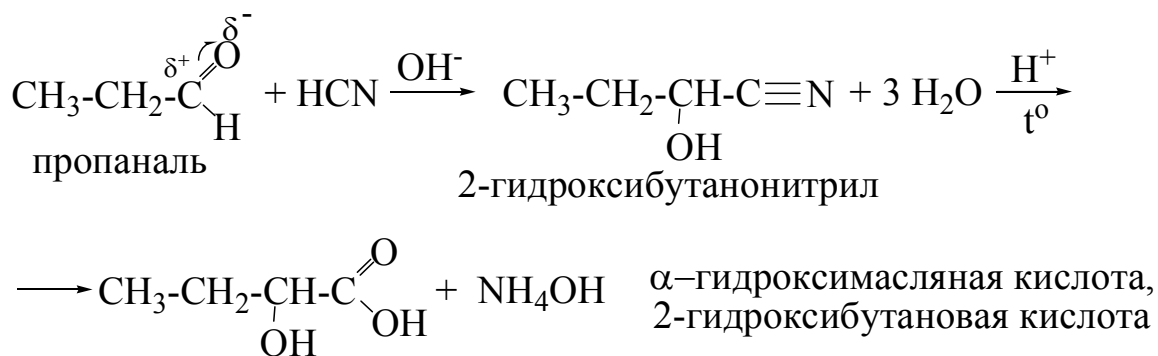


2) **Качественной реакцией** на карбоксильную группу является реакция взаимодействия с солями более слабых кислот (карбонатами и гидрокарбонатами). При вытеснении карбоновой кислотой более слабой угольной кислоты из её соли, наблюдается выделение пузырьков CO_2 .

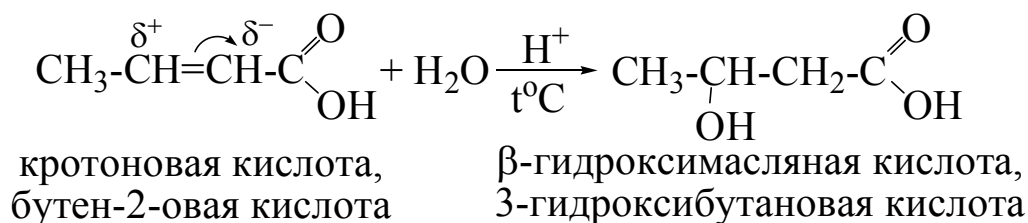


Реакции образования гетерофункциональных производных карбоновых кислот (реакции в радикале) на примере образования α -, β - и γ -гидроксимасляных кислот

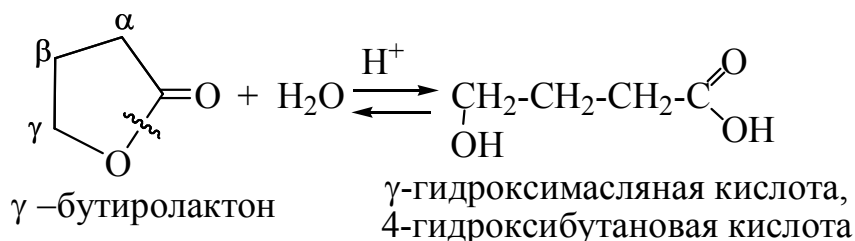
1) Получение α -гидроксимасляной кислоты. Наиболее общим и универсальным способом получения α -гидроксикислот является гидролиз α -гидроксинитрилов, получаемых из соответствующих альдегидов:



2) Получение β -гидроксимасляной кислоты. Общим способом получения β -гидроксикислот является присоединение воды к α,β -непредельным кислотам. Реакция присоединения протекает против правила Марковникова.

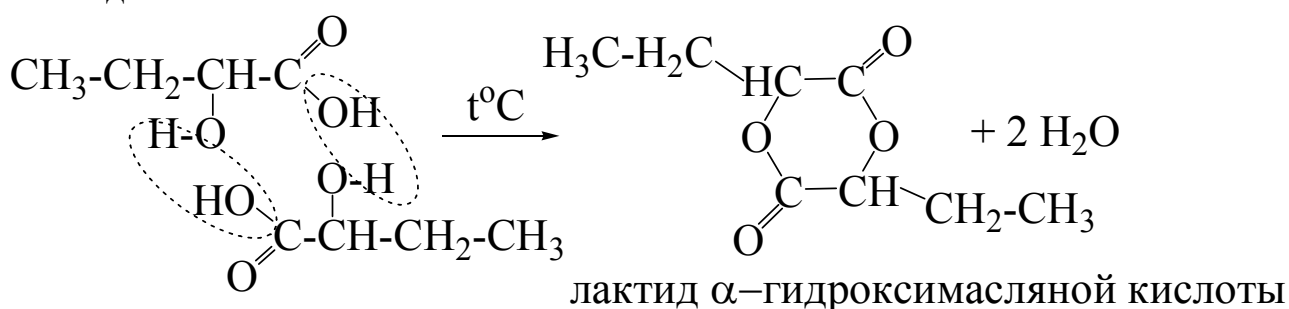


3). Получение γ -гидроксимасляной кислоты. Гидролизом соответствующих лактонов получают γ -гидроксикислоты. Лактоны являются доступными исходными веществами, так как их легко получают окислением циклических кетонов. При гидролизе лактонов разрывается связь между карбонильным атомом углерода и кислородом цикла. В результате образуются гидроксикислоты, в молекуле которых положение ОН-группы определяется размером цикла:



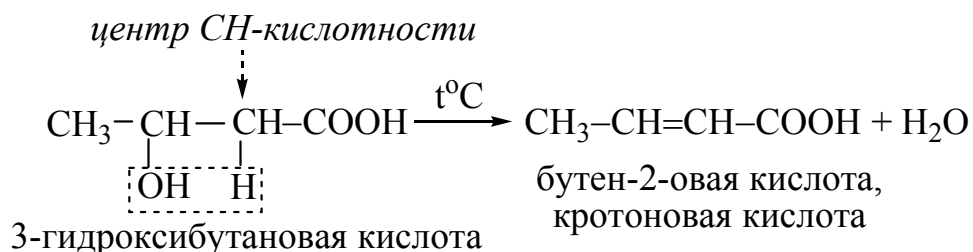
Специфические свойства гидроксикислот (отношение к нагреванию):
зависят от взаимного расположения карбоксильной и гидроксильной групп.

1). **α -Гидроксикислоты.** При нагревании α -гидроксикислот в результате межмолекулярной этерификации образуется димерный продукт, который легко превращается в более устойчивый шестичленный циклический диэфир – **лактид**:



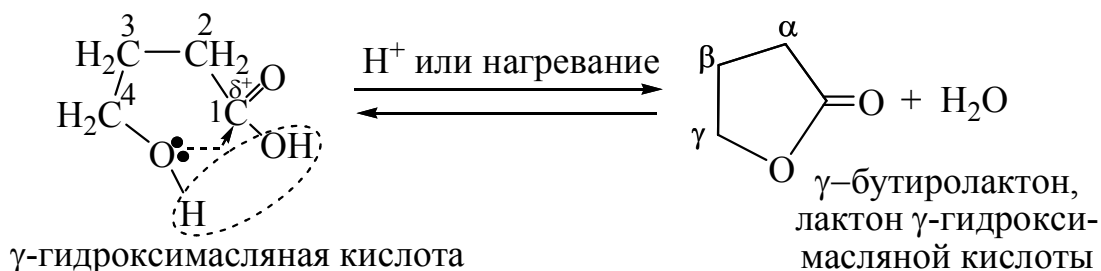
По химическим свойствам лактиды подобны сложным эфирам. При кипячении с водой или щелочами они легко гидролизуются в гидроксикислоты.

2). **β -Гидроксикислоты.** При нагревании или под действием минеральных кислот β -гидроксикислоты легко подвергаются дегидратации с образованием α,β – непредельных кислот:



Направленность реакции отщепления воды определяется большей подвижностью атома водорода в α -положении по сравнению с γ -положением.

3). γ -Гидроксикислоты. При нагревании в кислой среде, а иногда просто при стоянии в растворе, γ - и δ -гидроксикислоты легко подвергаются **внутримолекулярной этерификации** с образованием пяти- и шестичленных лактонов:



Легкость образования лактонов из γ - и δ -гидроксикислот объясняется повышенной термодинамической устойчивостью пяти- и шестичленных циклических соединений. Циклы меньшего или большего размера в этих условиях не образуются.

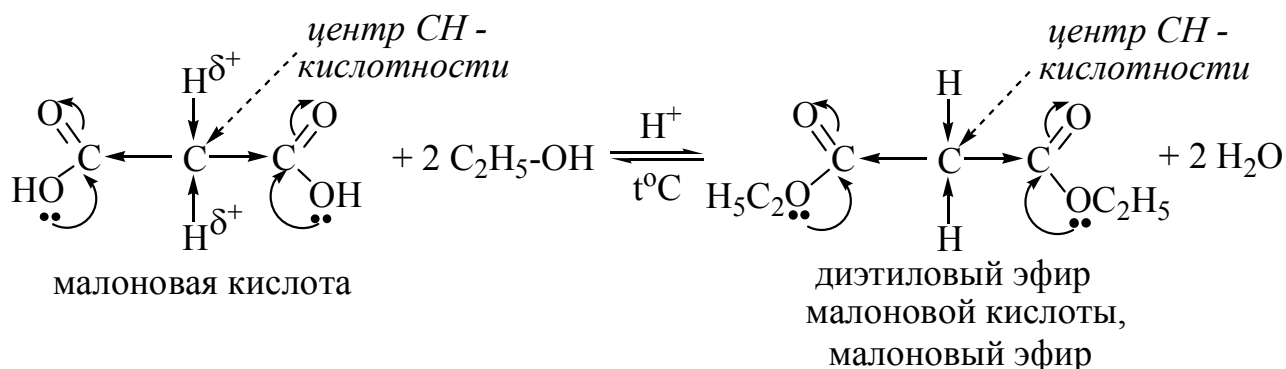
Лактоны, подобно сложным эфирам, при нагревании в кислой и щелочной среде легко гидролизуются до соответствующих гидроксикислот. Реакция гидролиза в щелочной среде необратима. Наибольшую устойчивость к гидролизу проявляют γ -лактоны.

Лактоны содержатся в молоке и молочных продуктах, в мускусах – пахучих веществах, применяемых для фиксации запаха парфюмерных композиций.

ЗАДАНИЕ № 12. ПРИВЕДИТЕ СХЕМУ СИНТЕЗА α -МЕТИЛГЛУТАРОВОЙ КИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ МАЛОНОВОГО ЭФИРА. ДАЙТЕ ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА. НАПИШИТЕ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЕЁ АНГИДРИДА И МЕТИЛОВОГО ЭФИРА. ПРОВЕДИТЕ ГИДРОЛИЗ ПОЛУЧЕННОГО СЛОЖНОГО ЭФИРА В КИСЛОЙ СРЕДЕ. ВСЕМ СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ.

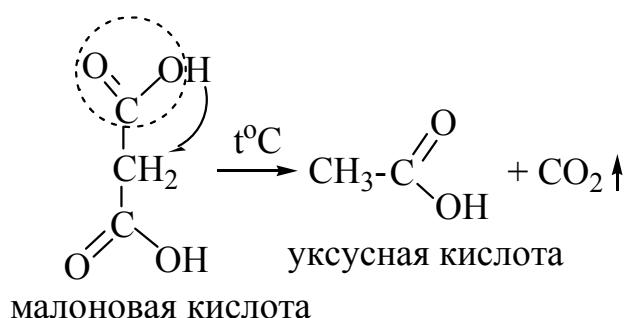
РЕШЕНИЕ:

Соли и эфиры малоновой кислоты называют **малонатами**. В результате электроноакцепторного влияния карбоксильных групп в молекуле малоновой кислоты атомы водорода метиленовой группы приобретают подвижность (СН-кислотность). Важным производным малоновой кислоты является ее диэтиловый эфир, получивший название **малонového эфира**.



В молекуле малонowego эфира сохраняются СН–кислотные свойства метиленовой группы, за счет которой он вступает в различные реакции замещения. Малоновый эфир используется в **органическом синтезе** для получения моно– и дикарбоновых кислот.

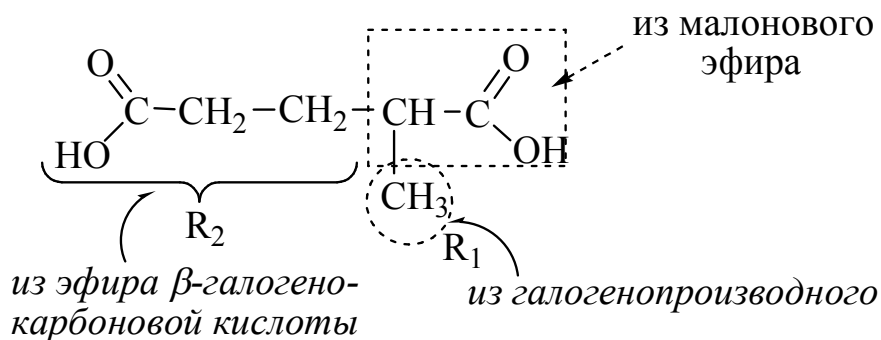
В основе **синтеза** лежат специфические свойства дикарбоновых кислот при их нагревании. Малоновая кислота при действии температуры декарбоксилируется и образуется уксусная кислота. При нагревании алкилированных производных малоновой кислоты образуются соответствующие моно- и дикарбоновые (алкилуksусные) кислоты.



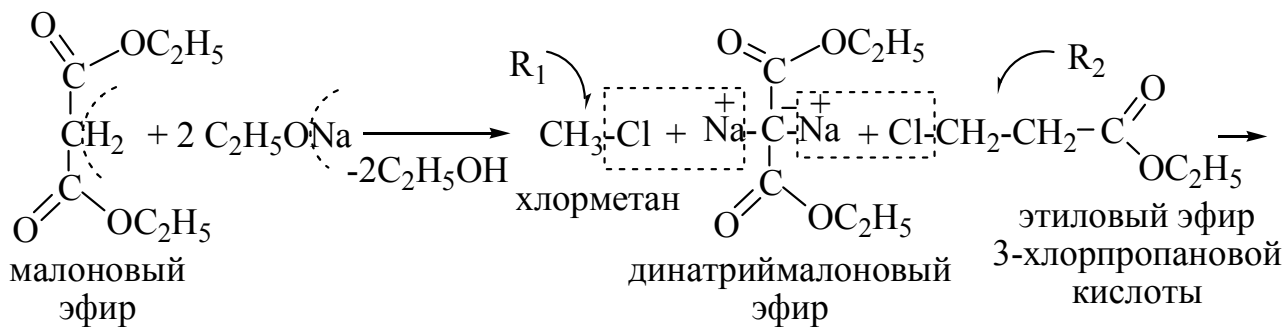
Чтобы снизить реакционную способность и предотвратить преждевременное декарбоксилирование кислоты, в синтезе сначала необходимо провести защиту карбоксильных групп малоновой кислоты, получив малоновый эфир. После проведения необходимых стадий синтеза, защиту снимают кислотным гидролизом.

Получить моно- и дикарбоновые кислоты можно путем замещения подвижных атомов водорода у СН–кислотного центра малонowego эфира на соответствующие алкильные радикалы: если необходимо получить монокрбоную кислоту, то добавляют соответствующий галогенуглеводород, а если дикарбоновую кислоту – то соответствующий эфир галогенкарбоновой кислоты. В случаях, когда требуется заместить оба атома водорода в СН-кислотном центре – последовательно добавляют соответствующие галогенопроизводные радикалы, как, например, в синтезе α-метилглутаровой кислоты.

Получение α -метилглутаровой кислоты (2-метилпентандиовой кислоты):



При действии на малоновый эфир двух молекул этилата натрия атомы водорода метиленовой группы замещаются на два натрия и образуется динатриймалоновый эфир, в котором анион очень устойчив вследствие делокализации заряда за счет сложноэфирных групп. Динатриймалоновый эфир легко алкилируется.



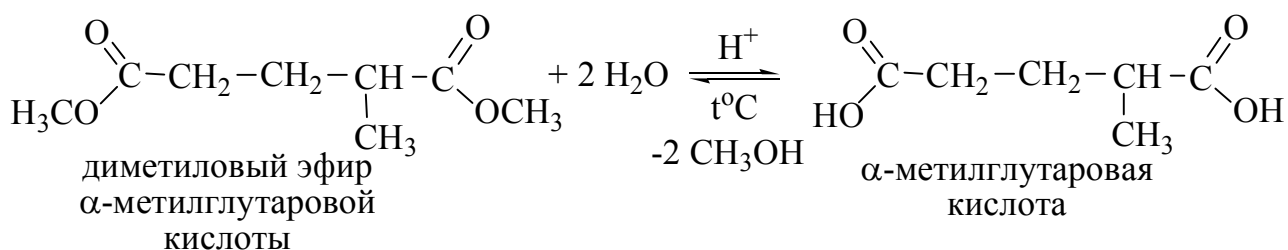
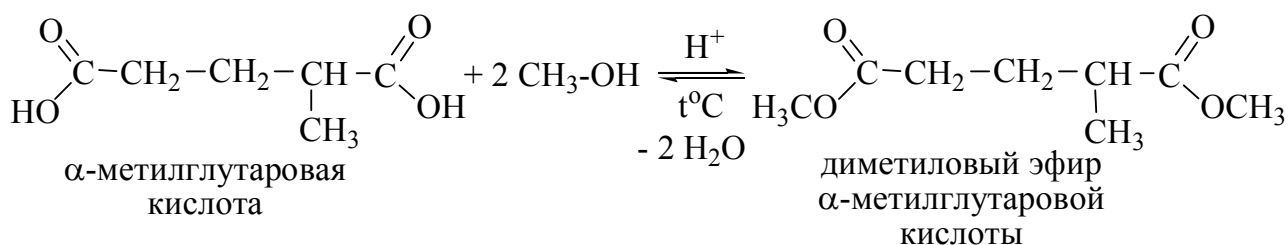
При двойном алкилировании образуется диалкилмалоновый эфир, который в результате реакции гидролиза превращается в диалкилмалоновую кислоту.



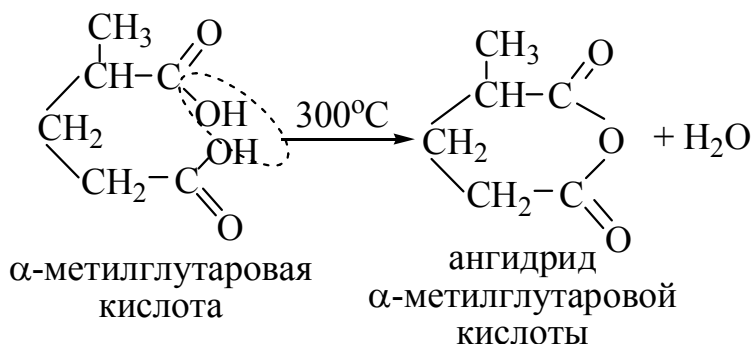
Диалкилмалоновые кислоты легко декарбоксилируются с образованием дикарбоновых кислот.

α -Метилглутаровая кислота является дикарбоновой кислотой: реагирует с двумя молекулами спирта с образованием сложного эфира, при нагревании образует циклический ангидрид.

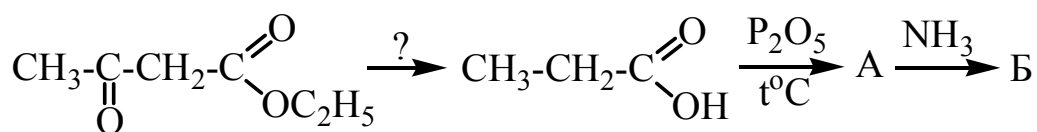
Образование метилового эфира α -метилглутаровой кислоты и его кислотный гидролиз:



Образование ангидрида α -метилглутаровой кислоты:



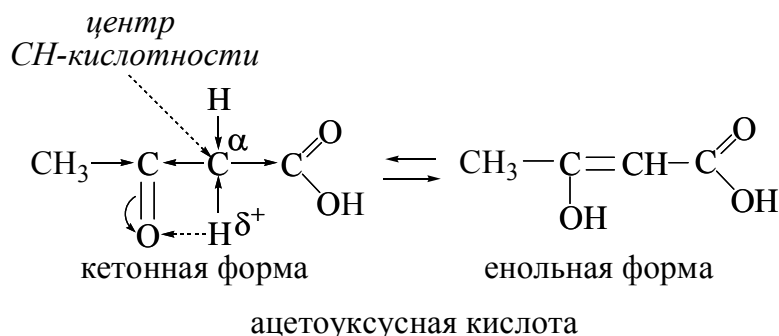
ЗАДАНИЕ № 13. ОПИШИТЕ ТАУТОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА. ДЛЯ ЕГО КЕТОННОЙ И ЕНОЛЬНОЙ ФОРМ ПРИВЕДИТЕ КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ. НАПИШИТЕ СХЕМЫ ПРЕВРАЩЕНИЙ НА ОСНОВЕ АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА, ПРИВЕДИТЕ ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА. ВСЕМ СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ.



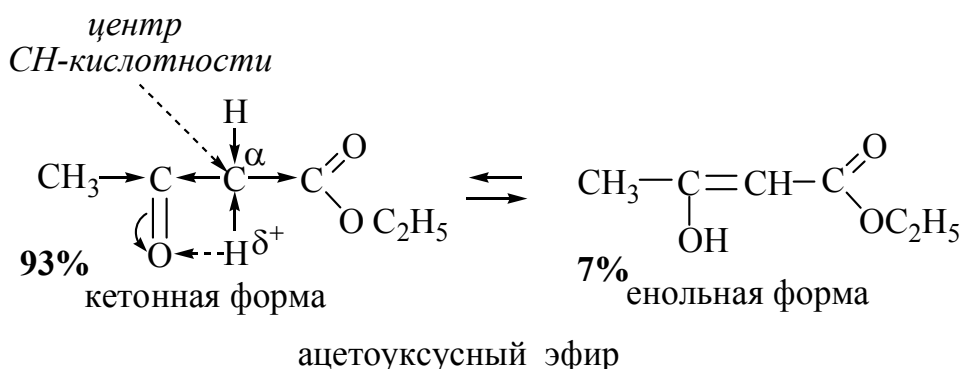
РЕШЕНИЕ:

Ацетоуксусный эфир – это этиловый эфир ацетоуксусной кислоты (β-кетомасляной кислоты, 3-оксобутановой кислоты).

Для β - кетоникислот характерно явление **кето–енольной таутомерии**. **Таутомерия** – это вид динамической изомерии, при которой изомеры в растворе самопроизвольно переходят друг в друга.

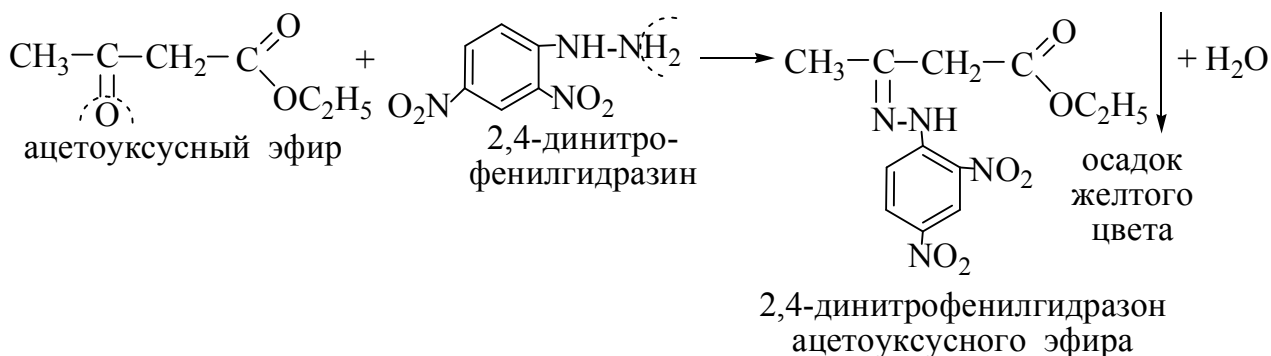


Эти же свойства сохраняются и у ацетоуксусного эфира:

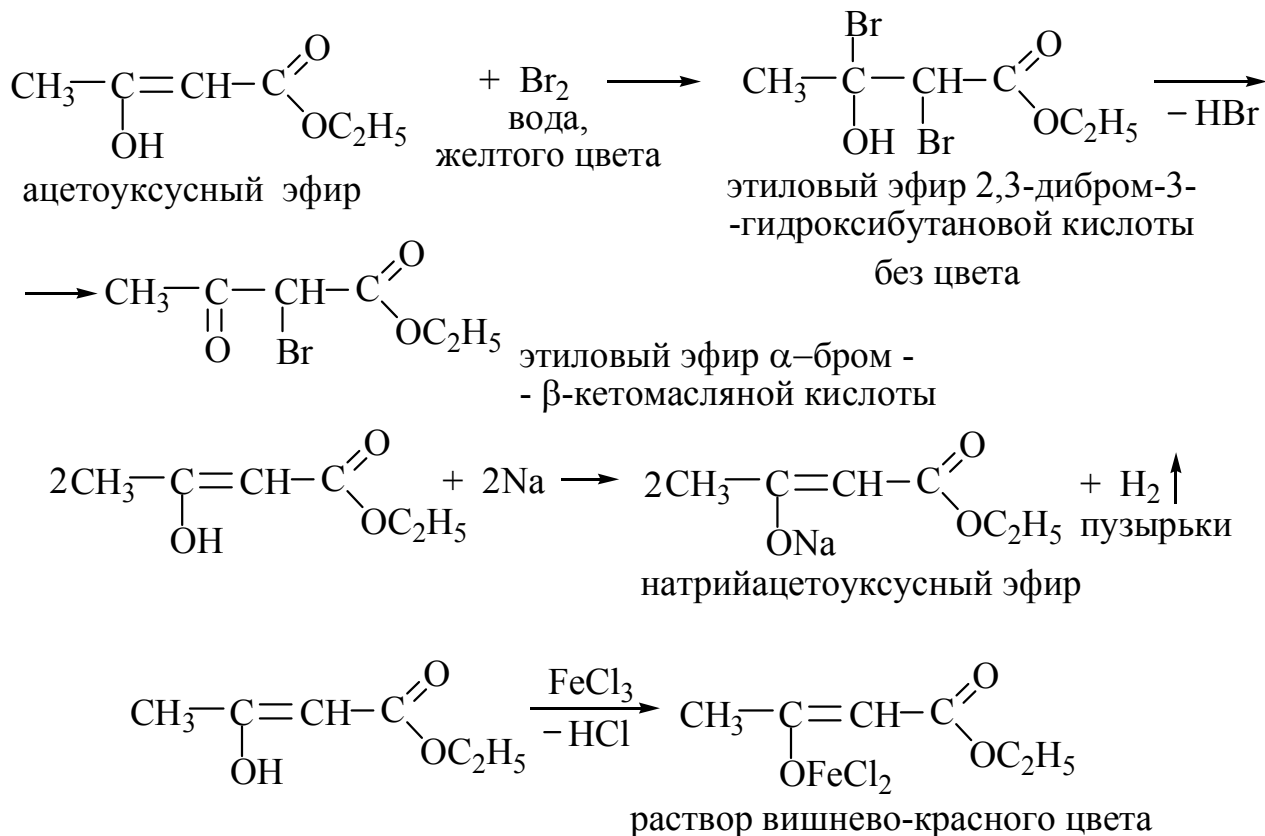


Выделить ацетоуксусный эфир в какой-либо одной из этих форм индивидуально невозможно, поскольку миграция протона происходит с большой скоростью. А вот доказать существование малонового эфира в двух этих формах возможно соответствующими качественными реакциями на кетонную и енольную формы:

1). В кетонной форме можно провести качественную реакцию на оксогруппу – образование 2,4-динитрофенилгидразона ацетоуксусного эфира – осадка желтого цвета с четкой температурой плавления.



2). В енольной форме можно доказать наличие двойной связи по обесцвечиванию бромной воды, при взаимодействии спиртового гидроксила с металлическим натрием будут выделяться пузырьки водорода, а наличие енольного фрагмента доказывают реакцией с FeCl_3 – образуется хелатный комплекс вишнево-красного цвета.



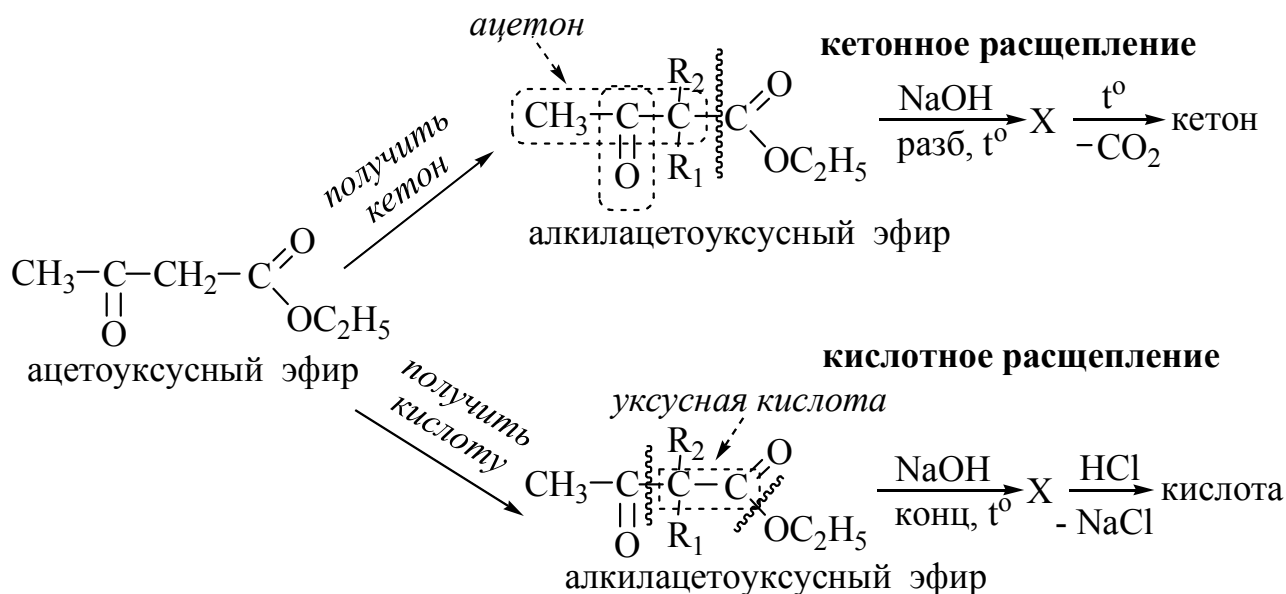
В органическом синтезе ацетоуксусный эфир используют для получения различных карбоновых кислот и метилкетонов. Данный синтез заложен в основу предложенной цепочки превращений. В задании необходимо получить на основе ацетоуксусного эфира пропионовую кислоту.

Аналогично синтезу на основе малонового эфира необходимо заместить подвижные атомы углерода у СН-кислотного центра на соответствующие алкильные радикалы. После чего проводят кетонное или кислотное расщепление α -алкилацетоуксусного эфира. **Кетонное расщепление** проводят **разбавленными** кислотами или щелочами, при этом получается соответствующий алкил-ацетон. **Кислотное расщепление** проводят **концентрированными** растворами щелочей, при этом образуются соответствующие алкил-уксусные кислоты.

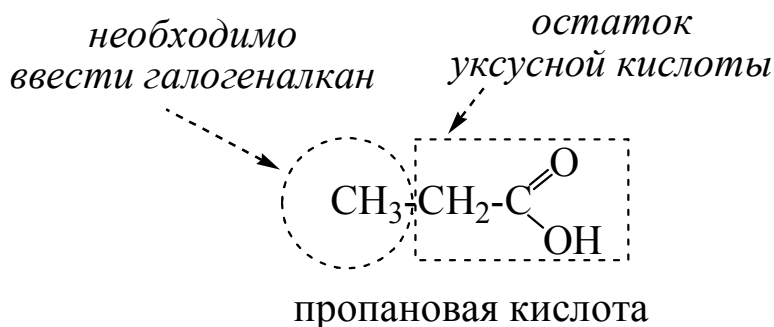
Чтобы правильно подобрать соответствующие реагенты для синтеза на основе ацетоуксусного эфира необходимо учитывать следующие моменты:

а). Если необходимо получить кетон, то в ацетоуксусном эфире выделяют ацетон, остальные радикалы вводят в виде галогенуглеводородов.

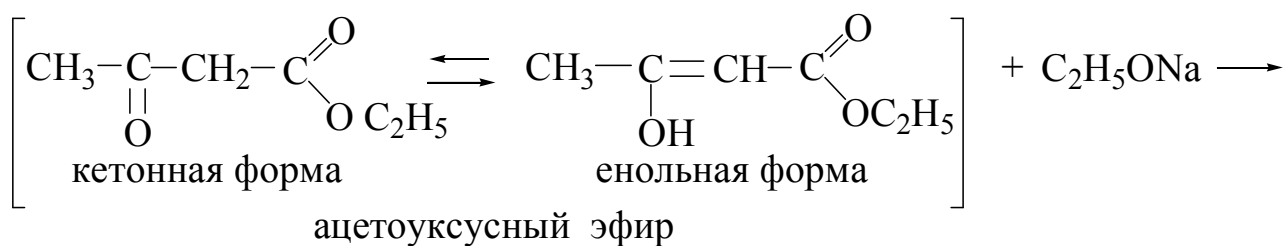
б). Если необходимо получить кислоту, то в ацетоуксусном эфире выделяют уксусную кислоту, остальные радикалы вводят в виде галогенуглеводородов.

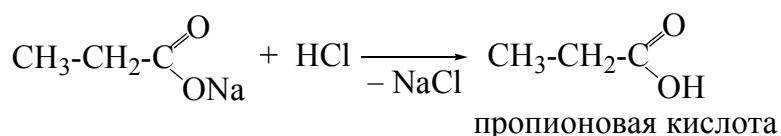
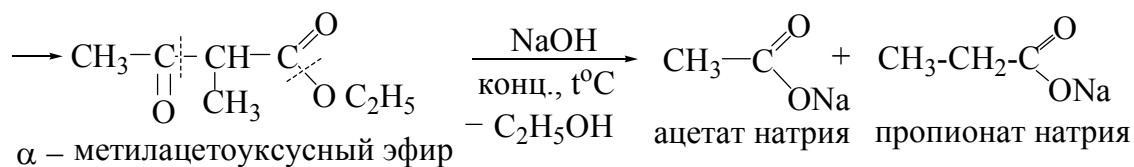
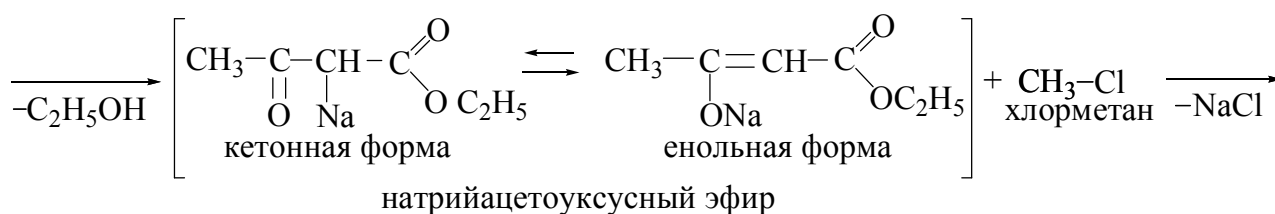


Таким образом, чтобы осуществить цепочку превращений, необходимо провести кислотное расщепление соответствующего алкилуксусного эфира. Для этого сначала в молекуле пропионовой кислоты выделим остаток уксусной кислоты, и, тогда будет видно, какой галогеналкан необходимо будет ввести в ацетоуксусный эфир:

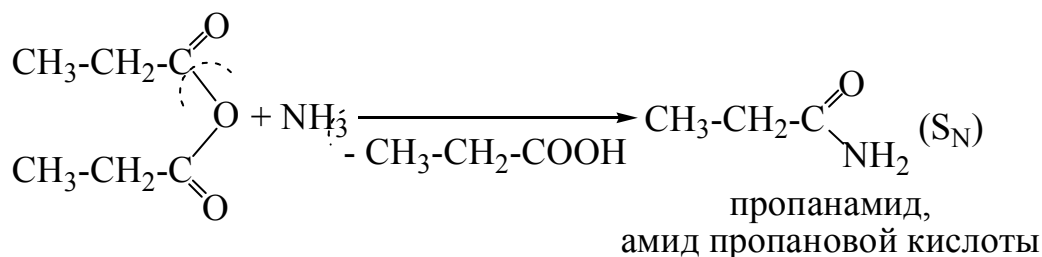
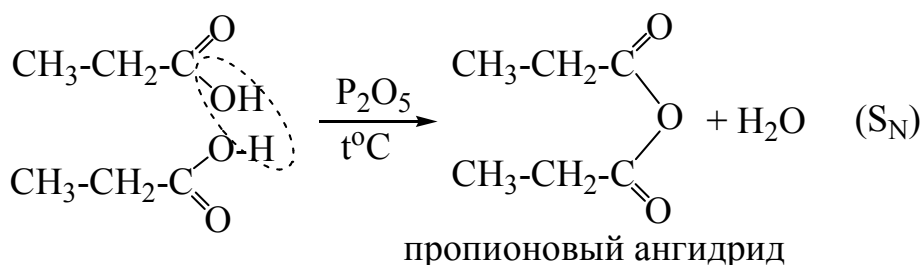


Синтез пропионовой кислоты (пропановой кислоты) на основе ацетоуксусного эфира:





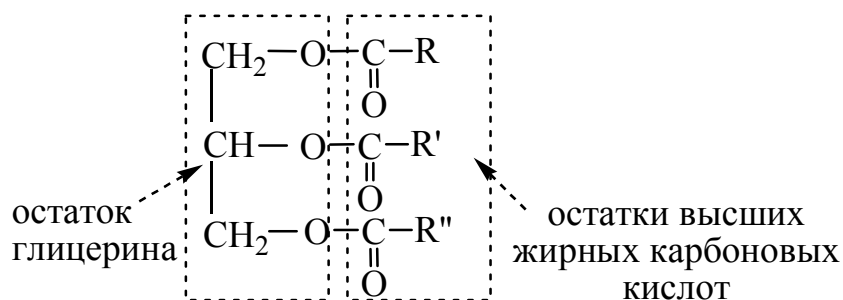
Получение функциональных производных пропионовой кислоты:



ЗАДАНИЕ № 14. ПРИВЕДИТЕ РЕАКЦИЮ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИПИДА, В СОСТАВ КОТОРОГО ВХОДЯТ ТРИ РАЗЛИЧНЫЕ ВЫСШИЕ ЖИРНЫЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ С ОДИНАКОВЫМ КОЛИЧЕСТВОМ АТОМОВ УГЛЕРОДА В ЦЕПИ, ПОКАЖИТЕ СТРОЕНИЕ ЭТИХ КИСЛОТ. КАКОВА КОНСИСТЕНЦИЯ ПОЛУЧЕННОГО ЖИРА? ИЗМЕНИТЕ ЕГО КОНСИСТЕНЦИЮ, ПОСЛЕ ЧЕГО ПОЛУЧИТЕ ЖИДКОЕ И ТВЁРДОЕ МЫЛО. ВСЕМ СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ.

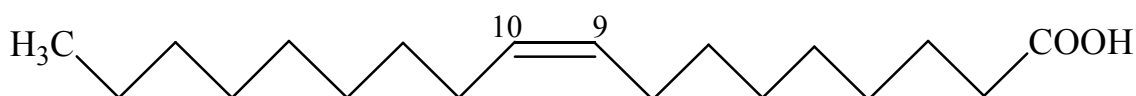
РЕШЕНИЕ:

Простые омыляемые липиды (жиры) – это сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и высших жирных карбоновых кислот (предельных и непредельных).

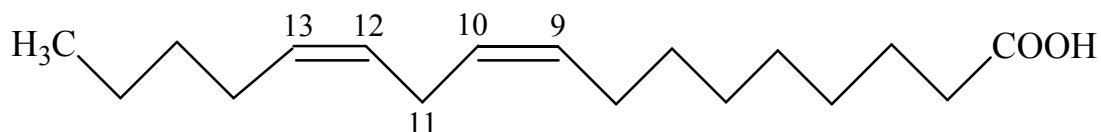


Необходимо получить жир в состав которого входят три различные высшие жирные карбоновые кислоты (ВЖК), но с одинаковым количеством атомов углерода в углеродной цепи. Это: олеиновая, линолевая и линоленовая кислоты.

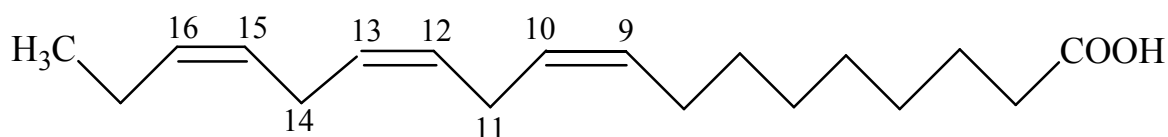
1). **Олеиновая** (октадецен-9-овая) кислота $C_{17}H_{33}COOH$, имеет в молекуле одну двойную связь между С – 9 и С – 10 ($\Delta 9$).



2). **Линолевая** (октадекадиен-9,12-овая) кислота $C_{17}H_{31}COOH$ содержит в молекуле две неспряженные двойные связи ($\Delta 9, \Delta 12$).

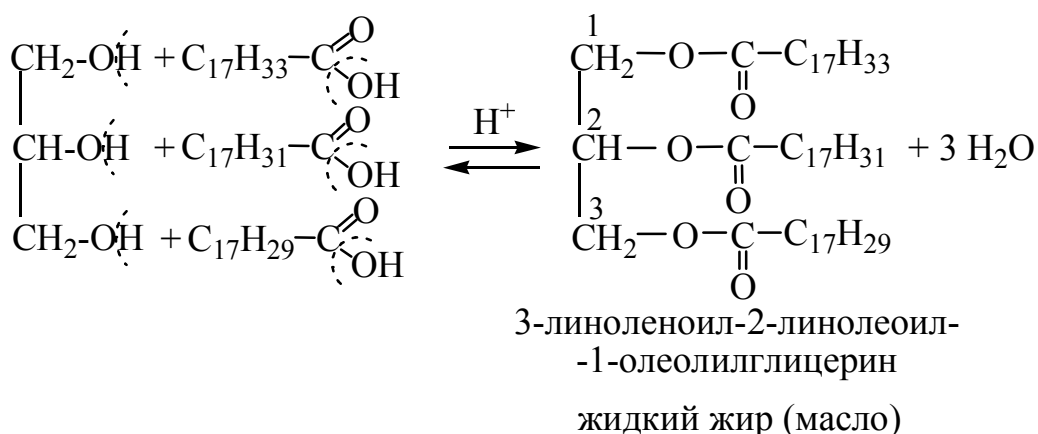


3). **Линоленовая** (октадекатриен-9,12,15-овая) кислота $C_{17}H_{29}COOH$ содержит в молекуле три неспряженные двойные связи ($\Delta 9, \Delta 12, \Delta 15$).

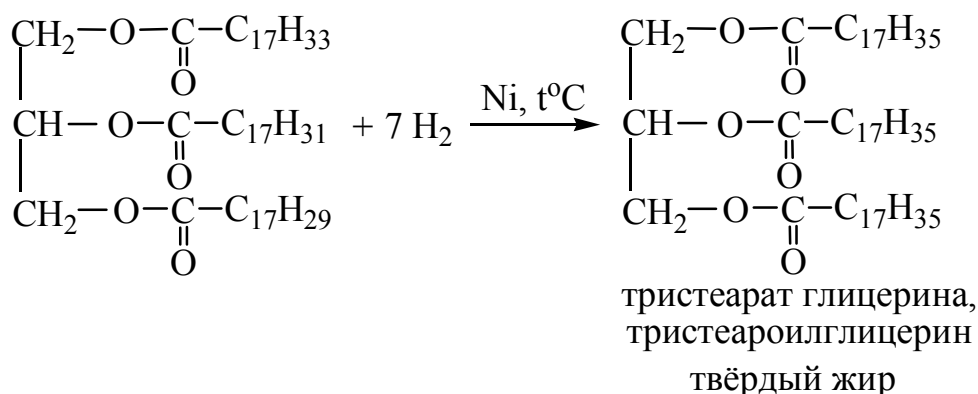


По консистенции жиры могут быть твердыми и жидкими (масла). В составе твердых жиров преобладают остатки предельных ВЖК, в составе жидких – остатки непредельных ВЖК. Твердые жиры обычно животного происхождения (говяжий, бараний жиры). Исключение составляет рыбий жир, он жидкий. Жидкие жиры обычно растительного происхождения (кукурузное, подсолнечное, оливковое масло). Исключение составляет пальмовое масло, оно твердое.

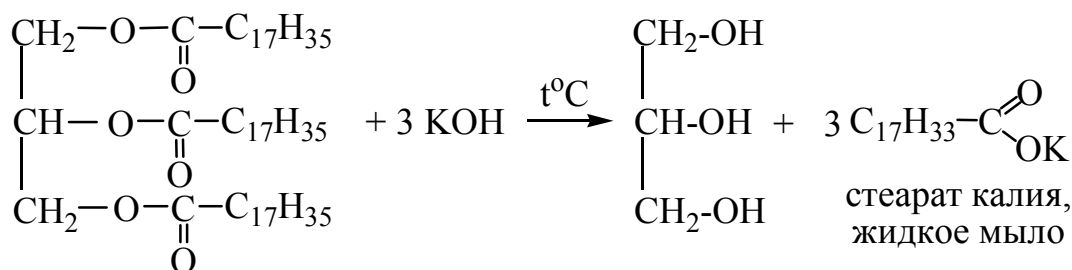
Поскольку в состав жира входят три ненасыщенные ВЖК, то он по консистенции является жидким – масло.



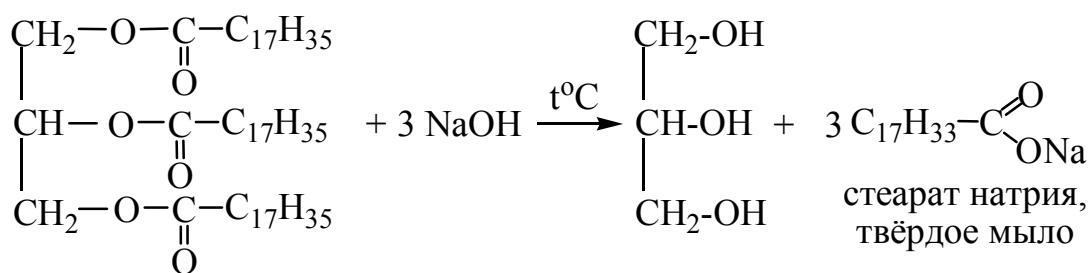
Для того чтобы получить из жидкого жира твёрдый, необходимо провести его **гидрогенизацию**. Количество атомов водорода для гидрогенизации необходимо взять эквивалентно количеству двойных связей: в олеиновой кислоте одна двойная связь, в линолевой – две, в линоленовой – три. Следовательно, необходимо взять семь молекул водорода.



Гидролиз в щелочной среде (**омыление**). Используется в промышленности для получения глицерина и мыла. Мыло – натриевые или калиевые соли высших жирных карбоновых кислот. Натриевые соли – твердое мыло, калиевые соли – жидкое мыло.



В медицине используется зеленое мыло в качестве дезинфицирующего средства, оно состоит из жидкого мыла и метиленовой сини (краситель, обладающий бактерицидным действием).



ЗАДАНИЕ № 15. ПРИВЕДИТЕ СХЕМУ СИНТЕЗА ФОСФОЛИПИДА СЕРИЛКЕФАЛИНА, В СОСТАВ КОТОРОГО ВХОДЯТ ПАЛЬМИТИНОВАЯ И ЛИНОЛЕВАЯ КИСЛОТЫ. НАПИШИТЕ КИСЛОТНЫЙ И ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ ПОЛУЧЕННОГО ФОСФОЛИПИДА. ИЗОБРАЗИТЕ СТРОЕНИЕ, ПРИВЕДИТЕ КЛАССИФИКАЦИЮ И УКАЖИТЕ МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ФОСФОЛИПИДОВ.

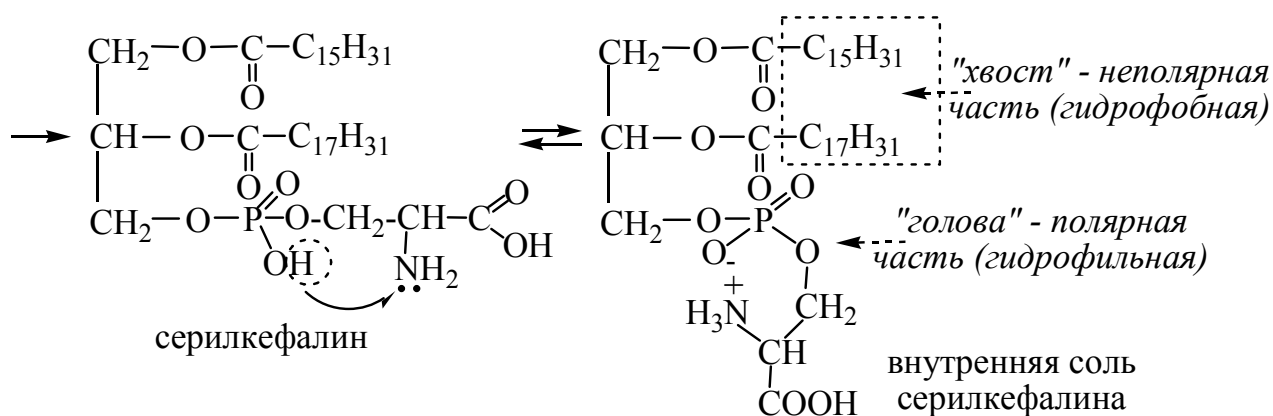
РЕШЕНИЕ:

Фосфолипиды – это сложные омыляемые липиды – сложные эфиры трёхатомного спирта глицерина, двух высших жирных карбоновых кислот, фосфорной кислоты и биогенного аминоспирта. В зависимости от того, какой аминоспирт входит в состав фосфолипида, их классифицируют на:

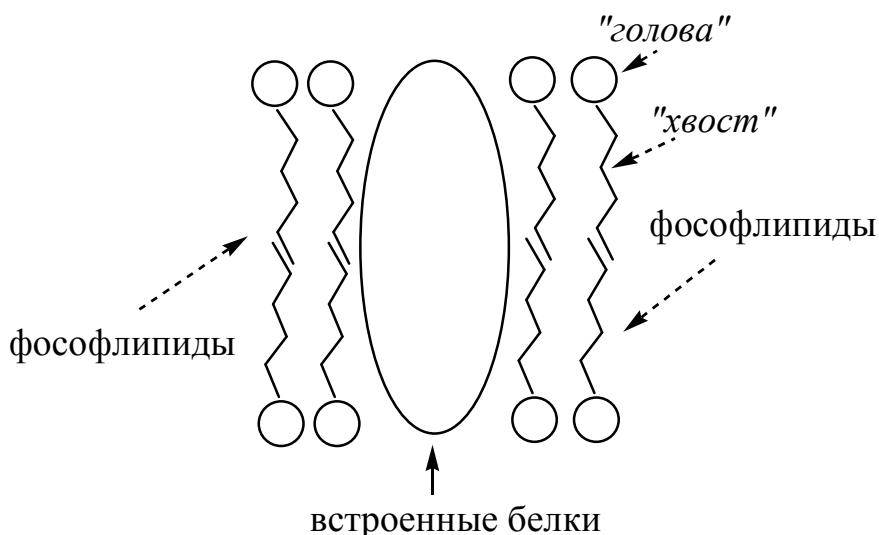
- кефалины – фосфатидилколамины, аминоспирт – коламин (2-аминоэтанол). Содержатся в тканях животных и растений, являются основным компонентом многих бактериальных клеток.
- лецитины – фосфатидилхолины, аминоспирт – холин (гидроксид 2-гидрокситриметиламмония, является витамином, регулирующим жировой обмен). Содержатся в соевых бобах.
- серилкефалины - фосфатидилсерины, аминоспирт – серин (аминокислота: 2-амино-3-гидроксипропановая кислота). Содержатся в мозге млекопитающих и других органах (печень, почки, сердце).

Схема синтеза:





Обычно в природных фосфолипидах в положении **1** глицериновой цепи содержится остаток насыщенной карбоновой кислоты, в положении **2** – ненасыщенной, а один из остатков фосфорной кислоты этерифицирован **аминоспиртом**: коламином, холином или серином.



Биологическая роль фосфолипидов, как веществ, действующих на границе раздела фаз, обусловлена наличием в молекуле гидрофильных и гидрофобных групп. Гидрофильный конец молекулы или «голова» обычно состоит из глицерина, фосфорной кислоты и аминоспирта. Гидрофобный конец или «хвост» образован алифатическими цепями жирных кислот. На границе раздела фаз такие соединения действуют как превосходные эмульгаторы. В водной среде бифильные фосфолипиды образуют мицеллы, внутренняя часть которой состоит из гидрофобных «хвостов», а полярные гидрофильные группы («голова») расположены на внешней поверхности мембраны.

В составе биомембран, ограничивающих живые клетки и их внутриклеточные органеллы, липидные компоненты обеспечивают высокое электрическое сопротивление мембраны, её непроницаемость для ионов и полярных молекул и проницаемость для неполярных веществ. Например, большинство анестезирующих препаратов отличается хорошей

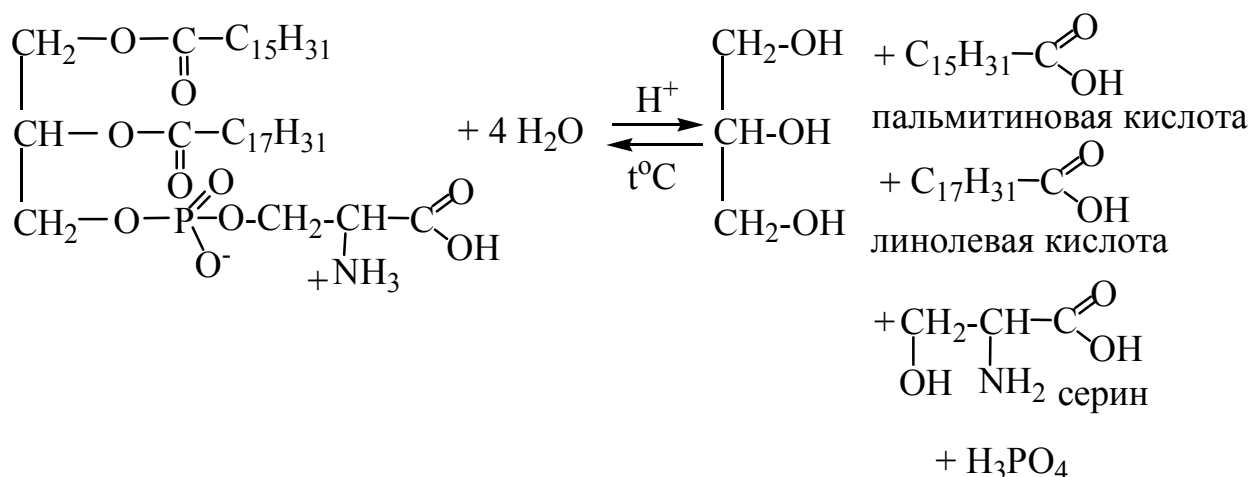
растворимостью в липидах, что позволяет им проникнуть через мембраны нервных клеток.

Фосфоглицериды (глицерофосфолипиды) сопутствуют жирам в пище и служат источником фосфорной кислоты, необходимой для жизни человека. Фосфолипиды входят в состав лекарственных препаратов, применяемых для лечения и профилактики сердечно-сосудистых заболеваний, заболеваний печени, нервной системы.

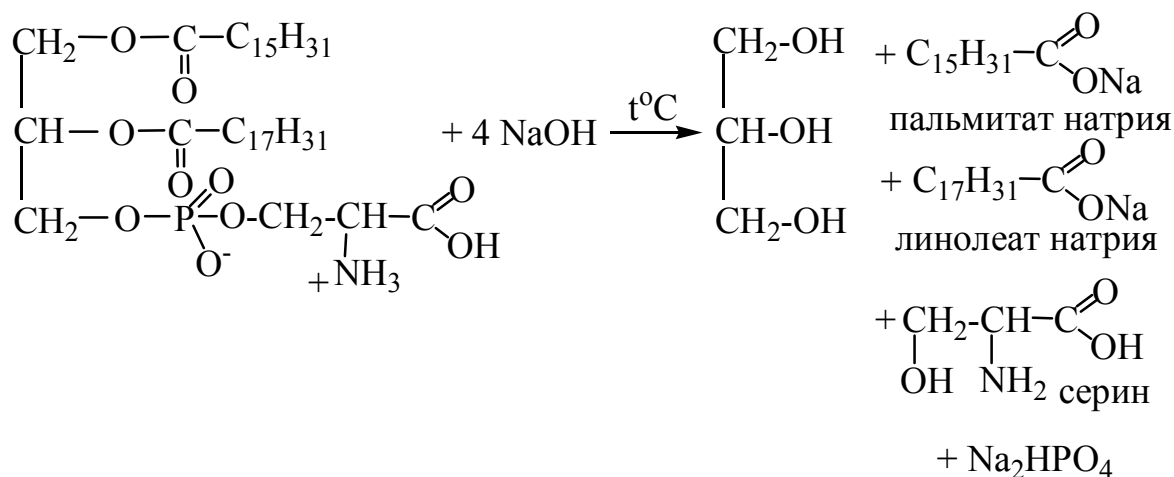
Фосфолипиды содержат четыре сложно-эфирные связи: две $-O-CO-$ и две $-C-O-P-$. Эти связи способны гидролизоваться как в кислой, так и в щелочной среде.

Гидролиз фосфолипидов:

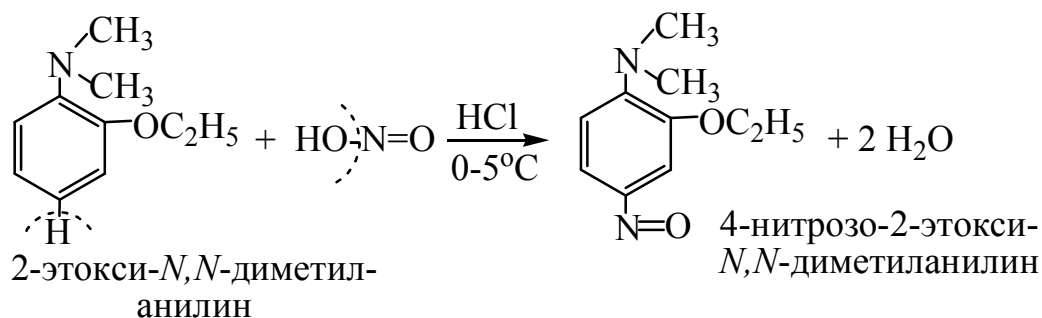
а) Кислотный – обратим, фосфолипиды как сложные эфиры гидролизуются до исходных кислот (высших жирных карбоновых и фосфорной) и спиртов (глицерина и аминокспирта):



б) Щелочной – необратим, фосфолипиды гидролизуются до солей исходных кислот (высших жирных карбоновых, фосфатов, либо гидрофосфатов) и спиртов (глицерина и аминокспирта)

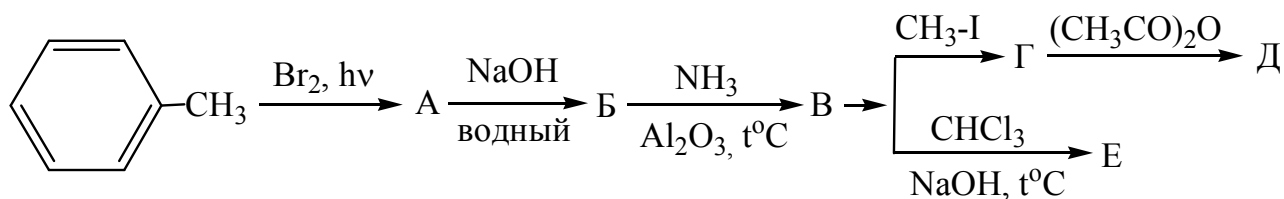


г) Третичные ароматические амины под действием азотистой кислоты вступают в реакцию нитрозирования в *пара* – положение бензольного кольца, а если оно занято, то нитрозогруппа встает в орто – положение.

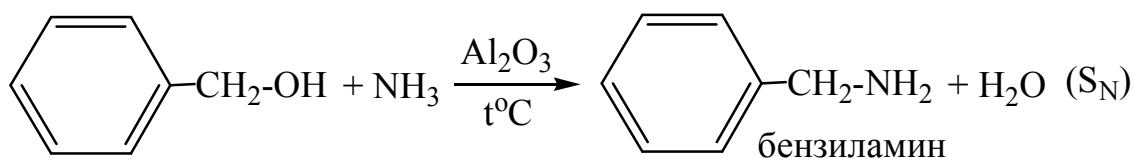
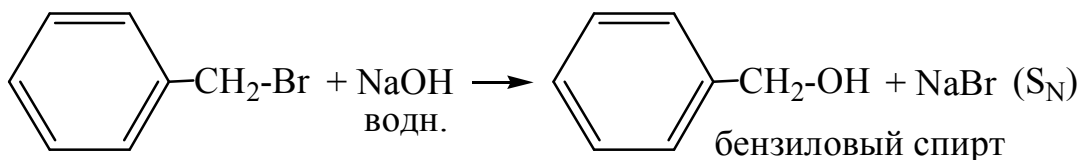
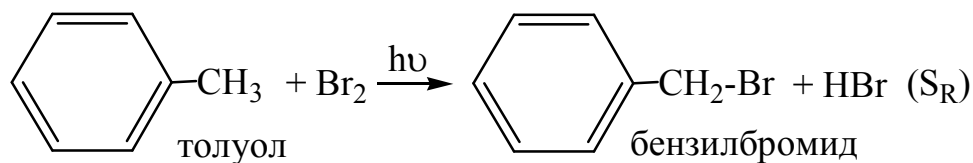


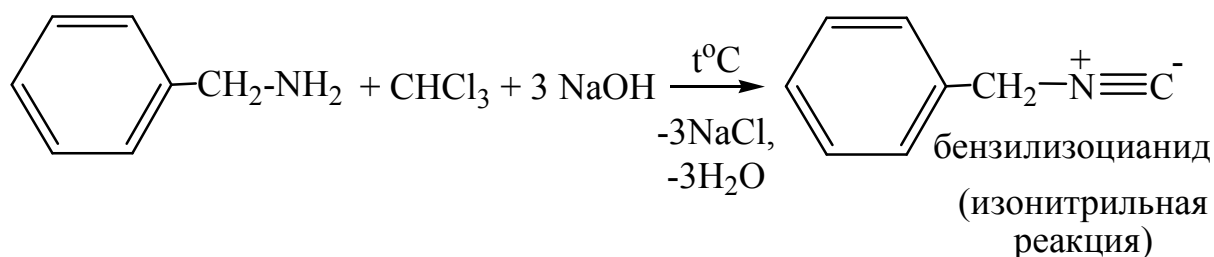
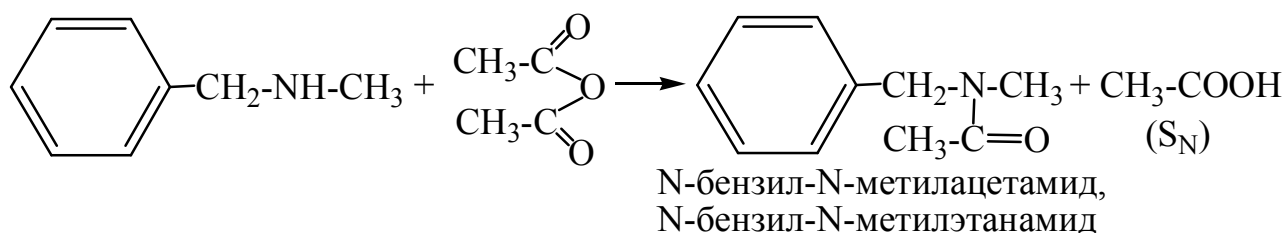
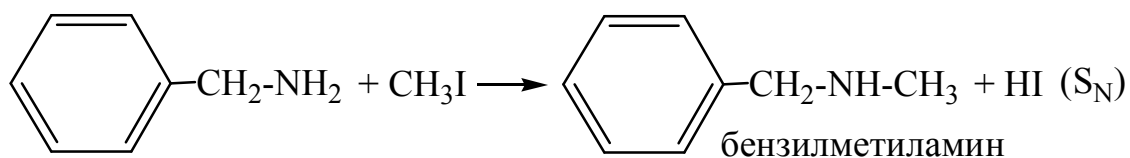
Третичные алифатические амины в этих условиях с азотистой кислотой не взаимодействуют.

ЗАДАНИЕ № 2. НАПИШИТЕ СХЕМЫ ПРЕВРАЩЕНИЙ, ВСЕМ СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ, РЕАКЦИИ ОБОЗНАЧЬТЕ СИМВОЛАМИ И/ИЛИ ИМЕННЫМИ НАЗВАНИЯМИ:



РЕШЕНИЕ:





Изонитрильная реакция характерна только для первичных аминов. При нагревании первичных алкиламинов с хлороформом в присутствии щелочей (NaOH, KOH) образуются изонитрилы (изоцианиды), обладающие очень сильным неприятным запахом. На этом свойстве основано использование изонитрильной реакции для качественного обнаружения первичных аминов.

ЗАДАНИЕ № 3. УСТАНОВИТЕ СТРОЕНИЕ СОЕДИНЕНИЯ СОСТАВА C₄H₁₁N, КОТОРОЕ РАСТВОРЯЕТСЯ В ХЛОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЕ, ВСТУПАЕТ В РЕАКЦИИ N-АЦИЛИРОВАНИЯ, А С АЗОТИСТОЙ КИСЛОТОЙ ВЗАИМОДЕЙСТВУЕТ С ВЫДЕЛЕНИЕМ АЗОТА И ОБРАЗОВАНИЕМ СОЕДИНЕНИЯ C₄H₁₀O, КОТОРОЕ ОКИСЛЯЕТСЯ ДО АЛЬДЕГИДА РАЗВЕТВЛЕННОГО СТРОЕНИЯ. ВСЕ РЕАКЦИИ НАПИШИТЕ, СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ.

РЕШЕНИЕ:

Исходя из молекулярной формулы, соединение состава C₄H₁₁N может быть алифатическим амином.

Из условий задачи можно сделать следующие выводы:

1). Если вещество C₄H₁₁N растворяется в хлороводородной кислоте, значит, оно обладает основными свойствами.

2). Если соединения C₄H₁₁N вступает в реакцию N-ацилирования, значит, это может быть первичный или вторичный амины (третичные амины в реакцию ацилирования не вступают).

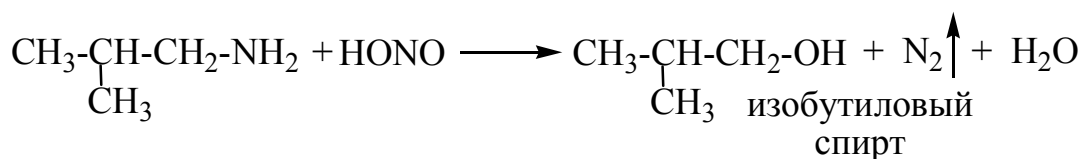
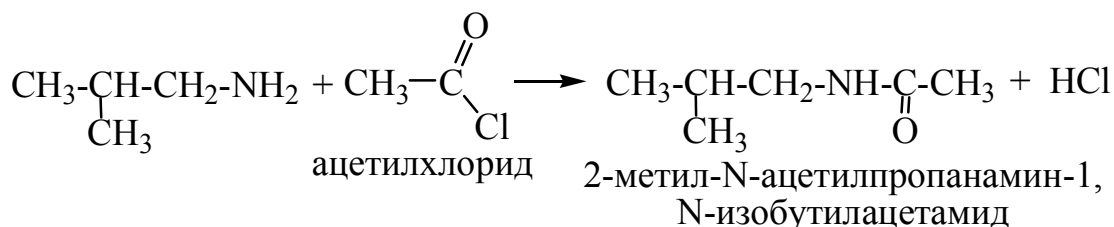
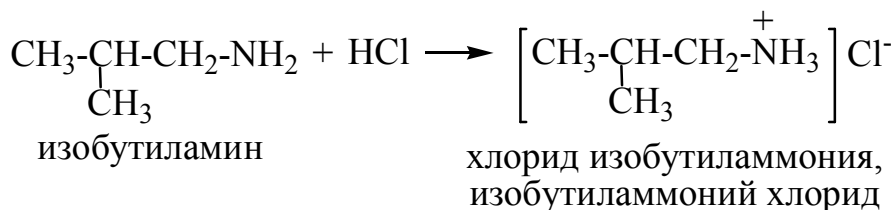
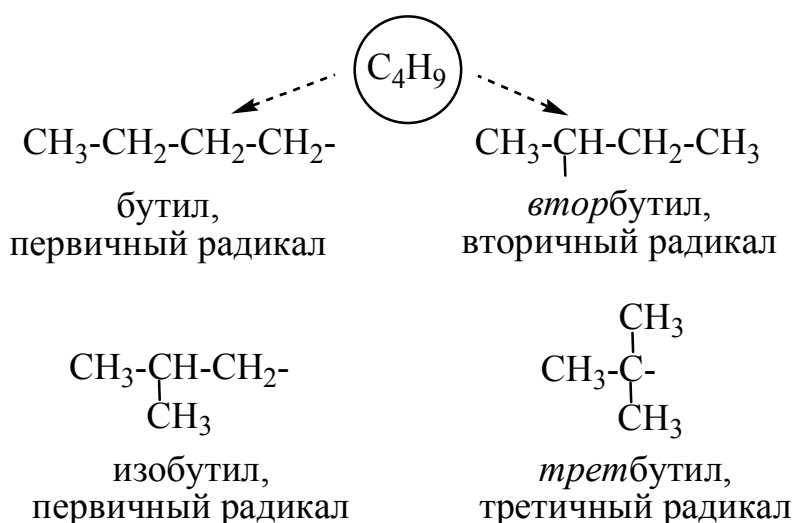
3). С азотистой кислотой с выделением азота и образованием спиртов, в данном случае соединения состава $C_4H_{10}O$, взаимодействуют только первичные алифатические амины.

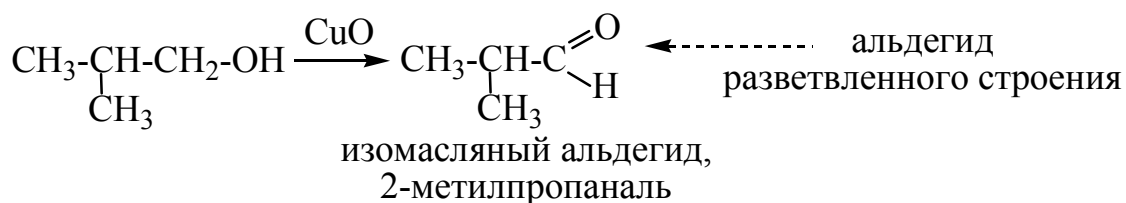
4). Если спирт состава $C_4H_{10}O$ окисляется до альдегида, следовательно, это первичный спирт, т.к. вторичные спирты окисляются до кетонов, а третичные – в обычных условиях не окисляются.

5). Углеводородный радикал состава C_4H_9 - представлен четырьмя вариантами: *бутил*, *вторбутил*, *изобутил* и *третбутил*. Из них первичными являются только *бутил* и *изобутил*.

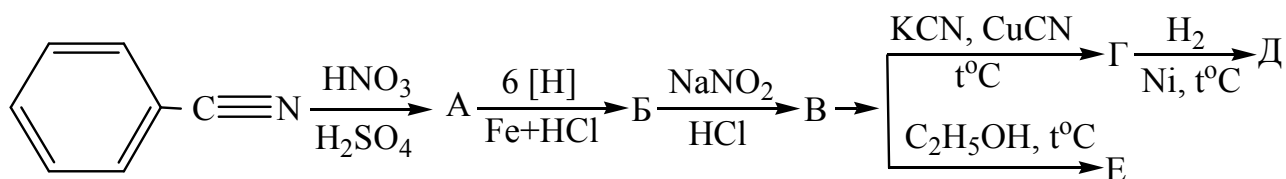
5). Из условия задачи известно, что образующийся альдегид имеет разветвленное строение, из двух первичных радикалов разветвленное строение имеет только *изобутил*.

Таким образом, соединение $C_4H_{11}N$ является *изобутиламином*.

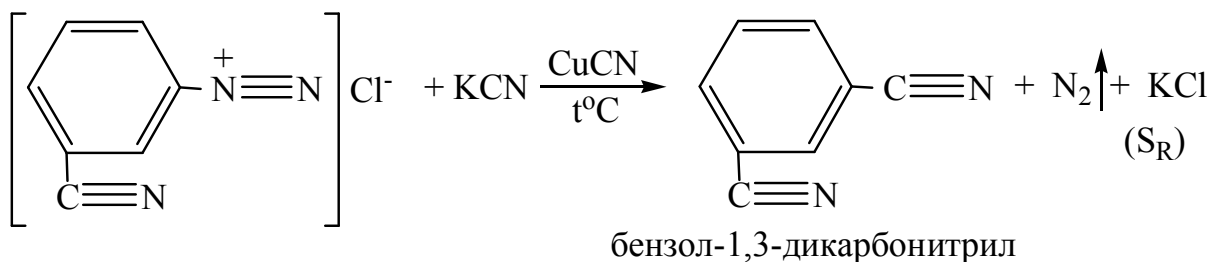
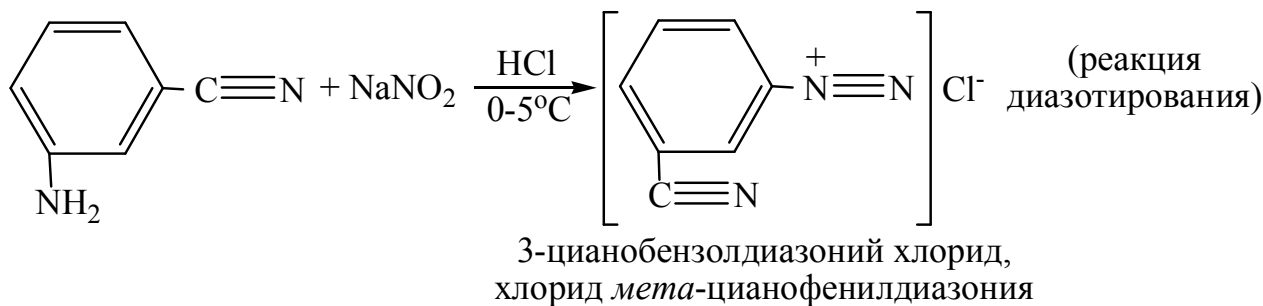
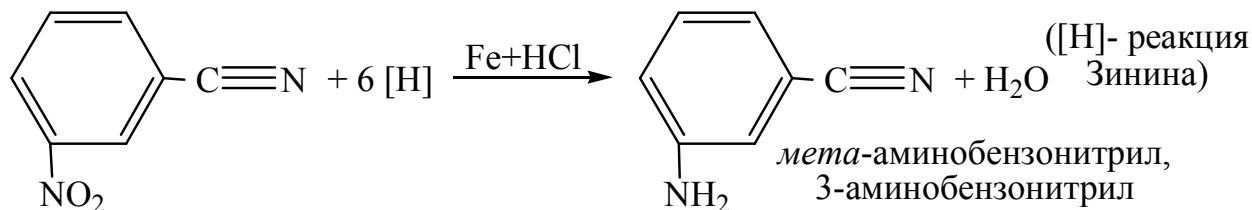
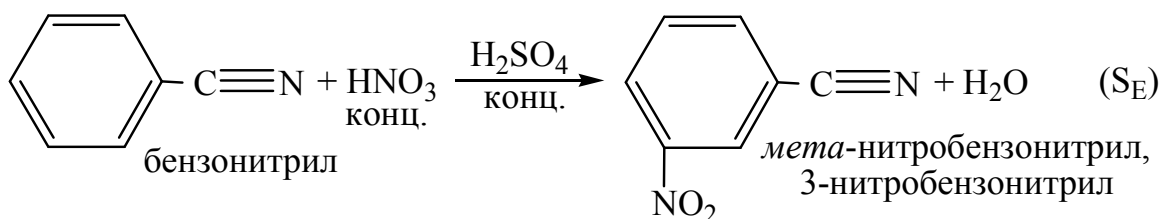


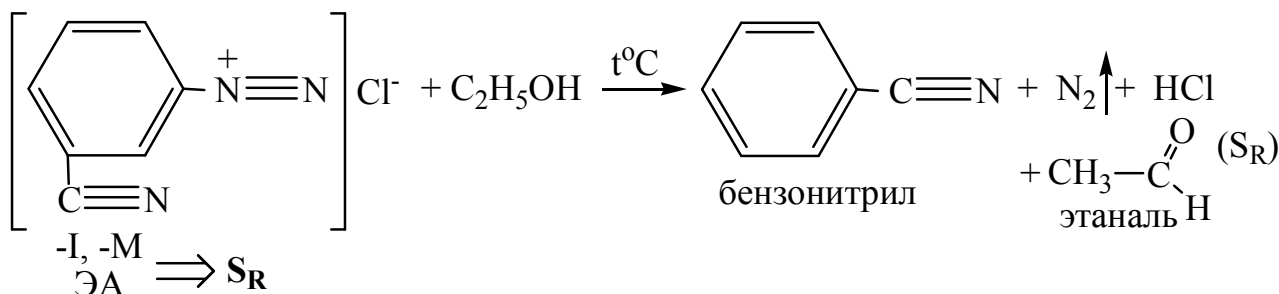
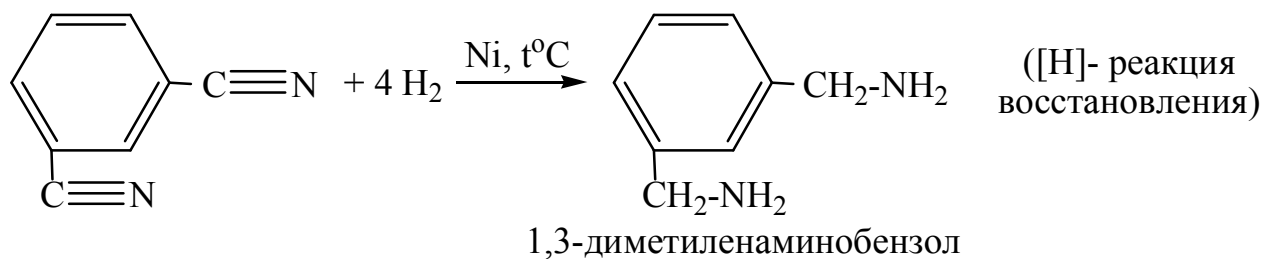


ЗАДАНИЕ № 4. НАПИШИТЕ СХЕМЫ ПРЕВРАЩЕНИЙ, ВСЕМ СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ, РЕАКЦИИ ОБОЗНАЧЬТЕ СИМВОЛАМИ И/ИЛИ ИМЕННЫМИ НАЗВАНИЯМИ:



РЕШЕНИЕ:





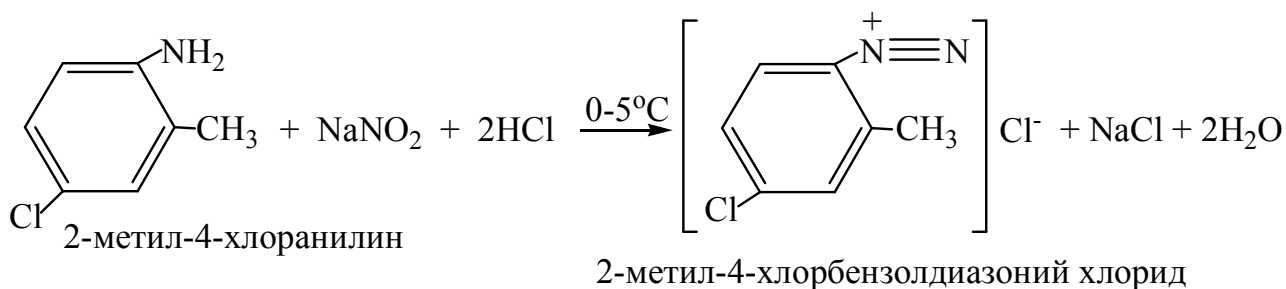
ЗАДАНИЕ № 5. НАПИШИТЕ УРАВНЕНИЯ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ АЗОКРАСИТЕЛЯ, ИСПОЛЬЗУЯ В КАЧЕСТВЕ ДИАЗО- И АЗОСОСТАВЛЯЮЩИХ СОЕДИНЕНИЯ: 2-МЕТИЛ-4-ХЛОРАНИЛИН И 3-N-МЕТИЛАМИНОБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТУ. УКАЖИТЕ УСЛОВИЯ РЕАКЦИЙ ДИАЗОТИРОВАНИЯ И АЗОСОЧЕТАНИЯ. ПРИВЕДИТЕ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПОЛУЧЕННОГО АЗОКРАСИТЕЛЯ В МЯГКИХ И ЖЕСТКИХ УСЛОВИЯХ. ВСЕМ СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ.

РЕШЕНИЕ:

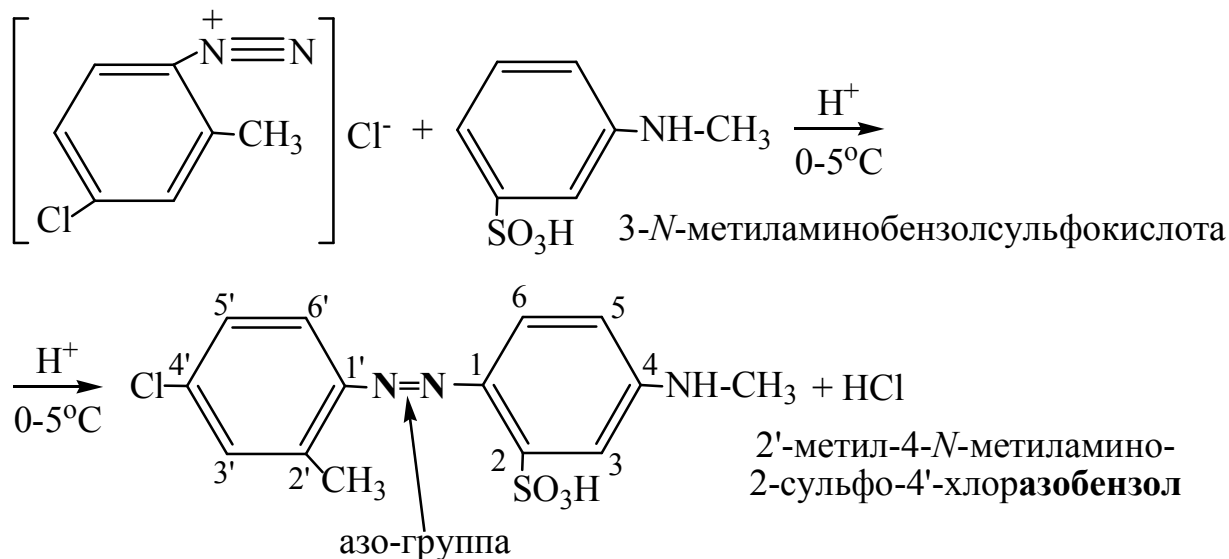
Соли диазония реагируют с фенолами в слабощелочной среде и ароматическими аминами в слабокислой среде, образуя азосоединения $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$. Эта реакция получила название реакции азосочетания.

В условии задачи в качестве диазосоставляющей предлагается 2-метил-4-хлоранилин, который необходимо сначала превратить в соль диазония, проведя реакцию диазотирования. Затем уже осуществить реакцию азосочетания с азосоставляющей – 3-N-метиламинобензолсульфокислотой в слабокислой среде, поскольку она является ароматическим амином.

Реакция диазотирования:



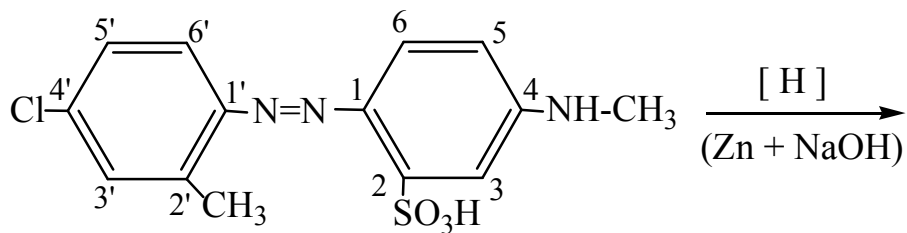
Реакция азосочетания протекает в *пара*-положение к электронодонорной группе, но если *пара*-положение занято, то реакция будет протекать в *орто*-положение:



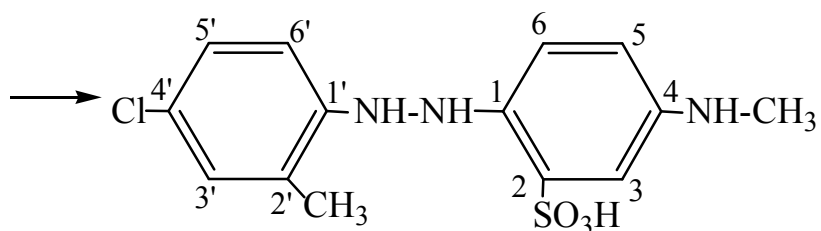
Используя в реакции азосочетания различные диазо – и азосоставляющие, можно получить большое число азосоединений. Все азосоединения являются окрашенными веществами, поэтому реакцию азосочетания широко применяется в **фармацевтическом анализе** для подтверждения **подлинности** лекарственных препаратов, содержащих в своем составе **первичную ароматическую аминогруппу или фенольный гидроксил**.

Азосоединения вступают в реакции восстановления.

При восстановлении в мягких условиях (действием цинка в присутствии щелочей) образуются гидразосоединения:

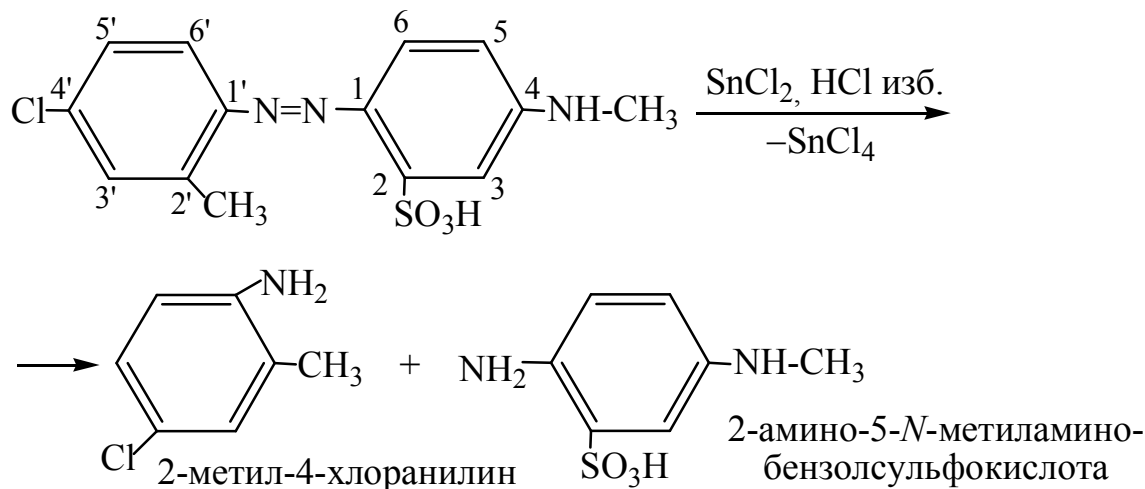


2'-метил-4-*N*-метиламино-2-сульфо-4'-хлоразобензол



2'-метил-4-*N*-метиламино-2-сульфо-4'-хлоргидразобензол

Восстановление азосоединений в жестких условиях хлоридом олова (II) в среде хлороводородной кислоты приводит к образованию ароматических аминов:

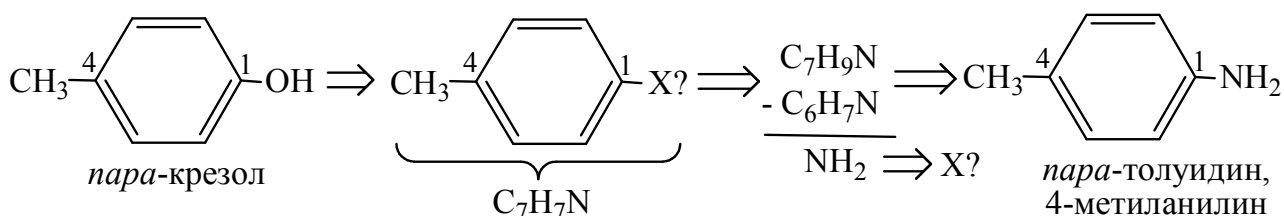


Реакция используется для установления строения азокрасителей по продуктам восстановления.

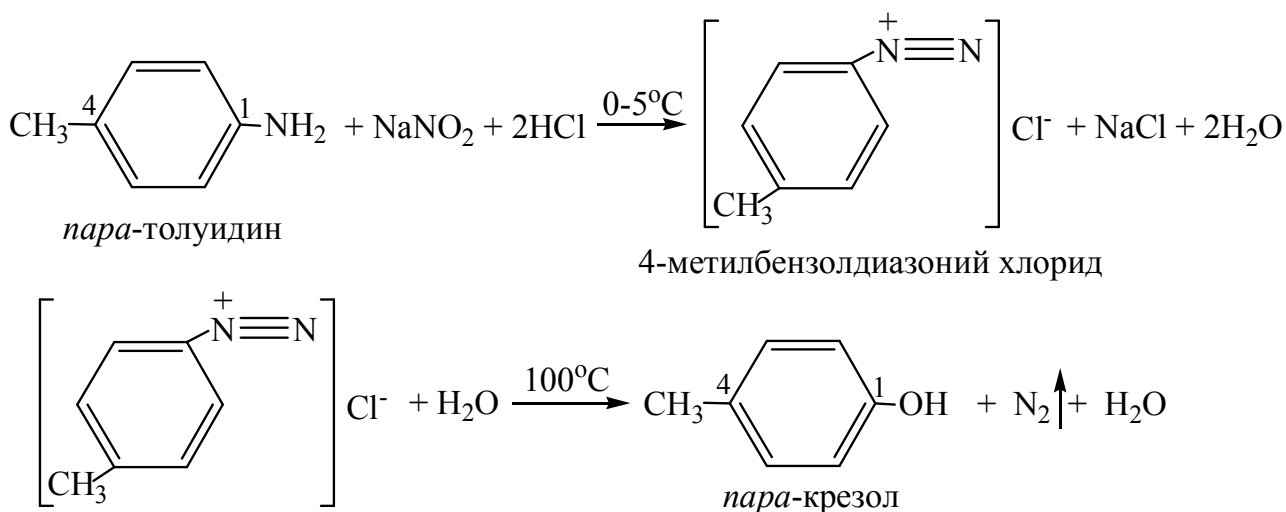
ЗАДАНИЕ № 6. УСТАНОВИТЕ СТРОЕНИЕ СОЕДИНЕНИЯ СОСТАВА $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$, ЕСЛИ ИЗВЕСТНО, ЧТО ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЕГО С АЗОТИСТОЙ КИСЛОТОЙ ($0-5^\circ\text{C}$) И ДАЛЬНЕЙШЕМ НАГРЕВАНИИ С ВОДОЙ ПОЛУЧАЕТСЯ ПАРА-КРЕЗОЛ. ВСЕ РЕАКЦИИ НАПИШИТЕ, СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ.

РЕШЕНИЕ:

Из конечного условия задачи ясно, что соединение состава $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ содержит в своей структуре ароматическое кольцо, т.к. образуется пара-крезол (4-метилфенол). Из этого же условия понятно, что в кольце имеется два замещенных положения 1- и 4-. Сделав несложные математические расчеты, можно определить, что недостающая группа – это амино-группа.



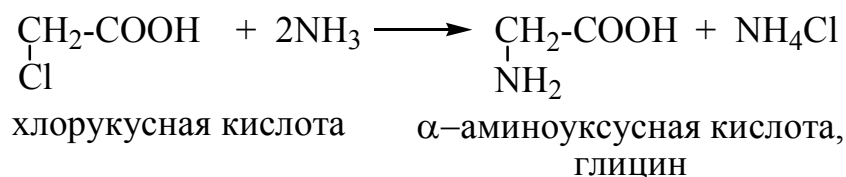
Таким образом, $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ является 4-метиланилином.



ЗАДАНИЕ № 7. ПРИВЕДИТЕ РЕАКЦИЮ ПОЛУЧЕНИЯ α -АМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ. НАПИШИТЕ ДЛЯ НЕЁ РЕАКЦИИ: ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ, ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЯ И ДЕЗАМИНИРОВАНИЯ, С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ И 2,4-ДИНИТРОФТОРБЕНЗОЛОМ, ПОДТВЕРДИТЕ ЕЁ АМФОТЕРНЫЙ ХАРАКТЕР СООТВЕТСТВУЮЩИМИ ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ. УКАЖИТЕ ЗНАЧЕНИЯ ЭТИХ РЕАКЦИЙ. ВСЕМ СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ. ПРИВЕДИТЕ ОБЪЯСНЕНИЯ.

РЕШЕНИЕ:

α -Аминоуксусная кислота – глицин относится к ряду алифатических α -аминокислот, основным способом получения которых является: действие аммиака на галогенопроизводные карбоновых кислоты в силу того, что α -галогенокислоты являются наиболее доступным сырьем.



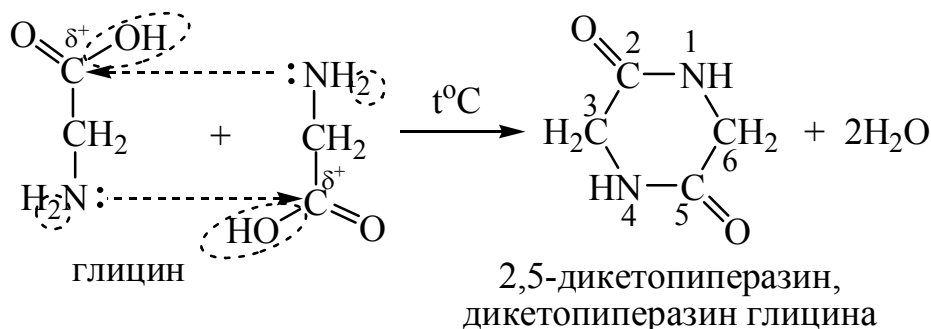
В химическом отношении аминокислоты проявляют свойства первичных аминов и карбоновых кислот.

- По карбоксильной группе α -аминокислоты декарбоксилируются, образуют функциональные производные карбоновых кислот – соли, сложные эфиры, амиды, галогенангидриды.
- С участием аминогруппы аминокислоты образуют соли с минеральными кислотами, вступают в реакции алкилирования, ацилирования, реагируют с азотистой кислотой, а также дают другие реакции, характерные для первичных аминов.

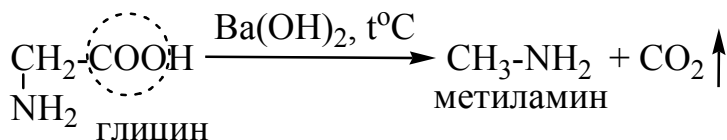
- Аминокислоты обладают **амфотерными свойствами**, так как образуют соли с минеральными кислотами и основаниями.
- Для них характерны специфические свойства: отношение к нагреванию, образование пептидной связи - α-аминокислот.

Реакции:

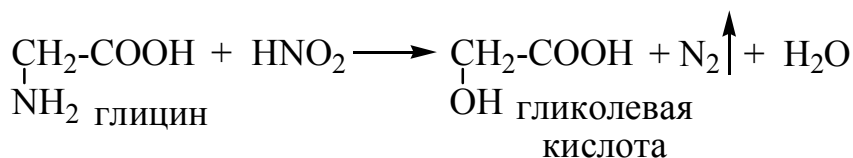
1). Отношение к нагреванию: при нагревании α-аминокислот протекает реакция межмолекулярной дегидратации с образованием циклических шестичленных диамидов – **дикетопиперазинов**:



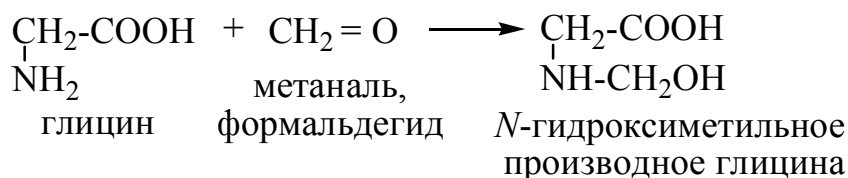
2). Декарбоксилирование α-аминокислот. В живых организмах декарбоксилирование протекает под действием ферментов декарбоксилаз с образованием биогенных аминов.



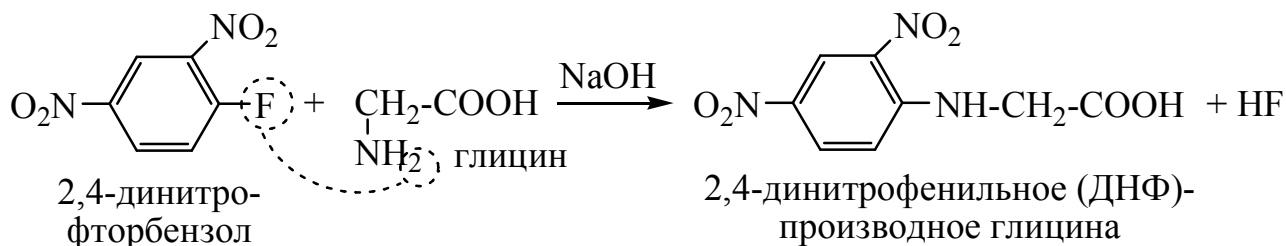
3). Дезаминирование α-аминокислот происходит при взаимодействии с азотистой кислотой (реакция Ван Слайка, 1910 г). По объему выделившегося азота можно количественно определять аминокислоты. В организме дезаминирование α-аминокислот идет под действием фермента дезаминазы.



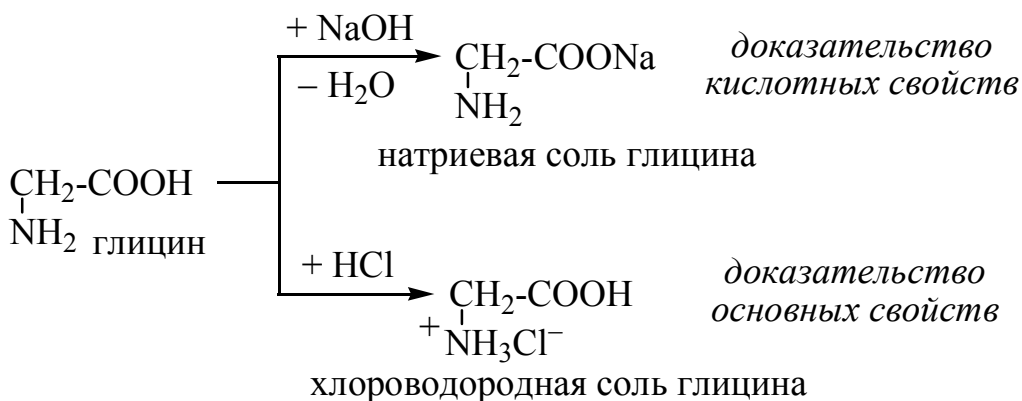
4). Взаимодействие с формальдегидом. При обработке аминокислоты избытком формалина получается устойчивое N-гидроксиметильное производное, в котором основные свойства аминогруппы понижены. Поэтому полученный продукт можно оттитровать щелочью (метод Сёренсена), что применяется в количественном анализе аминокислот под названием **формольное титрование**:



5) Взаимодействие с 2,4 – динитрофторбензолом. Эту реакцию используют для открытия концевых α-аминокислот в полипептидах и белках на бумажной и тонкослойной хроматограммах в виде жёлтых пятен.



6). Реакции, доказывающие амфотерный характер аминокислот – это реакции солеобразования:



ЗАДАНИЕ № 8. ПРИВЕДИТЕ СХЕМУ СИНТЕЗА ДИПЕПТИДА ЦИСТЕИН-АЛАНИН, ИСПОЛЬЗУЯ ОПЕРАЦИИ «ЗАЩИТЫ», «АКТИВАЦИИ» И «СНЯТИЯ ЗАЩИТЫ». УКАЖИТЕ ПЕПТИДНУЮ СВЯЗЬ, N-КОНЕЦ, С-КОНЕЦ И pH СРЕДЫ ПОЛУЧЕННОГО ДИПЕПТИДА. ПРЕДЛОЖИТЕ ВСЕ ВОЗМОЖНЫЕ КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ ДЛЯ ДАННОГО ДИПЕПТИДА, ПРИВЕДИТЕ ОБЪЯСНЕНИЯ. ВСЕМ СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ.

РЕШЕНИЕ:

Вследствие взаимодействия амино- и карбоксильных групп α-аминокислоты способны к поликонденсации. Образующиеся при этом полиамиды называются **пептидами**. Амидная связь –C(O)–NH– между двумя α-аминокислотными фрагментами называется **пептидной связью**.

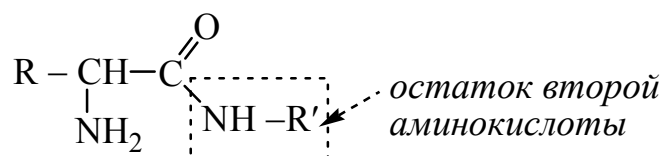
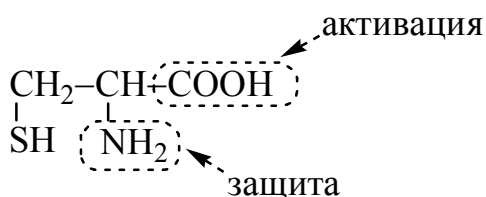


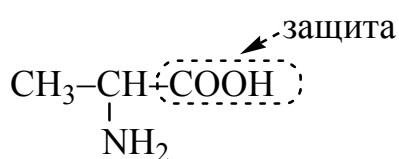
Схема синтеза дипептида цистеилаланин:

Образование дипептида проводят в пять стадий: две стадии защиты, стадия активации, образования пептидной связи и снятия защиты:

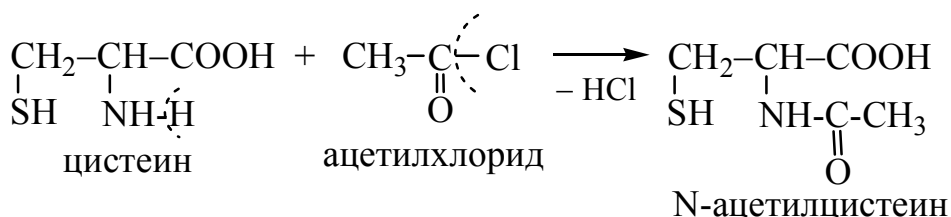
I компонент-цистеин



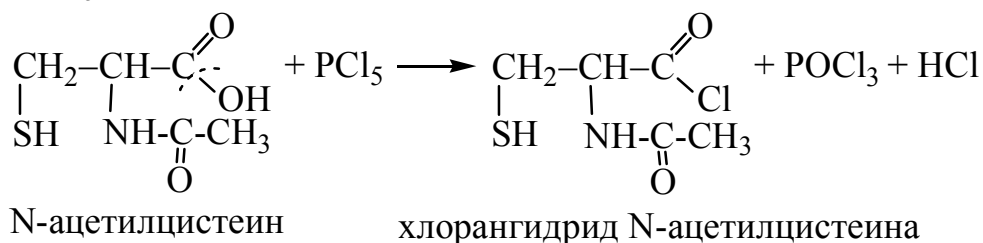
II компонент-аланин



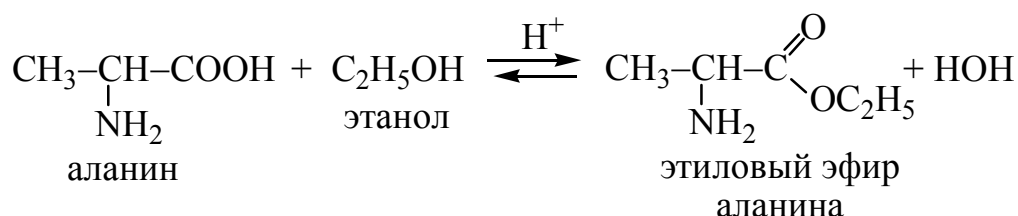
I стадия – защита аминогруппы в I компоненте (цистеине): защиту проводят ацилированием уксусным ангидридом или ацетилхлоридом, превращая первичную аминогруппу в амид кислоты, который отличается низкой реакционной способностью.



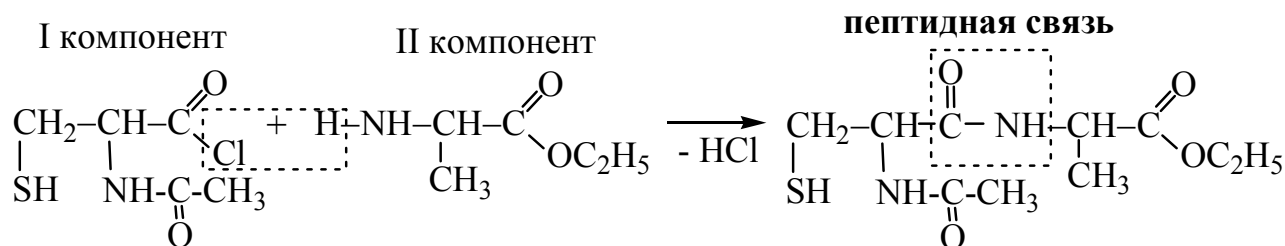
II стадия – активация карбоксильной группы в I компоненте (цистеине): активацию проводят реакцией образования ангидрида или галогенангидрида карбоновой кислоты, для которых характерна высокая ацилирующая способность (реакционная способность), галогенангидриды образуются при добавлении PCl_5 :



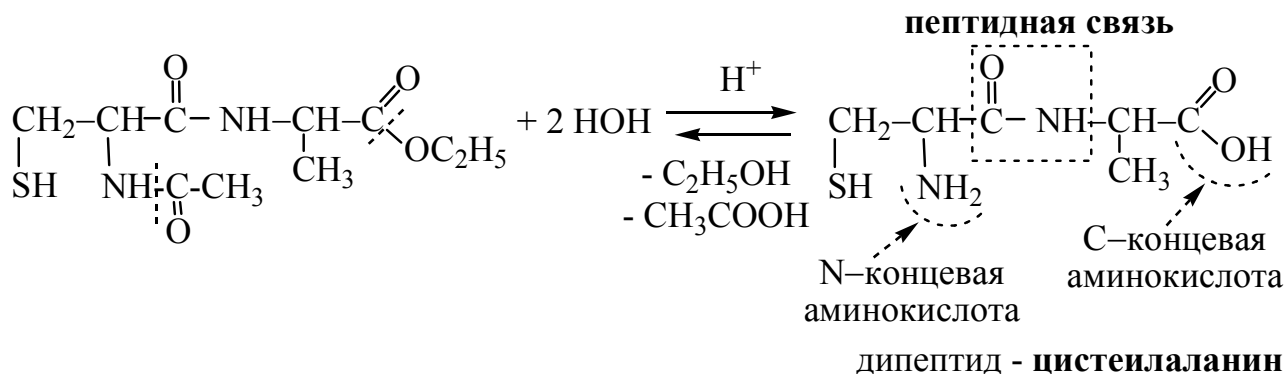
III стадия – защита карбоксильной группы во II компоненте (аланине): защитить карбоксильную группу можно превратив её в менее реакционно-способное соединение – сложный эфир, для этого проводят реакцию этерификации с этиловым спиртом:



IV стадия – образование амидной (пептидной) связи: для синтеза дипептида необходимо «защищенный» компонент II добавить к полностью подготовленному компоненту I:



V стадия – снятие защиты: проводят путем гидролиза водой в кислой среде, поскольку как сложные эфиры, так и амиды кислот легко подвергаются кислотному гидролизу, понадобится две молекулы воды:



Характер среды полученного дипептида – кислый **pH<7**, поскольку в молекуле имеется две функциональные группы, отвечающие за кислотные свойства – это –COOH и –SH группы, за основные свойства данного дипептида отвечает только одна –NH₂-группа (2>1).

Качественные реакции на полученный дипептид:

Все качественные реакции для аминокислот, пептидов и белков делят на универсальные и специфические.

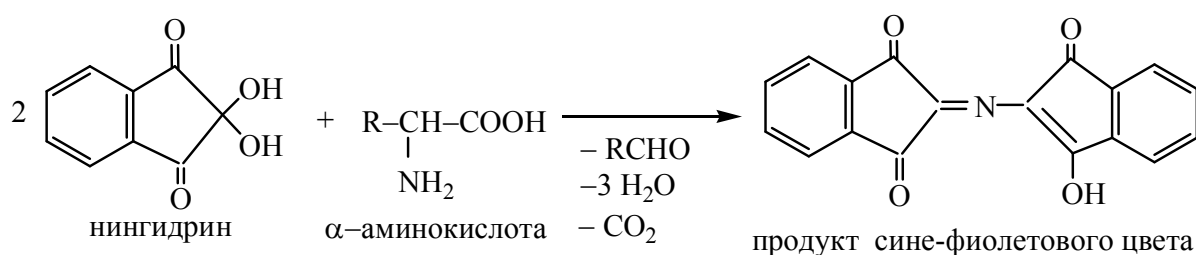
К универсальным относят биуретовую и нингидриновую реакции:

а). Биуретовая реакция – реакция образования хелатных комплексов – реакция **обнаружения пептидной связи** в белках. Белки и пептиды, содержащие как минимум **две(!)** пептидные связи образуют хелатные

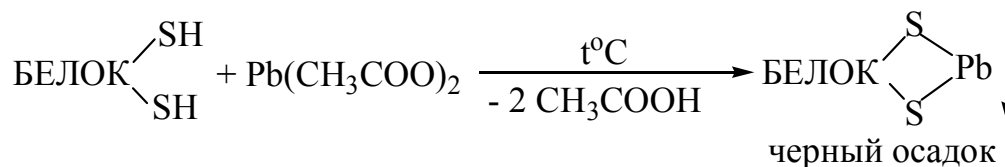
комплексы ярко-фиолетового цвета при взаимодействии со свежеприготовленным раствором $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Полученный дипептид цистеилаланин биуретовую реакцию давать не будет, т.к. в его составе всего одна пептидная связь, и, следовательно, не возможно образование хелатного комплекса.

б). Нингидриновая реакция – это общая качественная реакция на аминогруппу в α -аминокислотах. При нагревании аминокислот с избытком нингидрина, аминокислота дезаминируется, декарбоксилируется и превращается в альдегид. Выделившийся аммиак конденсируется с двумя молекулами нингидрина. В результате получается продукт, окрашенный в сине-фиолетовый цвет:



Специфические реакции сугубо индивидуальны для каждой аминокислоты, для данного дипептида возможна **цистеиновая реакция – реакция Фоля**, которая подтверждает присутствие в белках серосодержащих α -аминокислот (цистеина, метионина, цистина). Образуется осадок черного цвета:



ЗАДАНИЕ № 9. ОПИШИТЕ ОКСО-ГИДРОКСИ-ТАУТОМЕРИЮ И ОХАРАКТЕРИЗУЙТЕ ЯВЛЕНИЕ МУТАРОТАЦИИ МОНОСАХАРИДОВ НА ПРИМЕРЕ D-ГЛЮКОЗАМИНА. ПРИВЕДИТЕ ДЛЯ НЕГО КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ. НАПИШИТЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ D-ГЛЮКОЗАМИНА. ПОЯСНИТЕ БИОЛОГИЧЕСКУЮ РОЛЬ УРОНОВЫХ КИСЛОТ. ВСЕМ СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ. ПРИВЕДИТЕ ОБЪЯСНЕНИЯ.

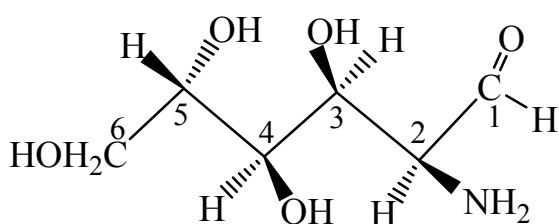
РЕШЕНИЕ:

Сахара (углеводы) относятся к органическим соединениям, содержащим в молекуле одновременно альдегидную или кетонную группу и несколько спиртовых гидроксильных групп. Поэтому углеводы являются многоатомными альдегидспиртами или многоатомными кетонспиртами. Углеводы –

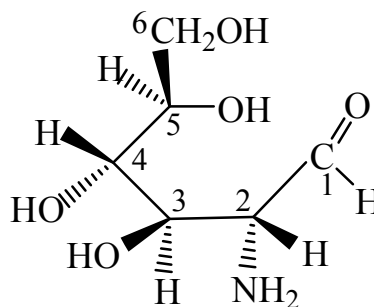
довольно обширная группа природных соединений, которые играют большую роль в жизни человека, животных и растений.

Оксо-гидрокси (цикло-цепная) таутомерия моносахаридов

Моносахариды существуют не только в виде открытых цепных форм, но и в виде циклов. Эти две формы (цепная и циклическая) являются таутомерными и способны в водных растворах самопроизвольно переходить одна в другую. Такая таутомерия носит название цикло–цепной или оксо–гидрокси–таутомерии. Шестиуглеродная цепь глюкозы и других моноз может существовать в различных конформациях. Клешиевидная конформация термодинамически менее выгодна.

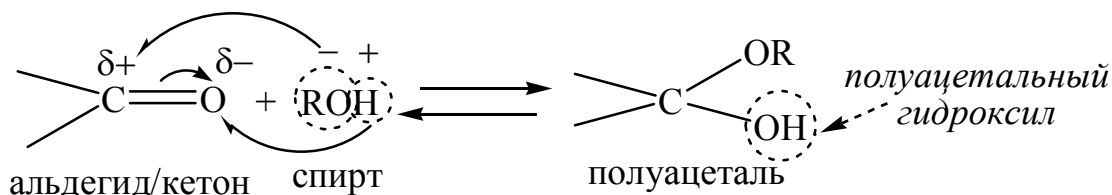


зигзагообразная конформация
D–глюкозамина



клешиевидная конформация
D–глюкозамина

В клешиевидной конформации атомы C–1 и C–5 оказываются сближенными в пространстве, что делает возможным нуклеофильную атаку спиртового гидроксильного у C–5 по карбонильному атому углерода у C–1 с образованием полуацетала.

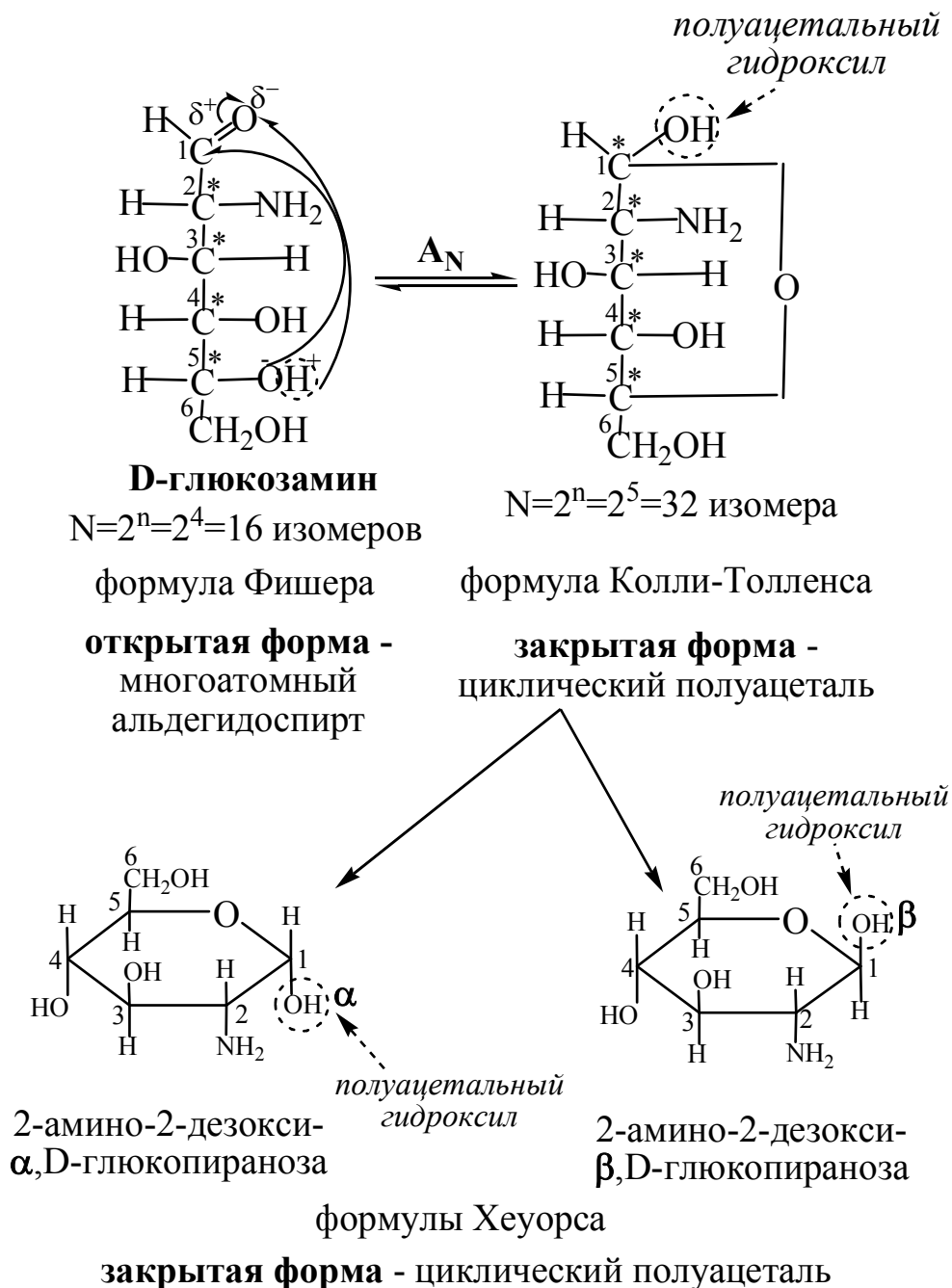


В результате такого взаимодействия гидроксильной группы у C–5 с альдегидной группой C–1 в открытой форме моносахарида образуется циклический полуацеталь – или закрытая форма моносахарида.

При образовании циклической формы атом углерода альдегидной группы C–1 переходит из sp^2 в sp^3 –гибридное состояние и становится новым центром хиральности. Это приводит к образованию двух диастереомеров, называемых α – и β – аномерами. Гидроксильная группа, образующаяся при C–1 в результате циклизации, называется **полуацетальной** или **гликозидной**.

Моносахариды в кристаллическом состоянии существуют в одной из циклических форм, обычно это пиранозные формы. При растворении сахара в течение некоторого времени в растворе устанавливается равновесие между открытой и циклическими формами. В процессе установления равновесия

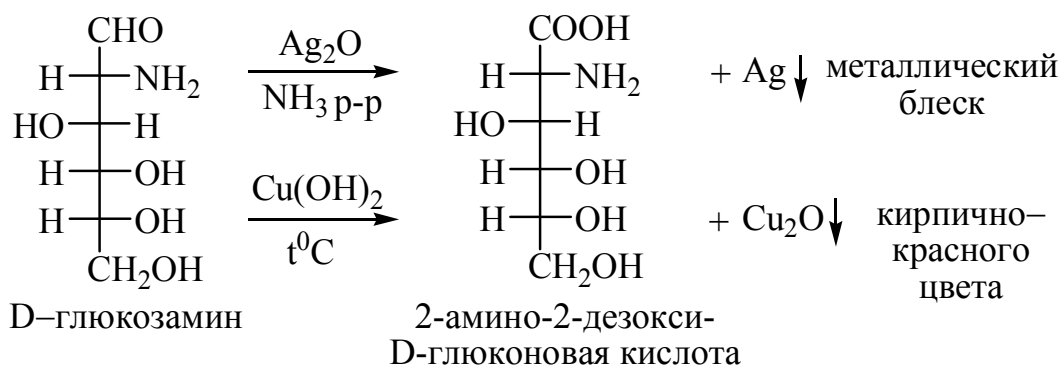
происходит изменение оптической активности раствора (в открытой форме 16 изомеров – в закрытой форме 32 изомера) до какой-то постоянной величины. Этот процесс называется **мутаротацией** и объясняется таутомерными превращениями моносахаридов в растворе. **Мутаротация** – изменение оптической активности свежеприготовленных растворов моносахаридов.



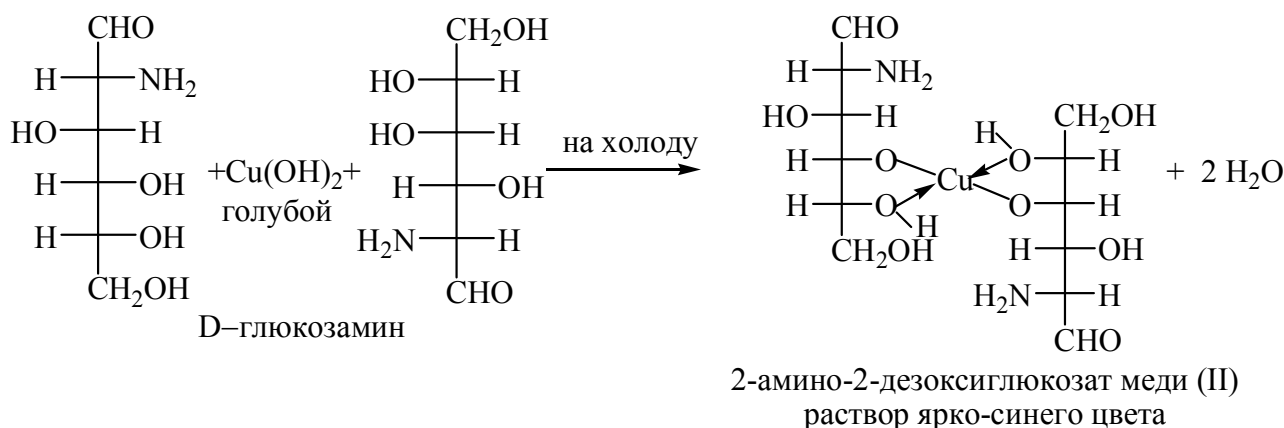
Качественные реакции для глюкозамина:

Поскольку глюкозамин – это многоатомный альдегидо-амино-спирты, то возможны следующие качественные реакции:

1). **На альдегидную группу:** реакция «серебряного зеркала» и с реактивом Фелинга при нагревании.



2). На виц-диольный фрагмент многоатомного спирта: с реактивом Фелинга без нагревания.



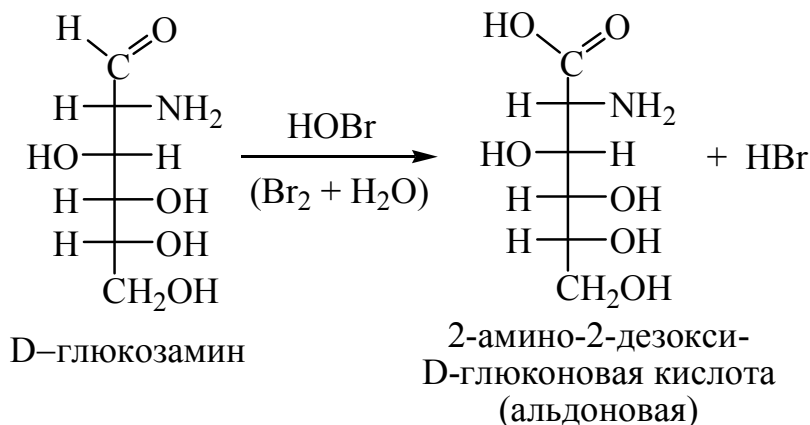
II. Реакции окисления и восстановления для глюкозамина:

1). Реакции окисления:

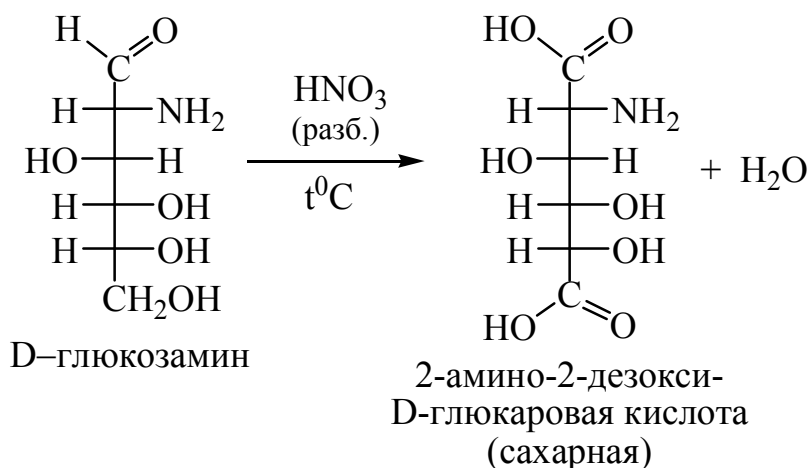
а) окисление в щелочной среде: восстанавливают в щелочной среде катионы металлов (серебра, меди), см. выше качественные реакции.

б) окисление в нейтральной и кислой средах:

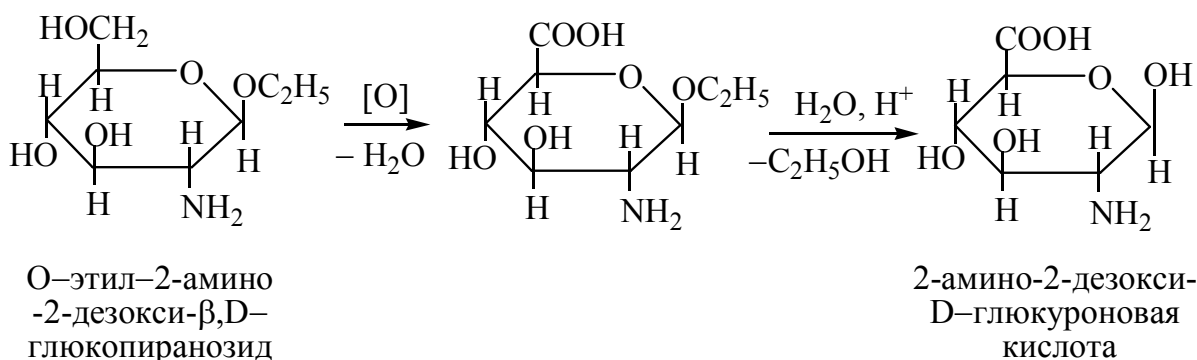
Мягкими окислителями (бромная вода) можно окислить альдегидную группу до карбоксильной, не затрагивая других групп. При этом получают гликооновые (альдооновые) кислоты.



Сильные окислители (азотная кислота) окисляют концевые функциональные группы (альдегидную и первичный спиртовый гидроксил) до карбоксильных групп. При этом образуются гликаровые (сахарные) кислоты.

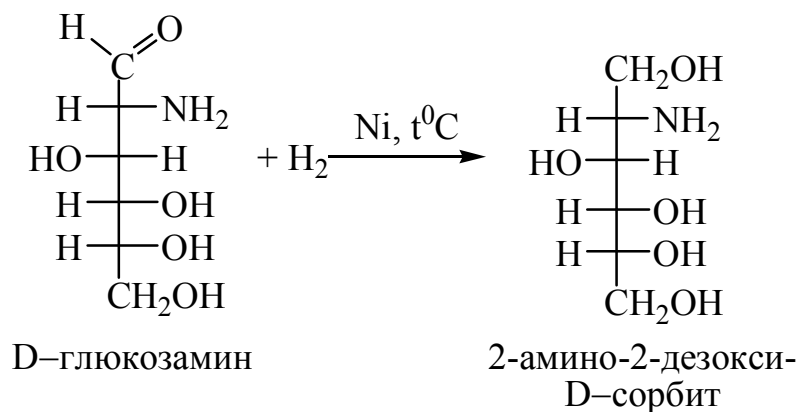


в) образование уроновых кислот. При окислении первичной спиртовой группы, не затрагивая альдегидной - получают уроновые кислоты. Обычно окислению подвергают моносахарид с защищенной альдегидной группой, например, в виде гликозида. Уроновые кислоты выполняют важную биологическую функцию: они выводят в виде растворимых глюкуронидов посторонние и токсические вещества с мочой (спирты, фенолы).

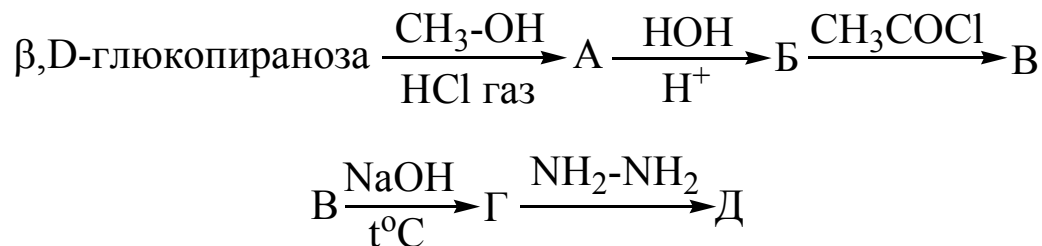


2). Реакции восстановления:

При восстановлении глюкозамина (его альдегидной группы) образуется многоатомный спирт. Восстановление моносахаридов проводят водородом в присутствии металлического катализатора (палладий, никель).

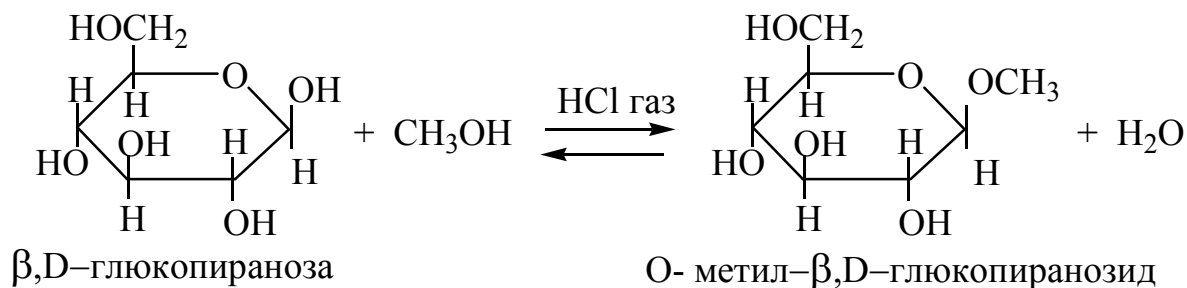


ЗАДАНИЕ № 10. НАПИШИТЕ СХЕМЫ ПРЕВРАЩЕНИЙ, ВСЕМ СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ, РЕАКЦИИ ОБОЗНАЧЬТЕ СИМВОЛАМИ И/ИЛИ ИМЕННЫМИ НАЗВАНИЯМИ:

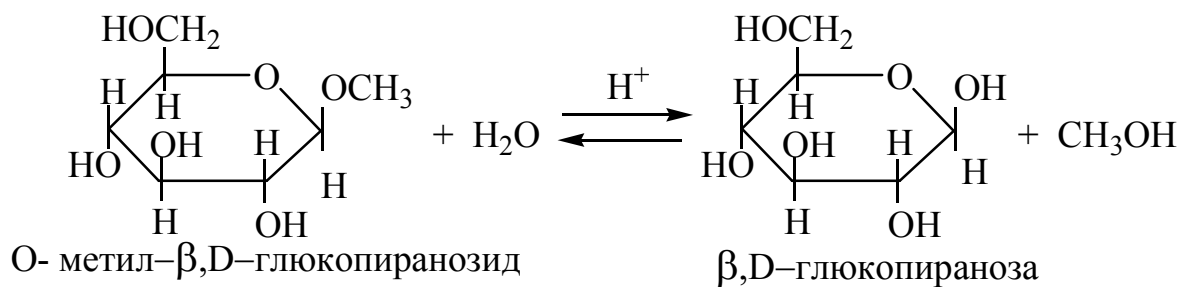


РЕШЕНИЕ:

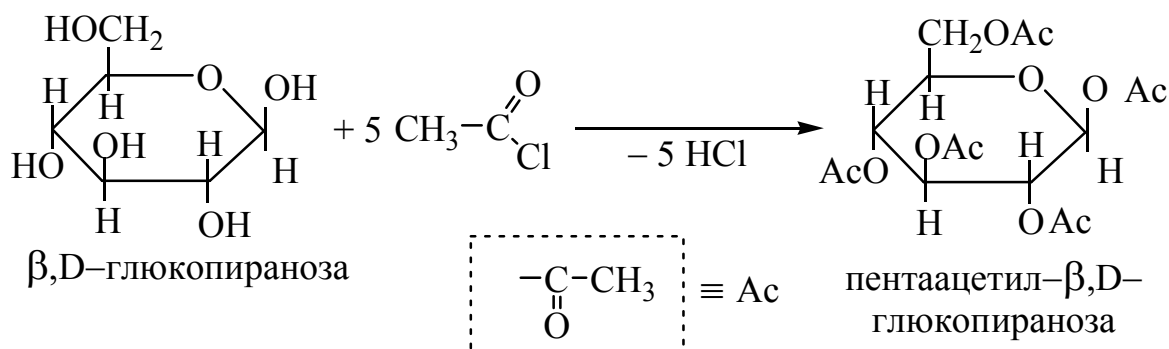
1). Образование гликозида: в реакцию вступает только полуацетальный гидроксил, спиртовые гидроксилы в данных условиях не реагируют, реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения S_N :



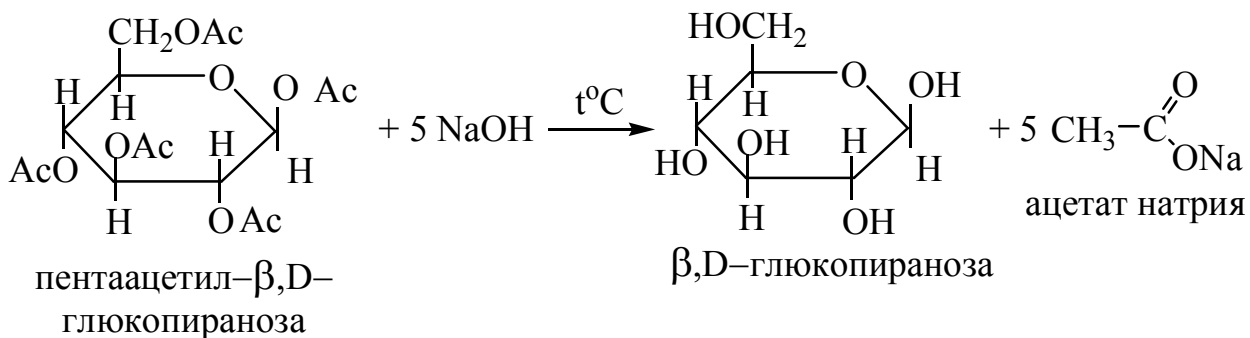
2). Реакция гидролиза гликозида в кислой среде протекает по механизму S_N :



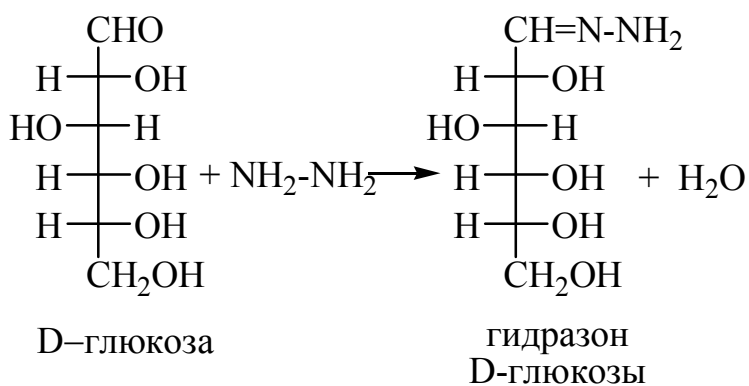
3). Реакция полного ацилирования (получение сложных эфиров), реагируют все без исключения гидроксилы, протекает по механизму S_N :



4). Гидролиз сложного эфира в щелочной среде (реакция S_N), в молекуле содержатся пять сложноэфирных связей, все они будут подвергаться гидролизу:



5). Взаимодействие с гидразином протекает для D-глюкозы в открытой форме, поскольку по механизму это реакция нуклеофильного присоединения – отщепления по оксо-группе A_N-E :



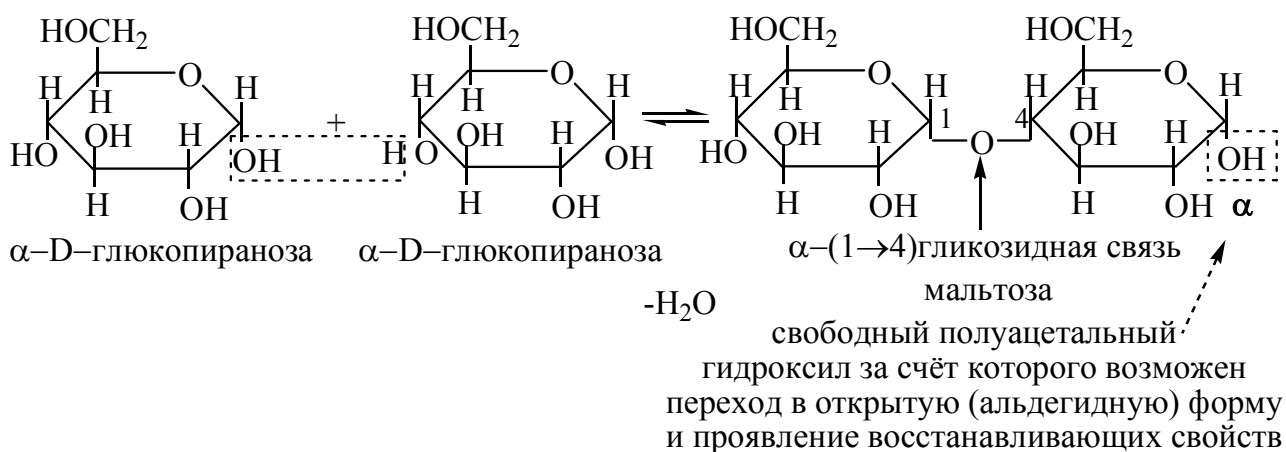
ЗАДАНИЕ № 11. ПРИВЕДИТЕ СХЕМУ ОБРАЗОВАНИЯ МАЛЬТОЗЫ. КАК И ИЗ КАКОГО ПОЛИСАХАРИДА ЕЁ МОЖНО ПОЛУЧИТЬ? НАПИШИТЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАЛЬТОЗЫ С $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (HCl газ) и $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ (Ag_2O влажный). В ЧЁМ ЗАКЛЮЧАЕТСЯ ОТЛИЧИЕ ДАННЫХ РЕАКЦИЙ? ПРИВЕДИТЕ ОБЪЯСНЕНИЯ. ВСЕМ СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ.

РЕШЕНИЕ:

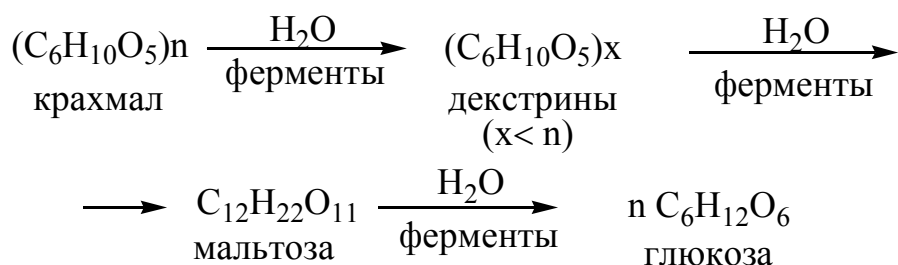
Мальтоза (солодовый сахар), содержится в солоде, является основным продуктом гидролиза крахмала под действием амилазы - фермента, выделяемого слюнной железой. Мальтоза относится к восстанавливающим дисахаридам.

Схема образования мальтозы:

Мальтоза состоит из двух остатков α, D - глюкопиранозы, которые связаны α -1,4 -гликозидной связью.

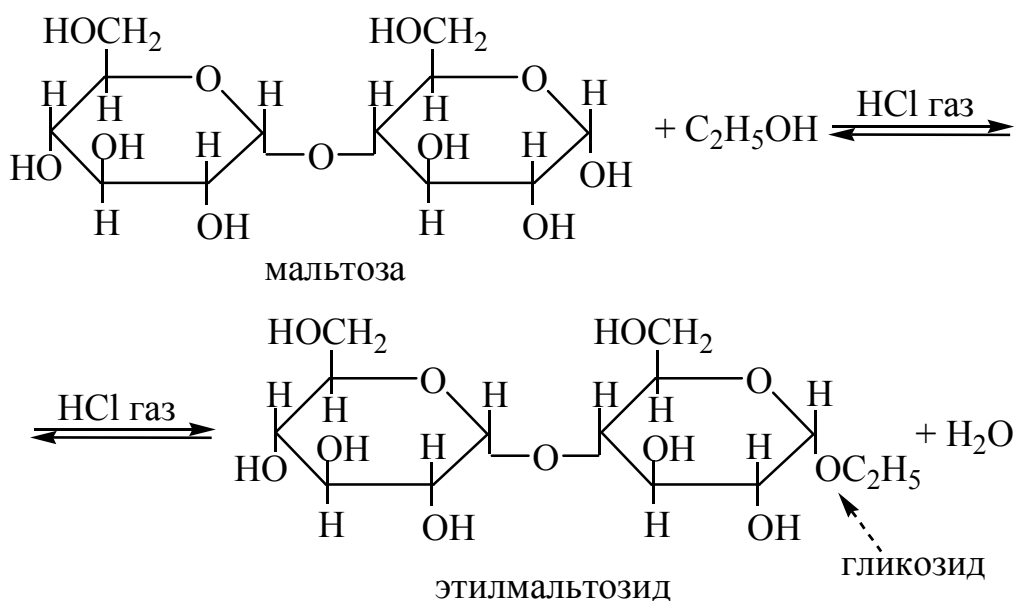


Мальтозу получают гидролизом **гомополисахарида крахмала**, гидролиз протекает ступенчато:

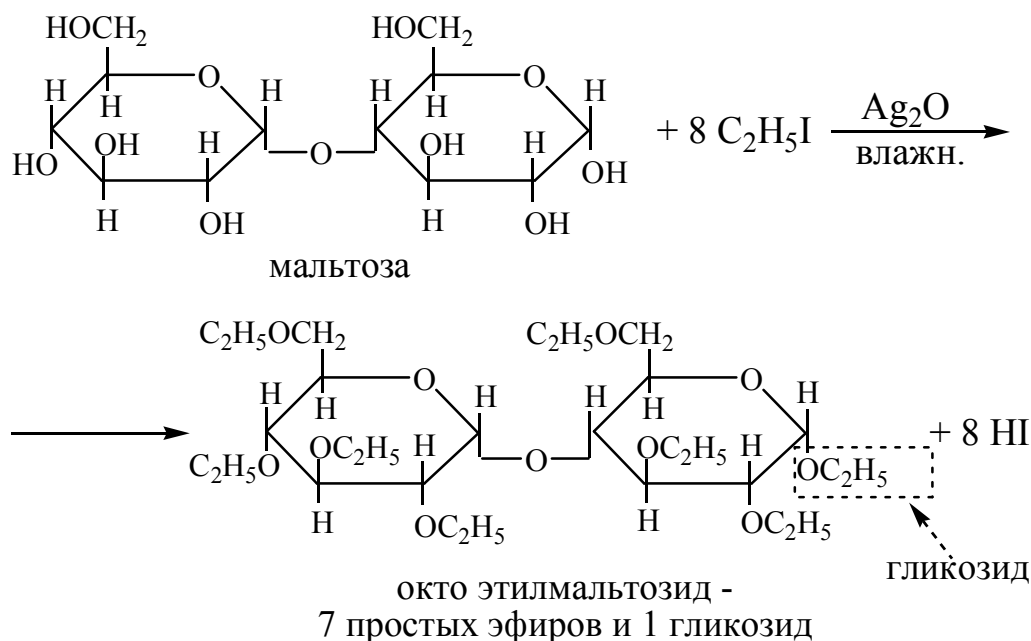


Реакции:

1). Реакция взаимодействия дисахаридов со спиртами – это реакция образования гликозидов (реакция S_N), в реакцию будет вступать **только (!)** свободный полуацетальный гидроксил, спиртовые гидроксилы в данных условиях **не реагируют**. Для реакции потребуется только одна молекула спирта:



2). Реакция взаимодействия дисахаридов с алкилиодидами – это реакция образования простых эфиров (реакция S_N), в реакцию полного алкилирования будут вступать **все (!)** гидроксильные группы (7 спиртовых и 1 полуацетальный). Для реакции потребуется восемь молекул алкилиодида:



Различия в данных реакциях очевидны, поскольку образуются два совершенно разных класса органических соединений. В первом случае – это гликозиды (подвергаются гидролизу только в кислой среде). Во втором случае – это простые эфиры (не подвергаются гидролизу ни в кислой, ни в щелочной среде).

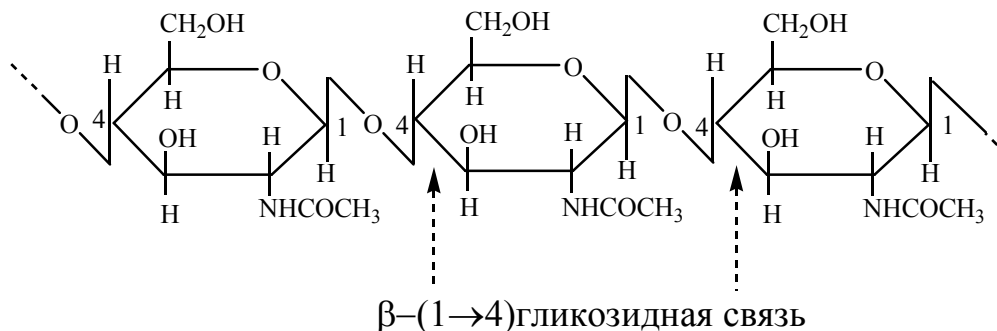
ЗАДАНИЕ № 12. ПРИВЕДИТЕ СТРУКТУРНЫЕ ФОРМУЛЫ ХИТИНА И ГЕПАРИНА, УКАЖИТЕ ТИПЫ СВЯЗЕЙ В ИХ МОЛЕКУЛАХ, ОХАРАКТЕРИЗУЙТЕ МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ДАННЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ.

РЕШЕНИЕ:

1). **Хитин** представляет собой гомополисахарид, образующий твердые панцири насекомых и ракообразных, выполняет опорные функции, играет роль кожицы, регулирующей поступление или потерю воды.

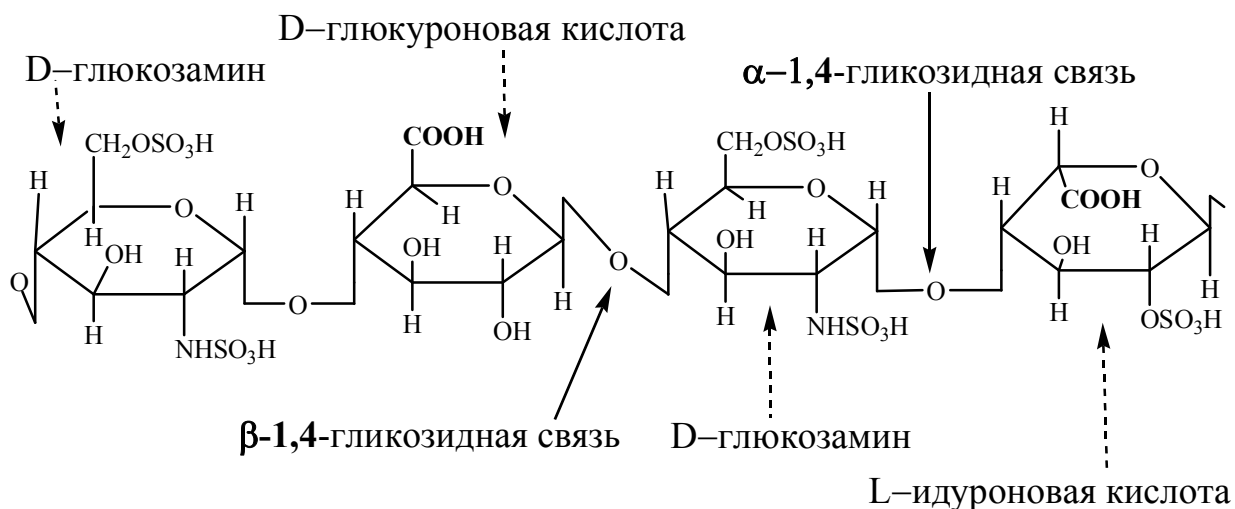
Данный полисахарид построен из остатков N-ацетил-D-глюкозамина, связанных между собой β -1,4-гликозидными связями. Разветвлений нет.

Хитин

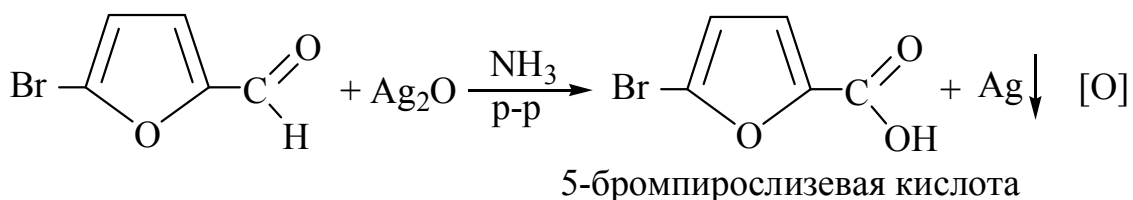


Хитин является линейным полимером, сходным по структуре и устойчивости с целлюлозой. При полном кислотном гидролизе хитина в жестких условиях образуется уксусная кислота и D-глюкозамин (2-амино-2-дезоксид-D-глюкоза).

2). **Гепарин** относится к гетерополисахаридам, является антикоагулянтом крови (препятствует свёртыванию крови), присутствует во многих тканях и органах, мышцах, легких т.д., участвует в регулировании обмена жиров и холестерина. Молекулярная масса гепарина составляет 16 000-20 000.



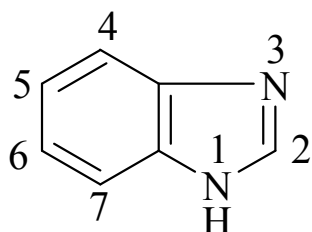
Состоит гепарин из дисахаридных остатков, в состав которых входят: просульфированный по атому азота и С-6 D-глюкозамин и уроновая кислота (D-глюкуроновая или просульфированная по С-2 L-идуоновая кислота, которая является преобладающей). Внутри дисахаридного фрагмента осуществляется α -1,4-гликозидная связь, а между дисахаридными фрагментами β -1,4-гликозидная связь.



ЗАДАНИЕ № 2. ПРИВЕДИТЕ СТРОЕНИЕ БЕНЗИМИДАЗОЛА И ТИАЗОЛА. НАПИШИТЕ РЕАКЦИИ, ДОКАЗЫВАЮЩИЕ ИХ КИСЛОТНЫЕ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА. ОХАРАКТЕРИЗУЙТЕ ПРИМЕНЕНИЕ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ БЕНЗИМИДАЗОЛА И ТИАЗОЛА.

РЕШЕНИЕ:

1). Бензимидазол



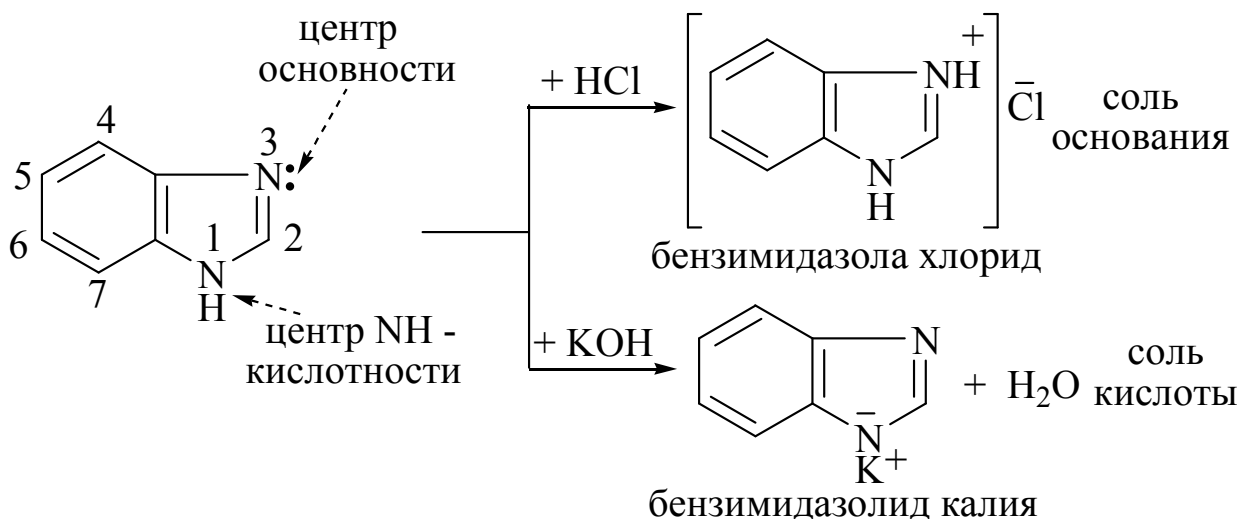
– представляет собой конденсированную гетероцическую систему, состоящую из бензольного и имидазольного колец.

По химическим свойствам бензимидазол напоминает имидазол. Для него характерны: ароматический характер, амфотерные свойства, прототропная (азольная) таутомерия.

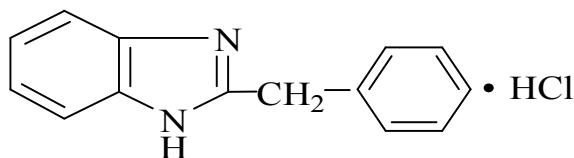
Отличие от имидазола по свойствам заключается в том, что под влиянием конденсированного бензольного кольца происходит снижение основности бензимидазола и повышение его кислотности по сравнению с имидазолом.

Реакции S_E (нитрование, сульфирование) для бензимидазола протекают с большим трудом, в основном, в положение 5.

Реакции, доказывающие кислотно-основные (амфотерные) свойства бензимидазола:

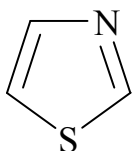


Ядро бензимидазола входит в состав некоторых лекарственных препаратов, например, **дибазола** - обладает спазмолитическим, сосудорасширяющим и гипотензивным действием, применяют дибазол при спазмах кровеносных сосудов (обострение гипертонической болезни, гипертонические кризы) и гладких мышц внутренних органов (язвенная болезнь желудка, спазмы кишечника и т.п.).



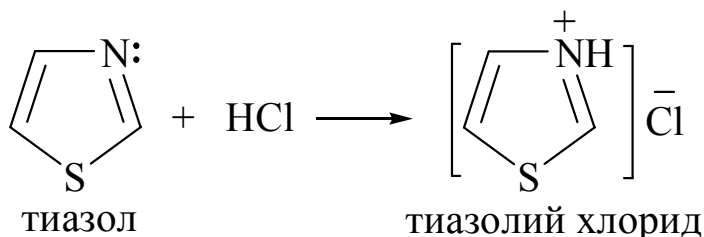
дибазол,
2 – бензилбензимидазола
гидрохлорид

2). Тиазол



– бесцветная жидкость с неприятным запахом, т. кип.=117°C, хорошо растворяется в воде и органических растворителях. Обладает ароматическим характером.

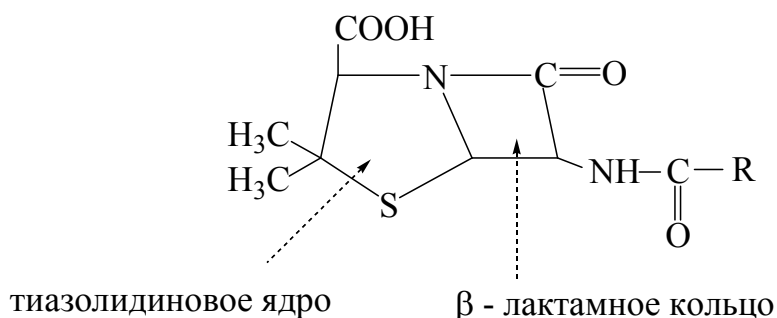
Как слабое основание образует соли только с сильными минеральными кислотами.



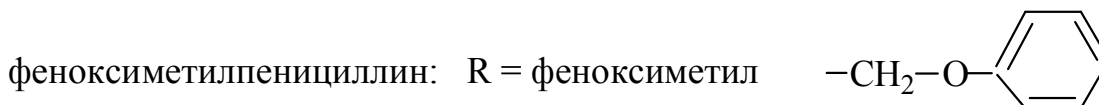
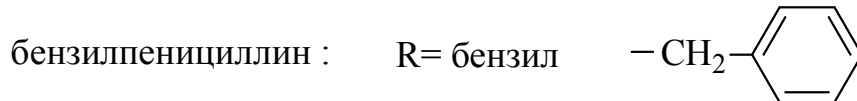
Ядро тиазола входит в состав некоторых противомикробных сульфаниламидных препаратов и антибиотиков пенициллинового ряда.

Пенициллины – группа антибиотиков, которые продуцируются плесневыми грибами. В основе структуры пенициллинов лежит конденсированная гетероциклическая система, состоящая из тиазолидинового ядра и β-лактамного кольца.

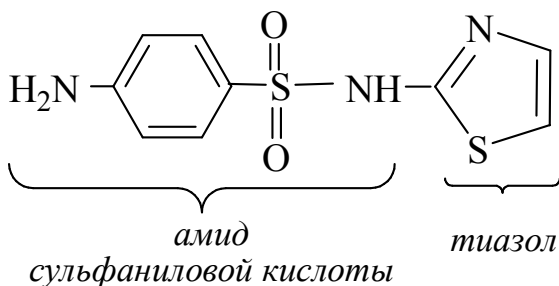
Общая формула пенициллинов выглядит следующим образом:



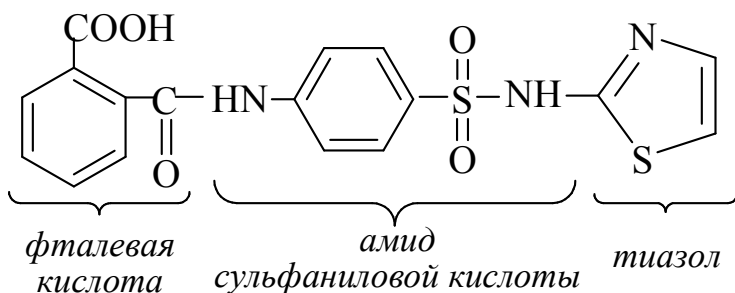
В медицинской практике используются, например:



Сульфаниламидные препараты (амиды сульфаниловой кислоты):

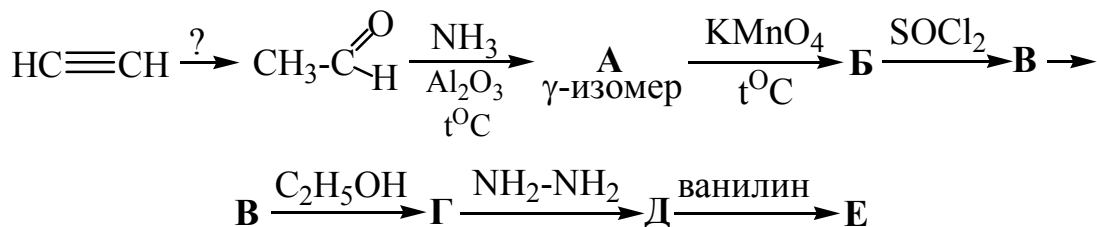


норсульфазол - противомикробный препарат, эффективен при инфекциях, вызванных гемолитическим стрептококком, пневмококком, гонококком, стафилококком, кишечной палочкой

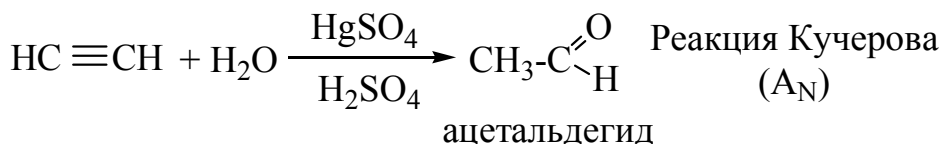


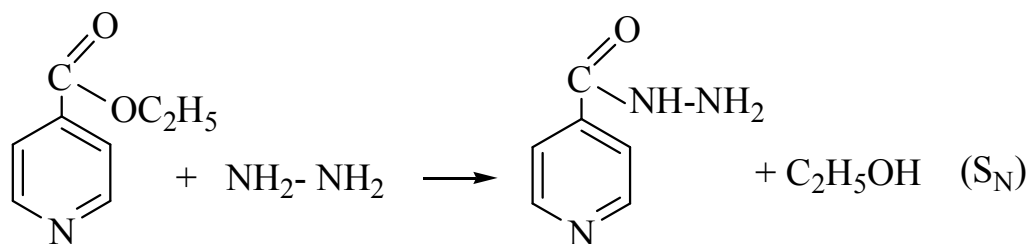
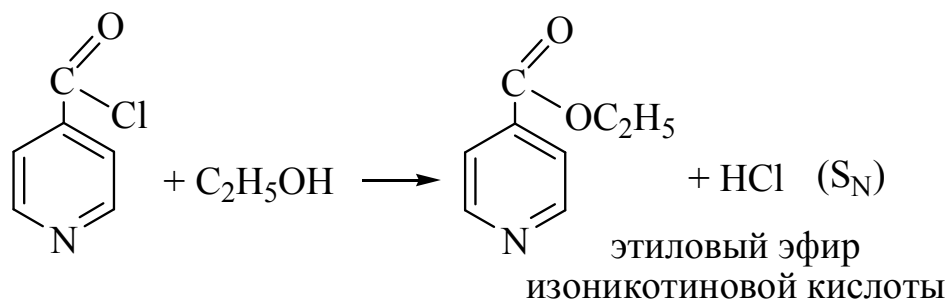
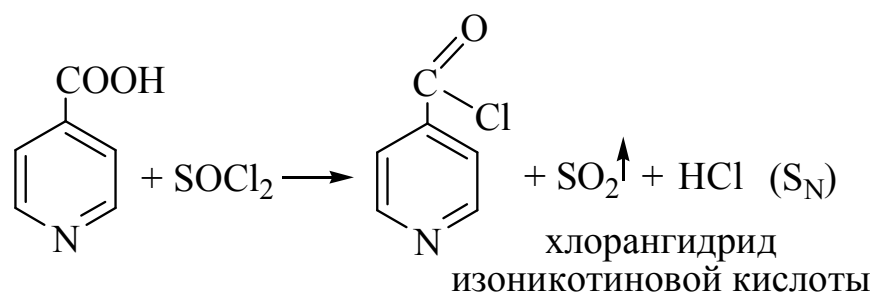
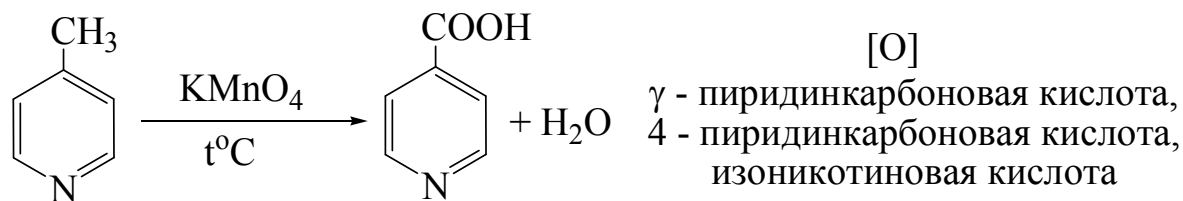
фталазол- противомикробный препарат, эффективен при кишечных инфекциях, малотоксичен, применяют при дизентерии, колитах, гастроэнтеритах

ЗАДАНИЕ № 3. НАПИШИТЕ СХЕМЫ ПРЕВРАЩЕНИЙ, ВСЕМ СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ, РЕАКЦИИ ОБОЗНАЧЬТЕ СИМВОЛАМИ, УКАЖИТЕ ЗНАЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ Д И Е:

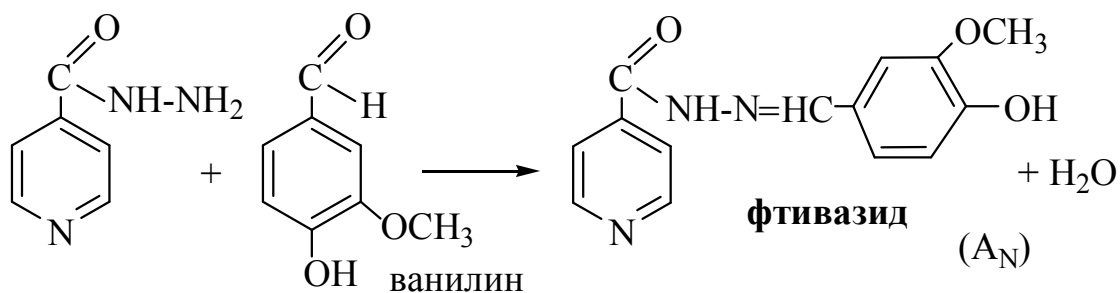


РЕШЕНИЕ:





гидразид изоникотиновой кислоты,
изониазид, тубазид

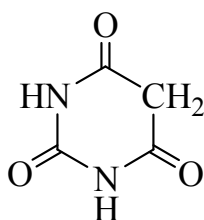


Производные изоникотиновой кислоты – **изониазид** (продукт Д) и **фтивазид** (продукт Е) – используют как противотуберкулёзные средства.

ЗАДАНИЕ № 4. ПРИВЕДИТЕ РЕАКЦИЮ ПОЛУЧЕНИЯ БАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ МОЧЕВИНЫ. ОПИШИТЕ ЯВЛЕНИЕ КЕТО-ЕНОЛЬНОЙ И ЛАКТАМ-ЛАКТИМНОЙ ТАУТОМЕРИИ. ОХАРАКТЕРИЗУЙТЕ ОБЩИЙ ПРИНЦИП СТРОЕНИЯ БАРБИТУРАТОВ. ПРИВЕДИТЕ СТРОЕНИЕ БАРБИТАЛА, ФЕНОБАРБИТАЛА И БЕНЗОНАЛА, УКАЖИТЕ ИХ ЛЕКАРСТВЕННОЕ ЗНАЧЕНИЕ. ДЛЯ БАРБИТАЛА НАПИШИТЕ РЕАКЦИЮ С NaOH. КАКОЕ СОЕДИНЕНИЕ ПРИ ЭТОМ ОБРАЗУЕТСЯ?

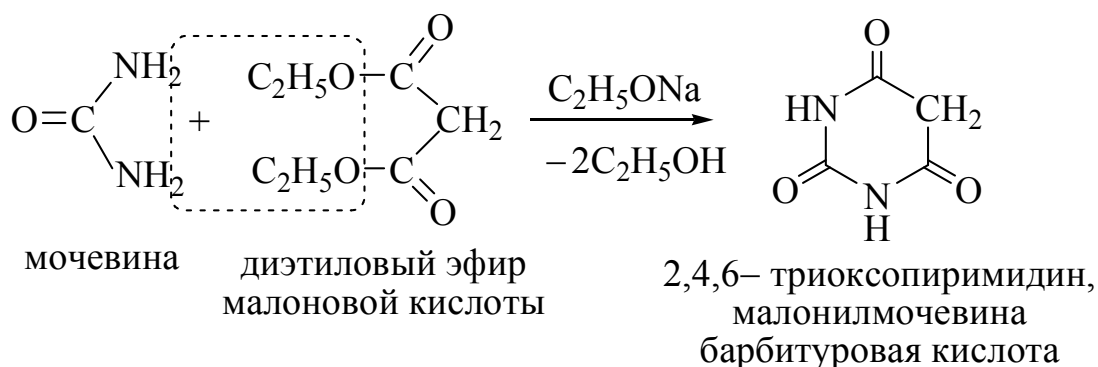
РЕШЕНИЕ:

Барбитуровая кислота



- бесцветное кристаллическое вещество, плохо растворимое в холодной воде и этаноле, хорошо растворимое в горячей воде и диэтиловом эфире.

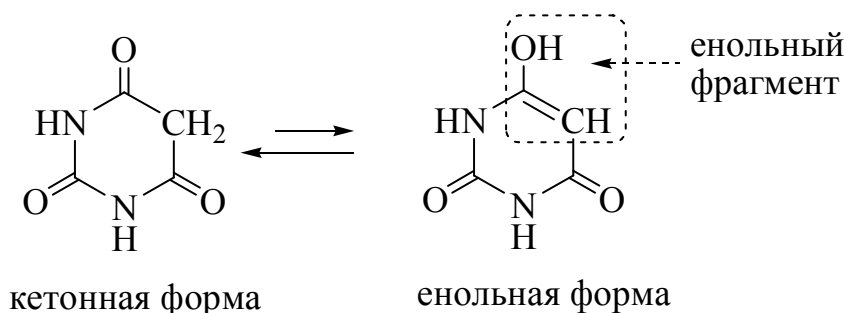
Барбитуровую кислоту получают реакцией конденсации диэтилового эфира малоновой кислоты с мочевиной, поэтому барбитуровую кислоту можно рассматривать как циклический уреид малоновой кислоты и назвать – **малонилмочевина**.



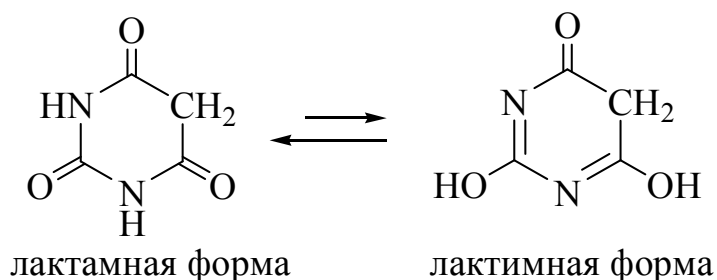
Барбитуровая кислота – таутомерное соединение, в котором проявляется два вида таутомерии: кето-енольная и лактам-лактимная.

Барбитуровая кислота – довольно сильная кислота ($pK_a=4,05$), примерно в 5,5 раз сильнее, чем уксусная. Кислотные свойства барбитуровой кислоты обусловлены подвижностью атомов водорода, особенно в енольном фрагменте.

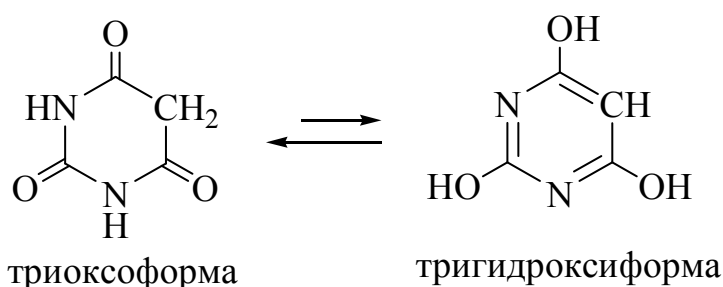
Кето-енольная таутомерия:



Лактам - лактимная таутомерия:



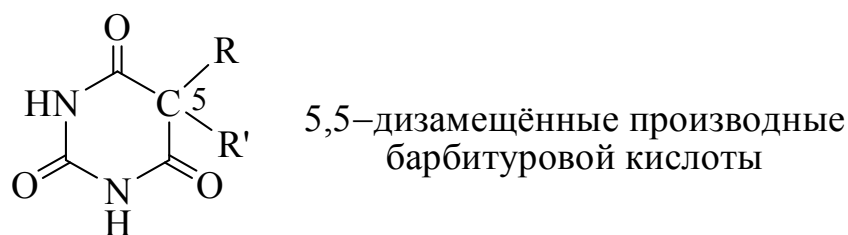
В результате совместного проявления кето–енольной и лактам–лактимной таутомерии барбитуровая кислота может существовать в виде двух таутомерных форм.



Более устойчивой и преобладающей в равновесии является **триоксо-форма**.

Некоторые производные барбитуровой кислоты применяют в медицине как снотворные и противосудорожные средства. Эти соединения известны под названием – **барбитураты**.

Общая формула барбитуратов:



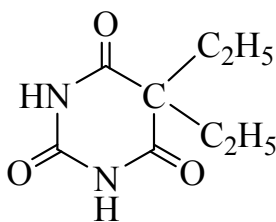
Представители барбитуратов:

Барбитал применяется в медицинской практике как снотворное средство, обладает наркотическим действием, вызывает привыкание – веронализм.

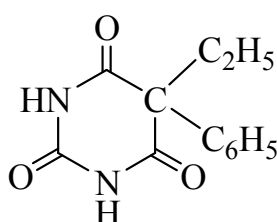
Фенобарбитал применяется как успокаивающее, снотворное и противосудорожное средство.

Бензонал (1-бензолил-5-фенил-5-этилбарбитуровая кислота) практически не обладает снотворным действием, но обладает ярко выраженным противосудорожным действием, применяется в детской практике. Синтезирован впервые в Томске А.П. Кулёвым (в ТПУ), дальнейшие

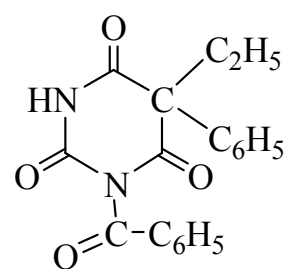
фармакологические исследования проводил А.С. Сарактиков (кафедра фармакологии СибГМУ).



Барбитал, 5,5-диэтил-
барбитуровая кислота,
веронал

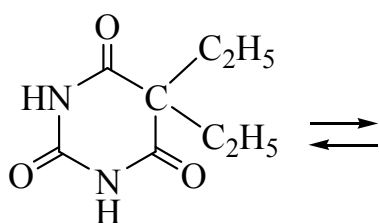


Фенобарбитал, 5-фенил-5-
этилбарбитуровая кислота,
фенобарбитал

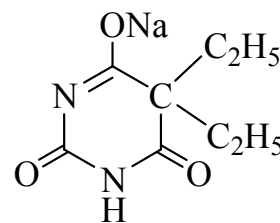
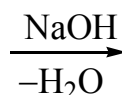
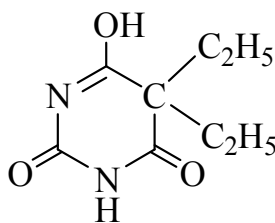


Бензонал

Так как в молекулах барбитуратов атомы водорода метиленовой группы CH_2 замещены на радикалы, то для барбитуратов характерен только один вид таутомерии: **лактам–лактимная таутомерия**. Барбитураты проявляют слабые NH -кислотные свойства и образуют хорошо растворимые в воде соли с одним эквивалентом щёлочи.



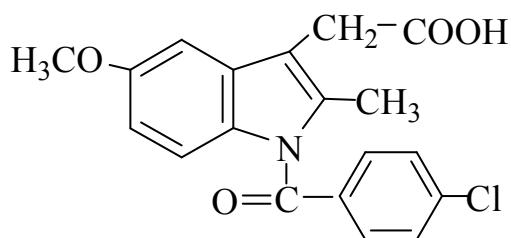
Барбитал



Натриевая соль
барбитала, медиал

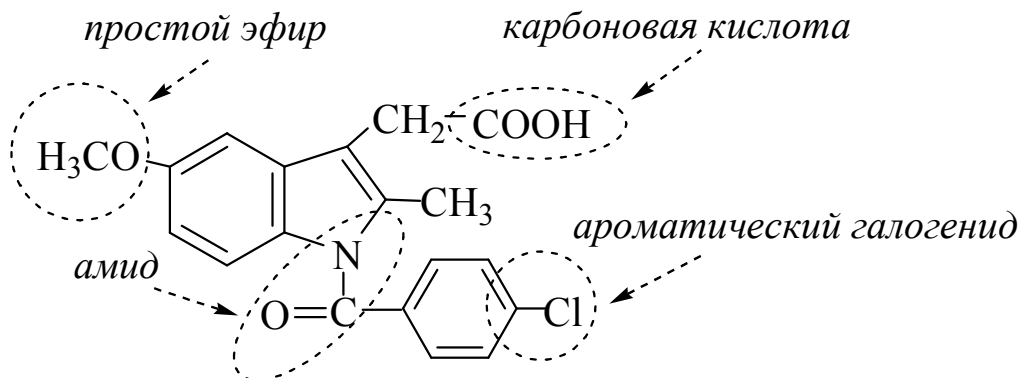
Медиал (барбитал-натрий) хорошо растворяется в воде и применяется как снотворное средство.

ЗАДАНИЕ № 5. ОПРЕДЕЛИТЕ, КАКОЕ СОЕДИНЕНИЕ ИЗОБРАЖЕНО НА РИСУНКЕ, ОХАРАКТЕРИЗУЙТЕ ЕГО МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ. ПРОВЕДИТЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРЕДЛОЖЕННОГО СОЕДИНЕНИЯ, ОПРЕДЕЛИВ КАКИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ ОНО СОДЕРЖИТ, ОПИШИТЕ ИХ. ПОДТВЕРДИТЕ СООТВЕТСТВИЕ ДАННОГО ВЕЩЕСТВА К ОПРЕДЕЛЕННЫМ КЛАССАМ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СООТВЕТСТВУЮЩИМИ ХАРАКТЕРНЫМИ И КАЧЕСТВЕННЫМИ РЕАКЦИЯМИ:



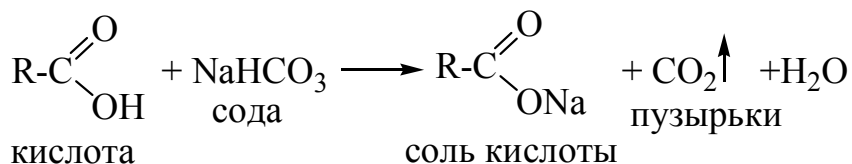
РЕШЕНИЕ:

Индометацин: 2-метил-5-метокси-1-(*n*-хлорбензоил)-индолил-3-уксусная кислота. Индометацин относится к группе нестероидных противовоспалительных средств, применяется при лечении воспалительных заболеваний суставов и позвоночника.

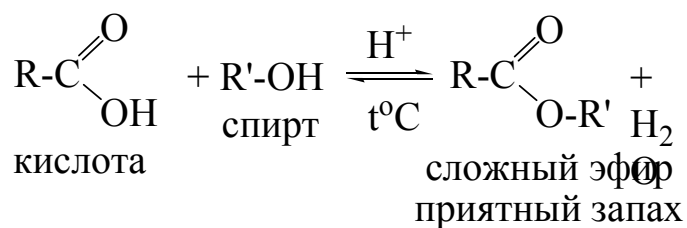


В химической структуре индометацина присутствуют:

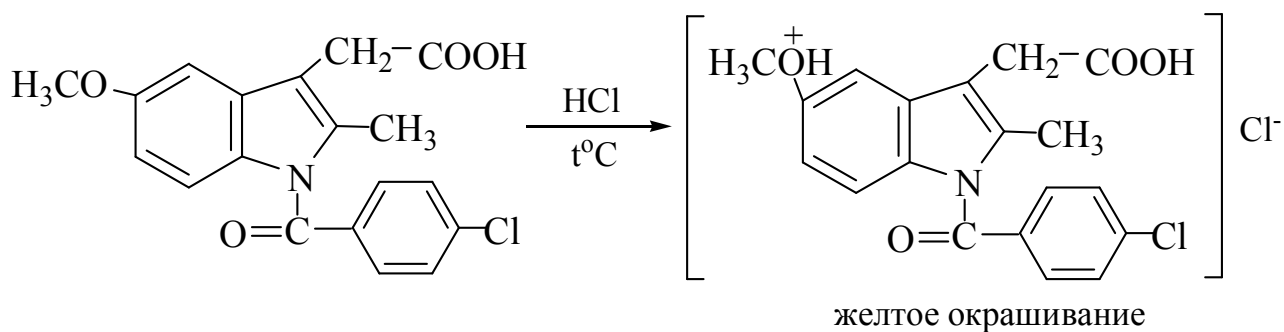
1). Карбоксильная группа $-\text{COOH}$ (класс карбоновые кислоты). Качественной реакцией на $-\text{COOH}$ группу является реакция с карбонатом или гидрокарбонатом натрия – выделяются пузырьки углекислого газа. Карбоновые кислоты как обладающие более сильными кислотными свойствами вытесняют угольную кислоту из ее соли:



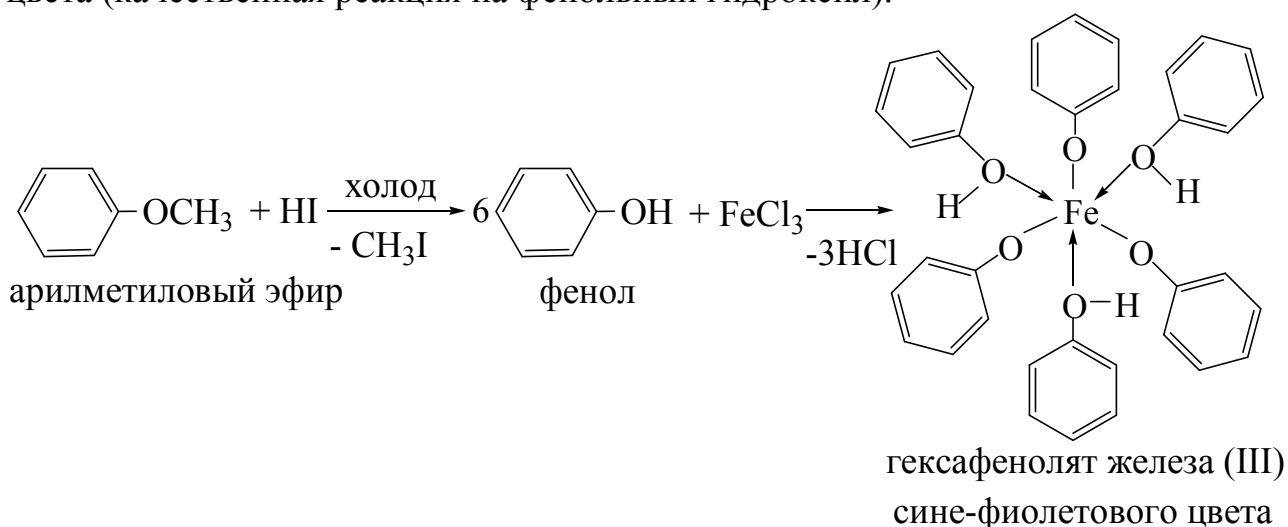
Для карбоксильной группы также можно предложить реакцию этерификации – образования сложных эфиров, которые обладают приятным запахом.



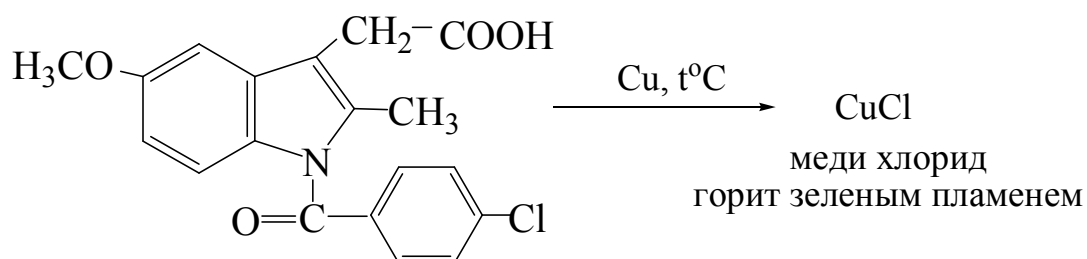
2). Простая эфирная связь (класс простые эфиры), в частности ароматический метиловый эфир – $\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_3$. Для данной функциональной группы можно предложить образование оксониевой соли, приобретающей в результате реакции желтое окрашивание.



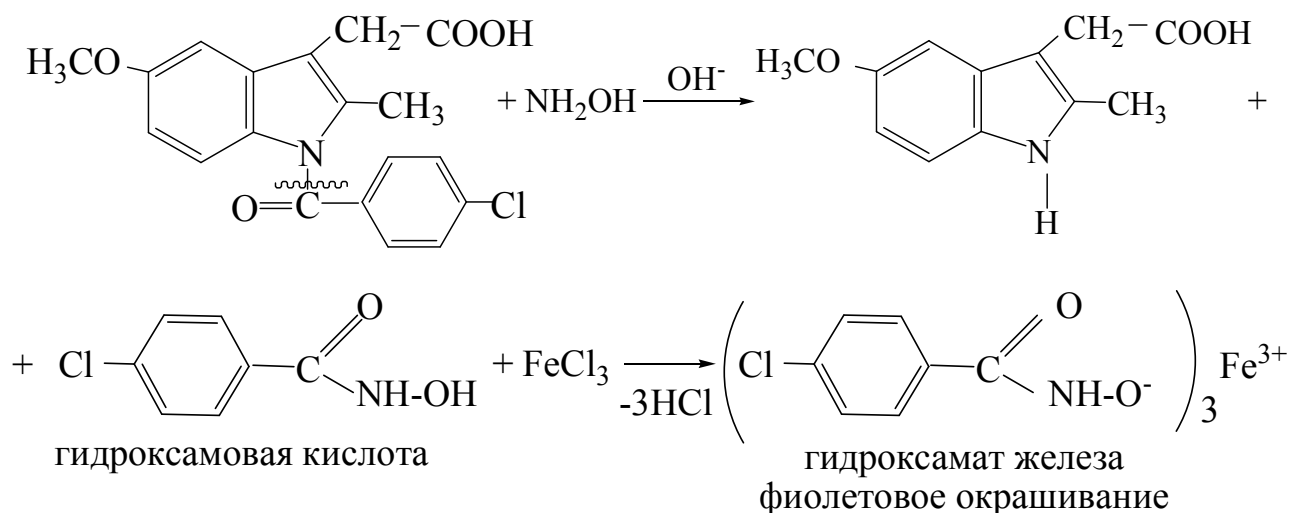
Также для простых эфиров будут характерны реакции ацидолиза. При разложении арилметилового эфира иодоводородной кислотой на холоду образуется метилиодид и фенол. При добавлении к образовавшемуся фенолу свежеприготовленного раствора FeCl_3 , образуется комплекс сине-фиолетового цвета (качественная реакция на фенольный гидроксил).



3). Ковалентно-связанный с атомом углерода хлор (класс ароматические галогениды): Ar-Cl . При внесении в пламя спиртовки медной проволоки, смоченной в растворе индометацина, появляется ярко зелёная окраска пламени, вследствие образования летучего соединения меди с хлором (проба Бельштейна).



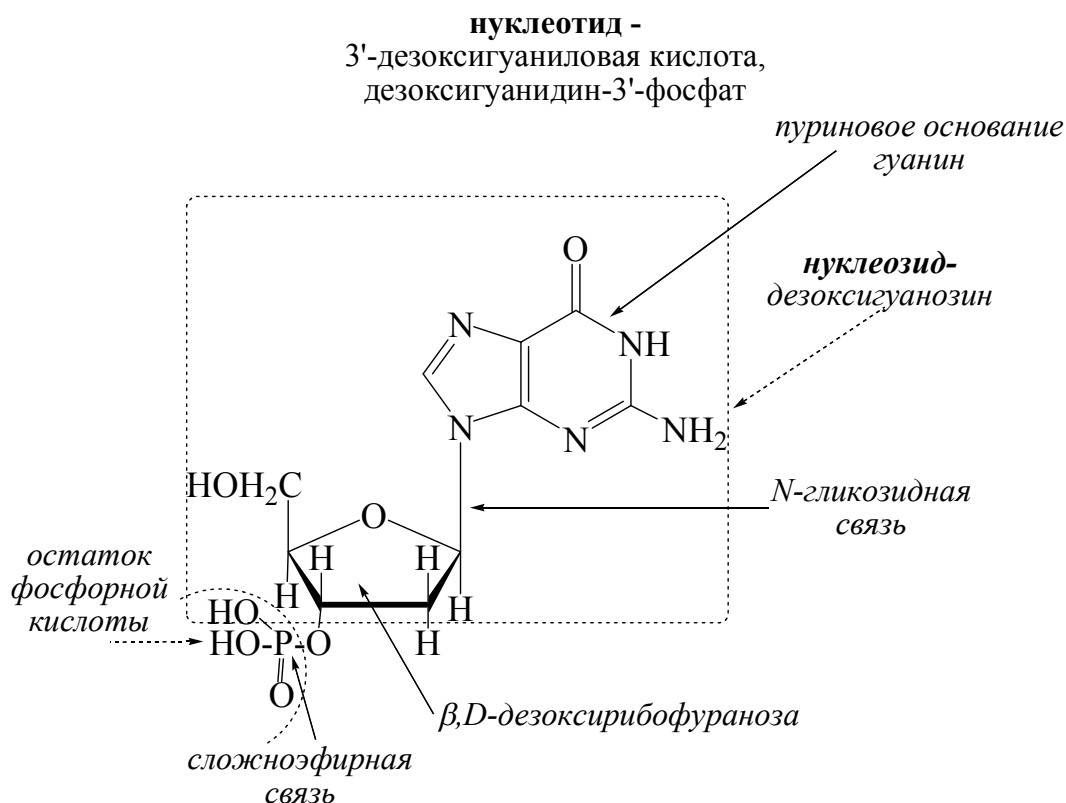
4). Амидная связь (класс амиды): $-\text{CONH(R)}$ качественной реакцией на амидную связь является гидроксамовая проба (в данную реакцию также будут вступать сложные эфиры, ангидриды и галогенангидриды кислот). При взаимодействии амида с гидроксиламином образуется гидроксамовая кислота, дающая яркое фиолетовое окрашивание с FeCl_3 .



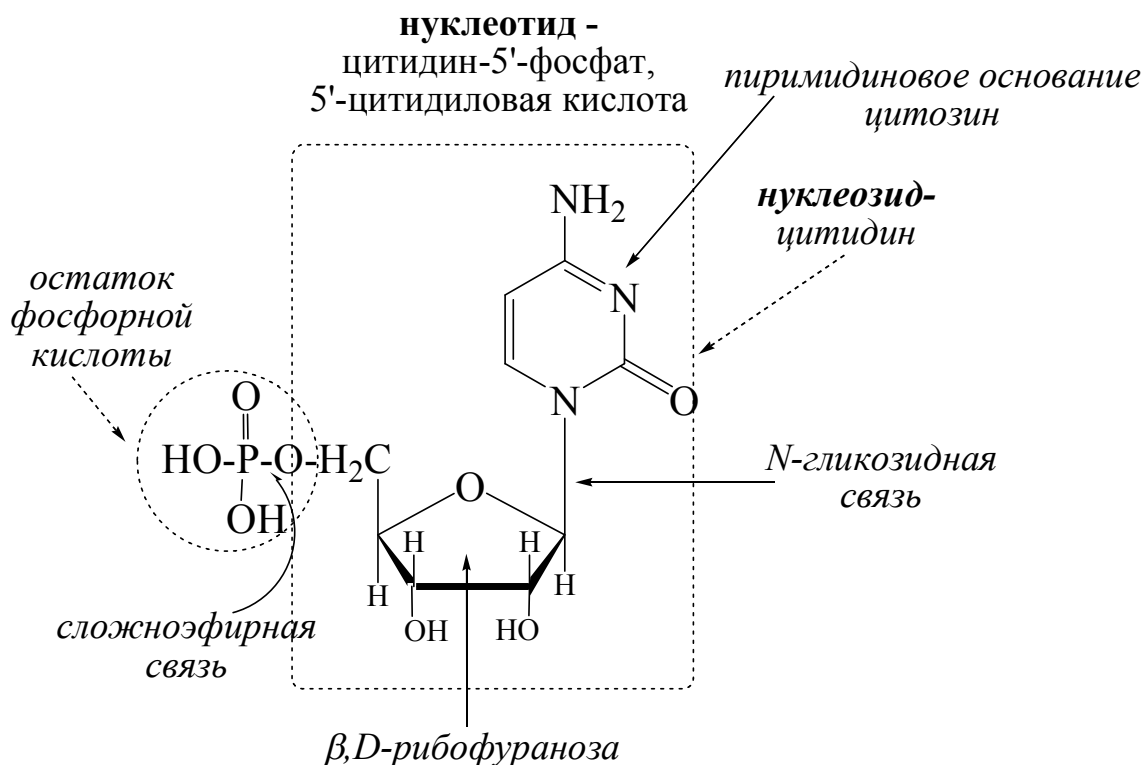
ЗАДАНИЕ № 6. ОХАРАКТЕРИЗУЙТЕ СТРОЕНИЕ НУКЛЕОТИДОВ НА ПРИМЕРАХ 3'-ДЕЗОКСИГУАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ЦИТИДИН-5'-ФОСФАТА, ОХАРАКТЕРИЗУЙТЕ ИХ ОТНОШЕНИЕ К ГИДРОЛИЗУ. ВСЕМ СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ. ИЗ НУКЛЕОТИДА ПОЛУЧИТЕ НУКЛЕОЗИД. ПРИВЕДИТЕ ОБЪЯСНЕНИЯ.

РЕШЕНИЕ:

Нуклеотиды являются сложными эфирами нуклеозидов и фосфорной кислоты – **нуклеозидфосфаты**. Обычно этерифицированы гидроксильные группы рибозы или дезоксирибозы в положениях 3' или 5'.

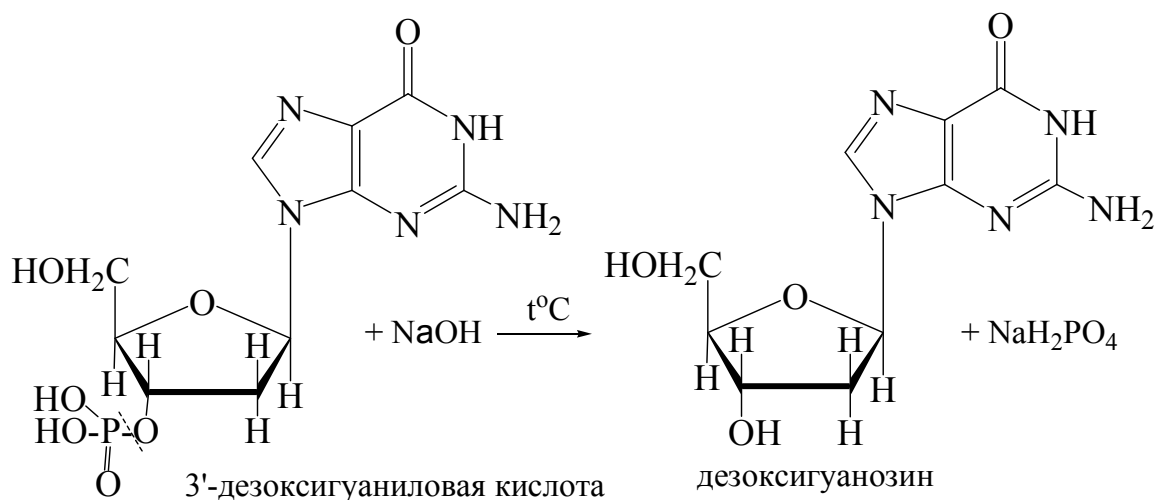


Нуклеотиды являются составными частями нуклеиновых кислот и некоторых ферментов. Многие нуклеотиды обладают физиологической активностью. Они участвуют в биохимических процессах, и особенно важны в роли коферментов, т.е. веществ, тесно связанных с ферментами и необходимых для проявления ферментативной активности.



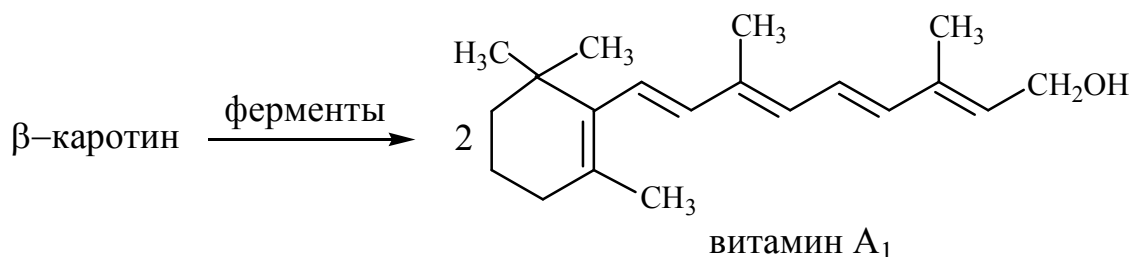
Сложноэфирная связь гидролизруется в кислой и щелочной среде. N-гликозидная связь в нуклеотидах устойчива к гидролизу в слабощелочной среде, но расщепляется в кислой. Пуриновые нуклеозиды гидролизуются легко, пиридиновые гидролизуются труднее.

Чтобы из нуклеотида получить нуклеозид, нужно разорвать сложноэфирную связь, т.е. провести гидролиз **только в щелочной среде**. В кислой среде образующийся нуклеозид сразу же будет гидролизироваться до соответствующего сахара и азотистого основания.

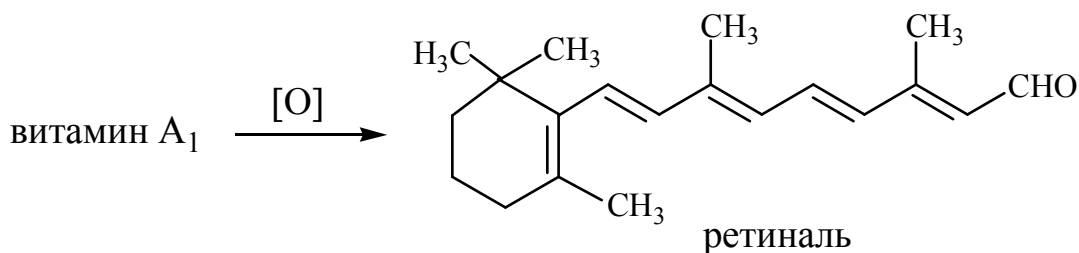


Все изомеры каротина являются предшественниками **ВИТАМИНОВ группы А**, т.е. провитаминами группы А. Каждая из них in vivo дает молекулу витамина А₁.

Молекула β-каротина симметрична и состоит из двух одинаковых частей. Под влиянием ферментов в организме молекулы β – каротина разрываются по связи С₁₅ – С₁₆ с образованием двух молекул **ВИТАМИНА А₁**.



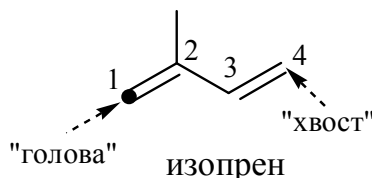
Витамин А₁ – ретинол, содержится только в продуктах животного происхождения (сливочное масло, яичный желток, печень животных и морских рыб). Витамин А считается фактором роста. При его недостатке в пище наблюдается задержка роста, исхудание, высыхание роговицы глаз (ксерофтальмия), понижается сопротивляемость организма к инфекционным заболеваниям. В организме ретинол окисляется в ретиналь.



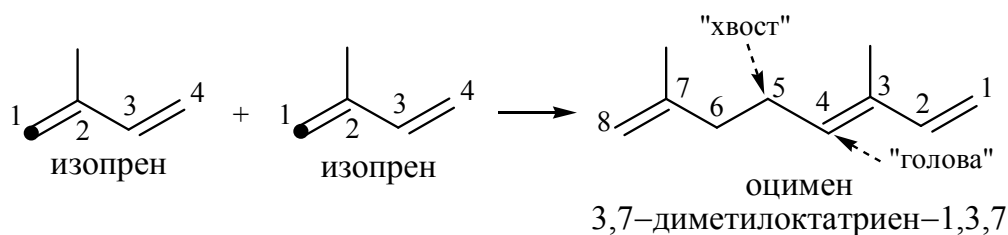
Ретинол и ретиналь участвуют в зрительном цикле, в процессе зрительного цветовосприятия.

Изопреновое правило:

Терпены и терпеноиды построены из изопреновых фрагментов, которые связаны друг с другом по типу присоединения «голова к хвосту» (изопреновое правило, Ружичка, 1921 г.).



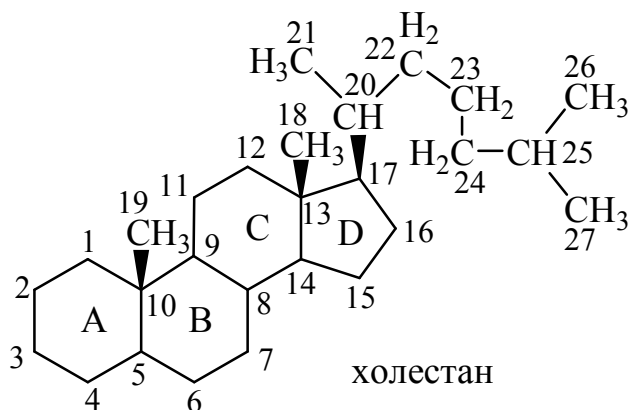
Если в молекуле изопрена обозначим первый атом углерода как «голова», а четвертый как «хвост», то по «изопреновому правилу» два изопреновых фрагмента соединяются следующим образом: первый атом углерода («голова») одного изопренового фрагмента соединяется с четвертым атомом углерода («хвост») второго изопренового фрагмента, например:



ЗАДАНИЕ № 8. ПРИВЕДИТЕ КЛАССИФИКАЦИЮ СТЕРИНОВ. ПОКАЖИТЕ СТРОЕНИЕ ХОЛЕСТЕРИНА, ДАЙТЕ СИСТЕМАТИЧЕСКОЕ НАЗВАНИЕ. КАКОЙ УГЛЕВОДОРОД ЛЕЖИТ В ЕГО ОСНОВЕ, ВЫДЕЛИТЕ В НЁМ СТЕРАНОВЫЙ ФРАГМЕНТ. НАПИШИТЕ РЕАКЦИЮ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХОЛЕСТЕРИНА В ОРГАНИЗМЕ, ВСЕМ СОЕДИНЕНИЯМ ДАЙТЕ НАЗВАНИЯ. ОХАРАКТЕРИЗУЙТЕ МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ХОЛЕСТЕРИНА.

РЕШЕНИЕ:

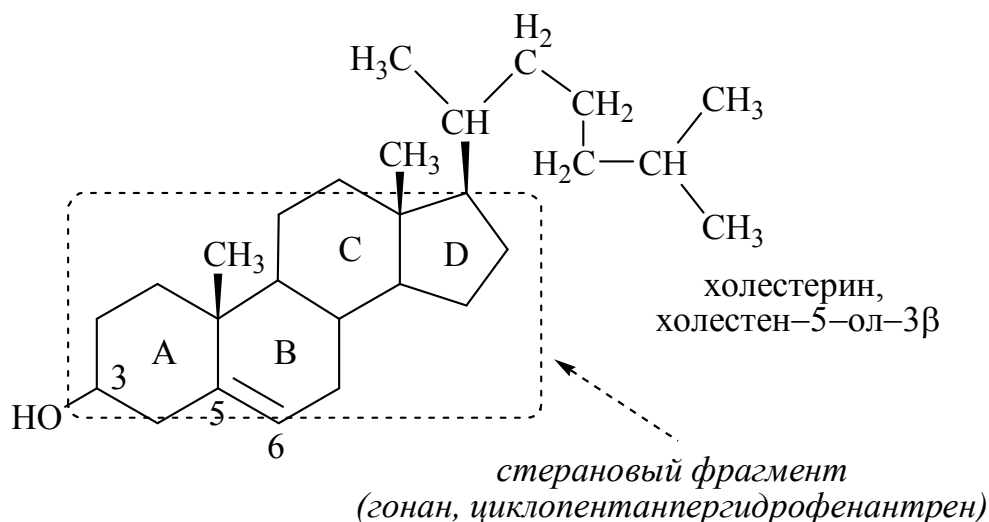
Стерины (стеролы) представляют собой стероидные спирты производные углеводорода холестана. Стерины являются 3-гидроксипроизводными холестана, т.е. гидроксильная группа располагается в положении 3 стеранового ядра и имеют разветвленный алкильный радикал C₈-C₁₀ в положении 17. Различают: животные стерины (зоостерины), растительные стерины (фитостерины), грибные стерины (микостерины).



Зоостерины встречаются в организмах животных и человека. Углеродный скелет зоостеринов содержит 27 атомов углерода. Наиболее важным является **холестерин** (холестерол) или холестен-5-ол-3β.

Холестерин – бесцветное кристаллическое вещество, присутствует практически во всех животных клетках, особенно много в нервной и мозговой ткани, участвует в построении клеточных мембран. Холестерин используется организмом для синтеза желчных кислот и стероидных гормонов. Получают холестерин из спинного мозга животных и из ланолина (жироподобного

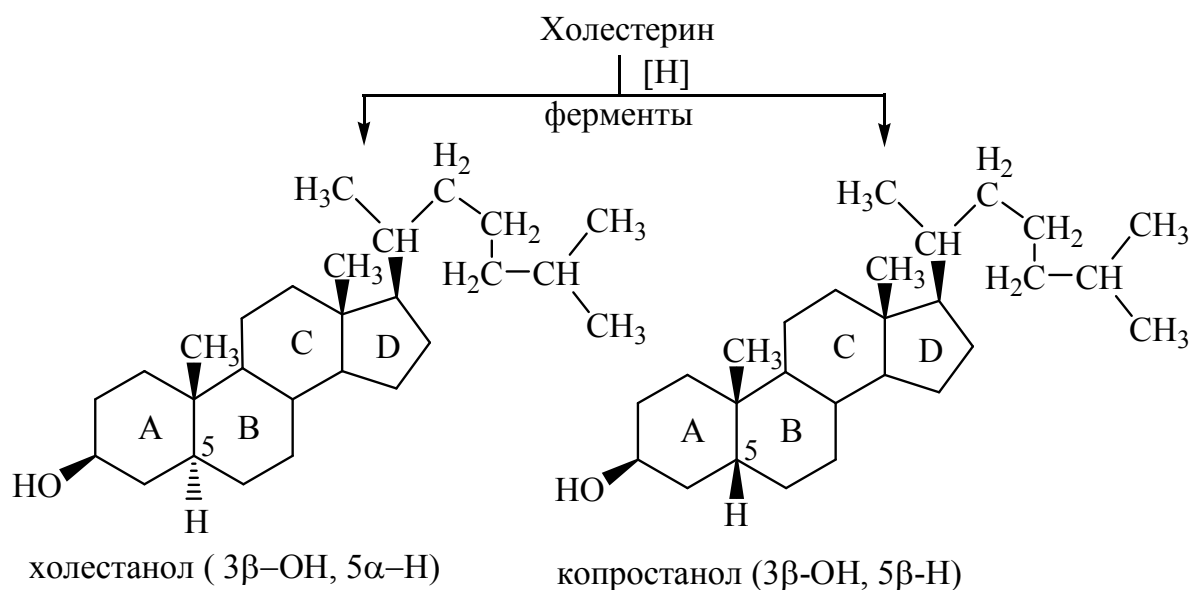
вещества, смываемого с овечьей шерсти), используют для синтеза стероидных гормонов и витамина D₃ (антирахитического).



Основное количество холестерина (80 %) синтезируется в организме из ацетилкофермента А, остальное (20 %) поступает в организм с пищей. Излишки холестерина выводятся из организма в основном через пищеварительный тракт, и небольшое количество – салными железами. При нарушении обмена веществ в организме человека холестерин откладывается на стенках сосудов в виде бляшек, стенки сосудов суживаются, что является одной из причин возникновения атеросклероза. Кроме того, холестерин может накапливаться в виде желчных камней.

Холестерин является вторичным спиртом и непредельным соединением, поэтому вступает в реакции, характерные для спиртов и непредельных соединений. В организме под действием ферментов холестерин может восстанавливаться с образованием двух изомерных спиртов: холянола и копролянола.

Ферментативное восстановление холестерина в организме

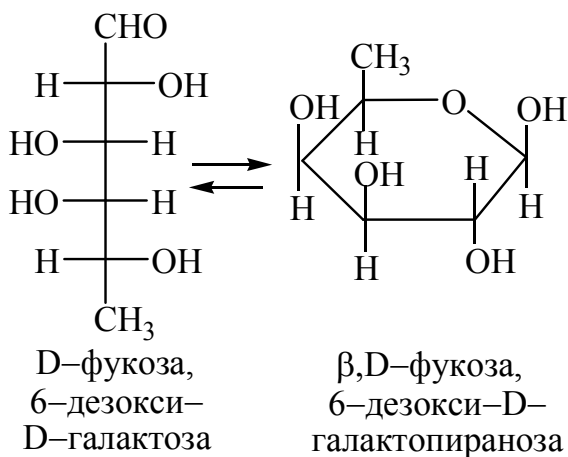
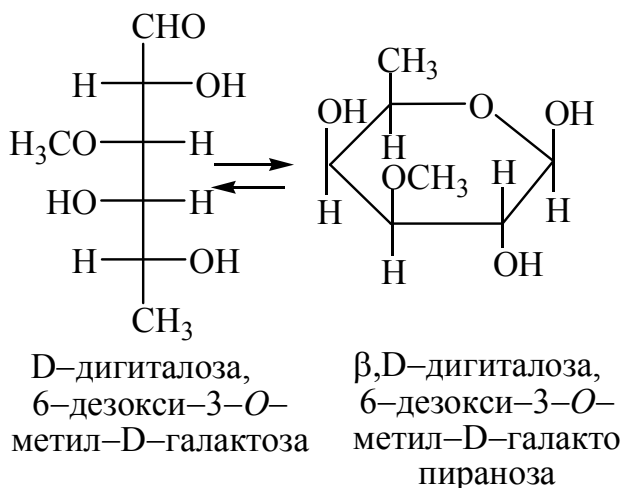
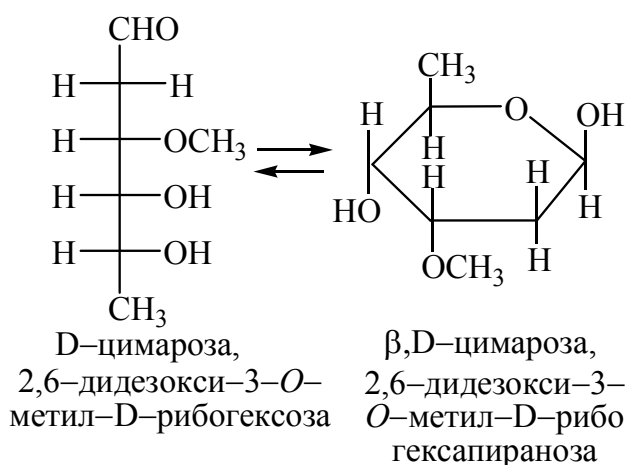
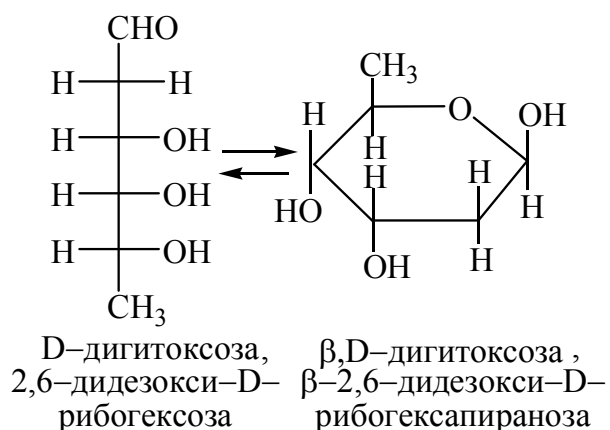


ЗАДАНИЕ № 9. НАПИШИТЕ СТРУКТУРНЫЕ ФОРМУЛЫ МОНОСАХАРИДОВ (ОТКРЫТЫЕ И ЦИКЛИЧЕСКИЕ), УЧАСТВУЮЩИХ В ПОСТРОЕНИИ СЕРДЕЧНЫХ ГЛИКОЗИДОВ. ДЛЯ МОНОСАХАРИДОВ ПРИВЕДИТЕ СИСТЕМАТИЧЕСКИЕ НАЗВАНИЯ. НАПИШИТЕ СТРОЕНИЕ ГЛИКОЗИДА, ОБРАЗОВАННОГО ДИГИТОКСИГЕНИНОМ И β ,D-ГЛЮКОПИРАНОЗОЙ. УКАЖИТЕ МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ СЕРДЕЧНЫХ ГЛИКОЗИДОВ.

РЕШЕНИЕ:

Сердечные гликозиды – это стероиды растительного происхождения – содержатся в некоторых растениях, таких, как различные виды наперстянки, майский ландыш, строфант, олеандр, горицвет весенний. В больших дозах это чрезвычайно ядовитые растения, а в малых дозах они оказывают кардиотоническое действие (стимулируют деятельность сердечной мышцы).

В состав **углеводного компонента** гликозидов входят широко распространенные в растительном мире D-глюкоза, D-фруктоза, D-ксилоза, D-рамноза, а также встречающиеся только в сердечных гликозидах специфические метилпентозы: D-дигитоксоза, D-цимароза, D-дигиталоза, D-фукоза.



По химической структуре сердечные гликозиды представляют собой *O*-гликозиды, в молекулах которых агликон (генин) имеет стероидную структуру, а углеводный фрагмент представлен остатками моно-, ди-, три- или тетрасахарида.

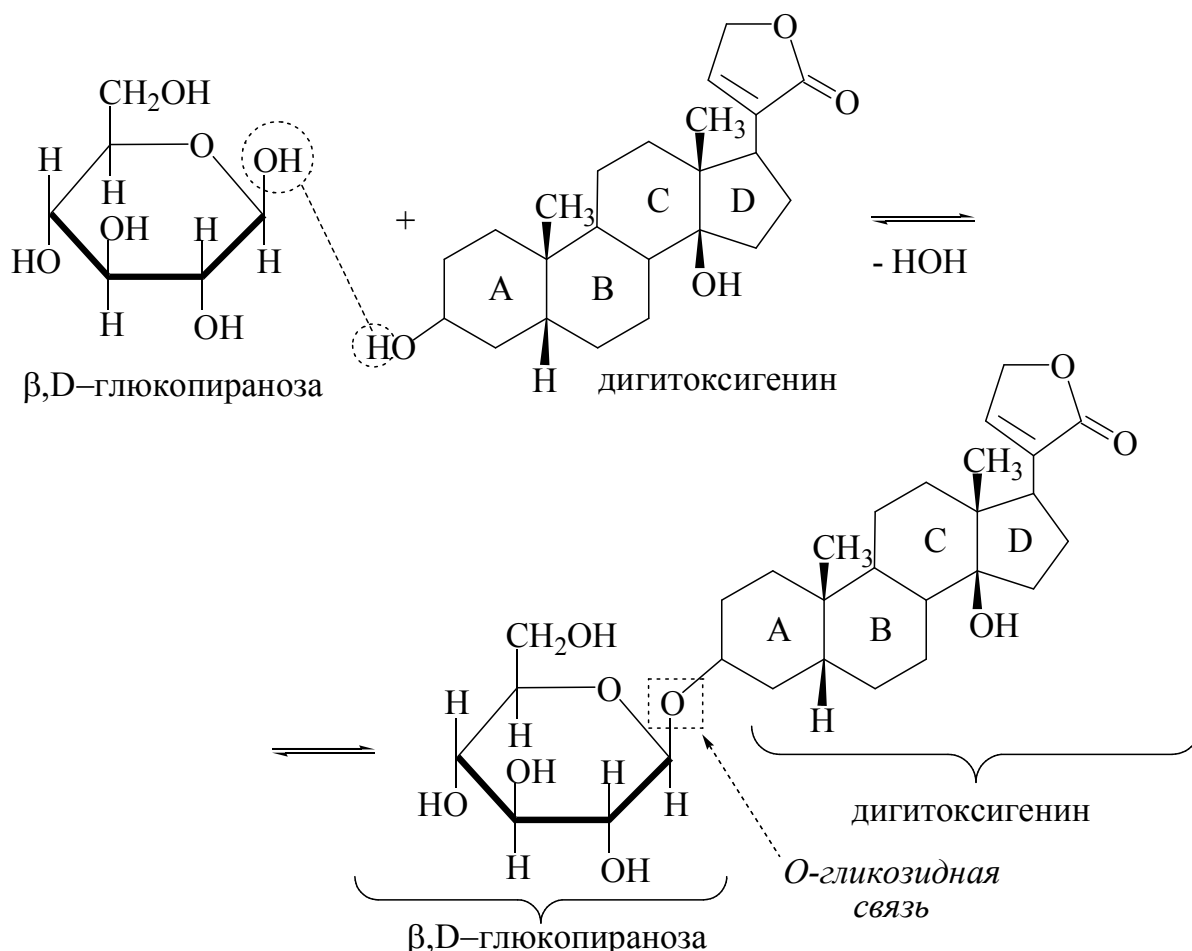
Связь между углеводом и агликоном является β -гликозидной и осуществляется за счет гидроксильной группы у С-3 цикlopentanопергидрофенантренового ядра. Кроме того, агликоны (генины) содержат у С-14 гидроксильную, у С-13 метильную группы, а у С-17 – ненасыщенное лактонное кольцо.

По характеру лактонного кольца агликоны сердечных гликозидов делят на две группы: **карденолиды**, содержащие у С-17 пятичленное ненасыщенное лактонное кольцо и **буфадиенолиды**, имеющие у С-17 шестичленное ненасыщенное лактонное кольцо (найлены в растениях семейств лютиковых и лилейных).

Важнейшими карденолидами являются **дигитоксигенин** и **строфантин** (ангулярная группа у С-19 окислена до альдегидной).

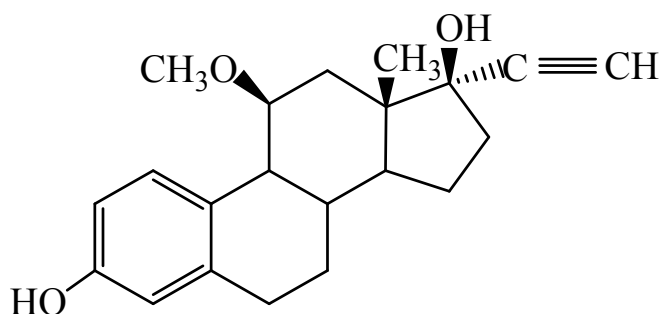
Дигитоксигенин – агликон (генин) гликозида наперстянки дигитоксина, строфантин – агликон строфантина – гликозида строфанта.

Сердечный гликозид, образованный дигитоксигенином и β ,D-глюкопиранозой:



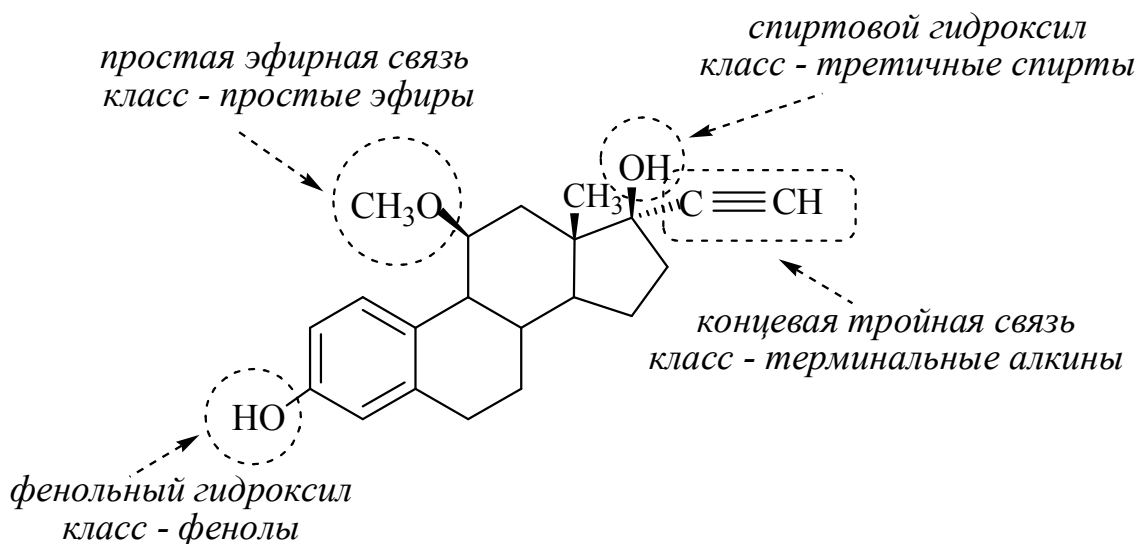
Сердечные гликозиды обладают выраженным кардиотоническим действием и широко используются при лечении сердечно-сосудистых заболеваний в виде настоек, экстрактов и т.д., в больших дозах являются сердечными ядами. Сердечные гликозиды действуют непосредственно на сердечную мышцу, увеличивая силу ее сокращения, они также оказывают сосудосуживающее действие. Многие сердечные гликозиды обладают цитотоксическим действием и используются в качестве противоопухолевых средств.

ЗАДАНИЕ № 10. ОПРЕДЕЛИТЕ, КАКОЕ СОЕДИНЕНИЕ ИЗОБРАЖЕНО НА РИСУНКЕ, ОХАРАКТЕРИЗУЙТЕ ЕГО МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ. ПРОВЕДИТЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРЕДЛОЖЕННОГО СОЕДИНЕНИЯ, ОПРЕДЕЛИВ КАКИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ ОНО СОДЕРЖИТ, ОПИШИТЕ ИХ. ПОДТВЕРДИТЕ СООТВЕТСТВИЕ ДАННОГО ВЕЩЕСТВА К ОПРЕДЕЛЕННЫМ КЛАССАМ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СООТВЕТСТВУЮЩИМИ ХАРАКТЕРНЫМИ И КАЧЕСТВЕННЫМИ РЕАКЦИЯМИ:



РЕШЕНИЕ:

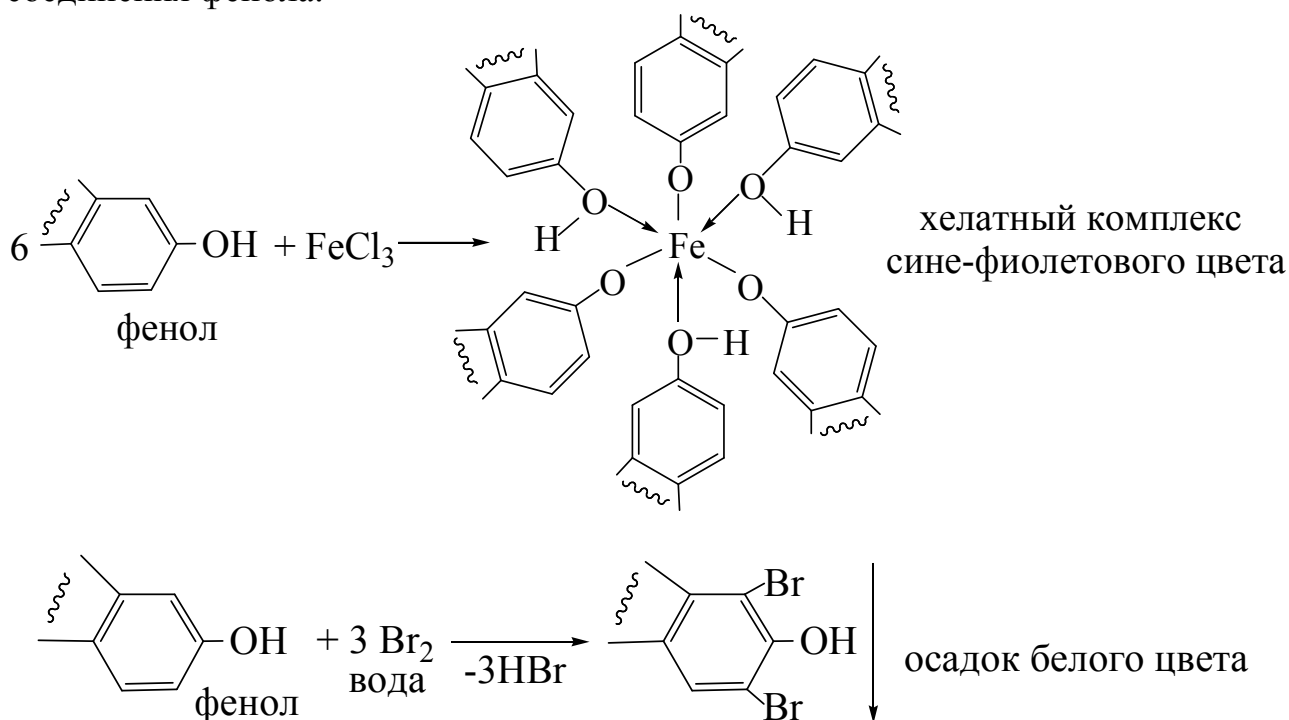
Приведена структурная формула одного из самых активных эстрогенов **моксэстрола**.



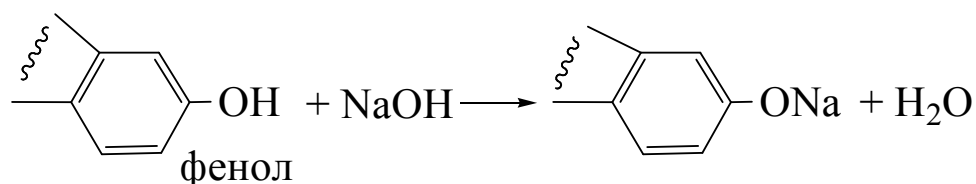
Эстрогенные гормоны управляют женской репродуктивной функцией, контролируют менструальный цикл. Применяются в медицине для лечения заболеваний, связанных с недостаточной функцией половых желез, бесплодием, при слабой родовой деятельности, для лечения некоторых онкологических заболеваний (например, рака предстательной железы), при лечении язвенной болезни.

В химической структуре моксэстрола **присутствуют**:

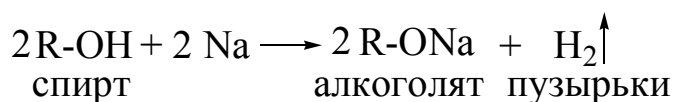
1). Фенольный гидроксил $\text{Ar}-\text{OH}$ (класс фенолы). Качественными реакциями на фенолы являются: реакция с FeCl_3 на фенольный гидроксил – образование комплекса сине-фиолетового цвета и реакция с бромной водой на ароматическое кольцо (электронодонорное, активирующее влияние OH -группы на бензольное кольцо, в результате активируются все три положения: два *орто*- и *пара*-) – образование белого осадка трибромпроизводного соединения фенола.



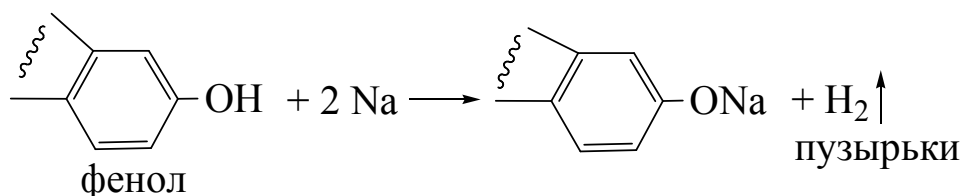
Отличить фенольный гидроксил от спиртового также можно по кислотным свойствам, фенолы как более сильные кислоты способны растворяться в щелочах, а спирты нет:



2). Спиртовый гидроксил $\text{Alif}-\text{OH}$ (класс спирты), в частности третичный спирт. Все спирты обладают слабыми кислотными свойствами и могут реагировать с активными металлами, при этом выделяются пузырьки водорода:

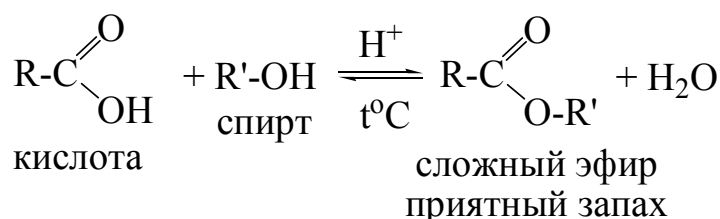


Но в данном соединении данная реакция не будет являться специфичной, поскольку есть более сильная органическая кислота – фенол, который также будет реагировать с металлическим натрием.



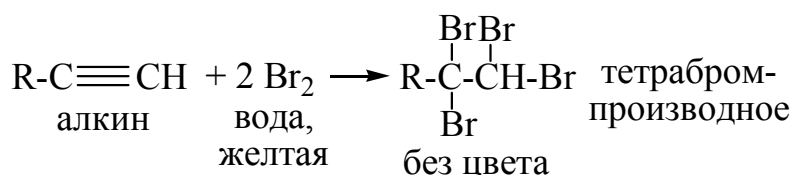
В отличие от первичных и вторичных спиртов, третичные окисляются в очень жестких условиях, деструктивно (с разрывом углеродного скелета), поэтому, не представляется возможным их идентифицировать по продуктам окисления (как оксо-соединения: альдегиды и кетоны).

Поэтому остается только предложить реакцию этерификации – образования сложных эфиров, которые обладают приятным запахом. Фенолы в отличие от спиртов не образуют сложных эфиров с карбоновыми кислотами, т.к. они не способны вступать в реакции нуклеофильного замещения.



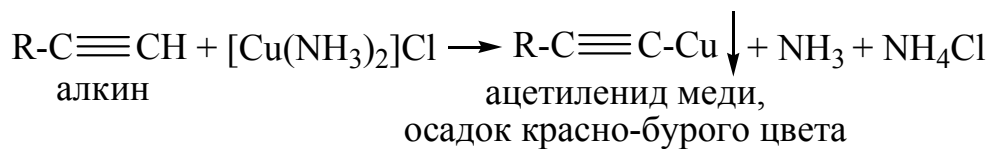
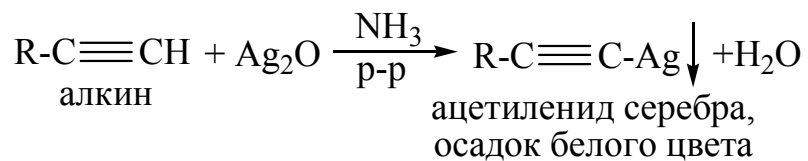
3). Простая эфирная связь (класс простые эфиры), в частности ароматический метиловый эфир – Ar-O-CH_3 . Анализ подобной функциональной группы проведен в данной контрольной работе ранее в индометацине (смотри задание № 5, стр. 117).

4). Концевая тройная связь (класс терминальные алкины) $R-C\equiv CH$. Как непредельные соединения все алкины способны обесцвечивать бромную воду:



Все терминальные алкины (имеющие концевую тройную связь) обладают СН-кислотностью и как, следствие, способны образовывать ацетилениды

металлов, некоторые из которых представляют собой осадки, окрашенные в различные цвета, например:



ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Выберите один или несколько правильных ответов.

1. ОКРАШЕННЫЕ РАСТВОРЫ ОБРАЗУЮТСЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА (III) С СОЕДИНЕНИЯМИ

- 1) салициловая кислота
- 2) ацетилсалициловая кислота
- 3) *мета* – крезол
- 4) *орто* – метилбензойная кислота
- 5) флороглюцин
- 6) фенилметанол

2. ЦИКЛОГЕКСАН ВСТУПАЕТ В РЕАКЦИЮ

- 1) $\text{Br}_2, h\nu$
- 2) HCl
- 3) H_2, Pt, t
- 4) $\text{Br}_2, \text{H}_2\text{O}$

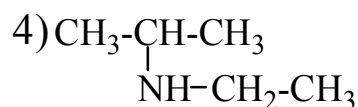
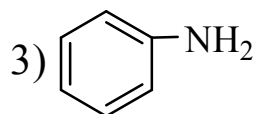
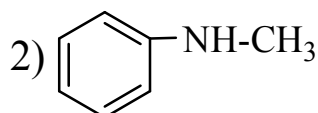
3. ПРОБОЙ НА МЕТИЛПРОПИЛКЕТОН ЯВЛЯЕТСЯ

- 1) аммиачный раствор оксида серебра
- 2) реактив Вагнера
- 3) бромная вода
- 4) иод + NaOH

4. ПРИ НАГРЕВАНИИ ИЗОПЕНТИЛОВОГО СПИРТА В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ($t = 170^\circ \text{C}$) ОБРАЗУЕТСЯ

- 1) пентен-2;
- 2) 3-метилбутен-1
- 3) диизопентиловый эфир
- 4) *трет*пентиловый спирт

5. БОЛЕЕ СЛАБЫМИ ОСНОВНЫМИ СВОЙСТВАМИ ОБЛАДАЕТ АМИН



6. π - СВЯЗЬЮ НАЗЫВАЕТСЯ КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ

- 1) образованная при осевом перекрывании любых атомных орбиталей связываемых атомов
- 2) образованная при боковом перекрывании атомных р-орбиталей связываемых атомов
- 3) образованная при перекрывании р-атомных орбиталей вдоль межъядерной оси

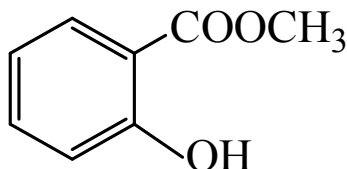
7. НАЛИЧИЕ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ В МОЛЕКУЛЕ КРОТОНОВОЙ КИСЛОТЫ МОЖНО ДОКАЗАТЬ ПРИ ПОМОЩИ РЕАГЕНТА

- 1) свежеприготовленного гидроксида меди (II)
- 2) аммиачного раствора оксида серебра
- 3) раствора хлорида железа (III)
- 4) бромной воды

8. УСТАНОВИТЕ ПРАВИЛЬНУЮ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ УБЫВАНИЯ АКТИВНОСТИ СОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИЯХ S_E

- 1) бензонитрил;
- 2) этоксибензол
- 3) нитробензол
- 4) этилбензол

9. ВЕЩЕСТВО ОТНОСИТСЯ К КЛАССАМ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ



- 1) кислота и фенол
- 2) кислота и сложный эфир
- 3) сложный эфир и фенол
- 4) фенол и простой эфир

10. ПРИ КИПЯЧЕНИИ ТРЕТБУТИЛЭТИЛОВОГО ЭФИРА С ИОДИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТОЙ ОБРАЗУЮТСЯ

- 1) третбутиловый спирт и этилиодид
- 2) этилиодид и третбутилиодид
- 3) этанол и третбутилиодид
- 4) этанол и 2-метилпропанол-2

11. ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ТИРОЗИНА В БЕЛКАХ ИСПОЛЬЗУЮТ РЕАКЦИЮ

- 1) биуретовую
- 2) цистеиновую
- 3) нингидриновую
- 4) ксантопротеиновую

12. ФЕНОЛ МОЖНО ПОЛУЧИТЬ

- 1) реакцией $C_6H_5SO_3H$ с $NaOH$ (водный раствор)
- 2) реакцией $C_6H_5SO_3Na$ с $NaOH$ (твёрдый)
- 3) реакцией C_6H_5COOH с $NaOH$ (твёрдый)
- 4) окислением кумола O_2

13. АКТИВНЕЕ ВЫТЕСНЯЕТ CO_2 ИЗ ГИДРОКАРБОНАТА НАТРИЯ

- 1) щавелевая кислота
- 2) уксусная кислота
- 3) муравьиная кислота
- 4) бензойная кислота

14. РЕАКЦИЕЙ, ДОКАЗЫВАЮЩЕЙ, ЧТО МАЛЬТОЗА ОТНОСИТСЯ К АЛЬДОЗАМ ЯВЛЯЕТСЯ

- 1) $Cu(OH)_2$ (t комнатная)
- 2) $FeCl_3$
- 3) $Cu(OH)_2$ (при нагревании)
- 4) Br_2 (вода)

15. ОСТАТКИ D-ГЛЮКОПИРАНОЗ В МОЛЕУЛЕ АМИЛОЗЫ СОЕДИНЕНЫ СВЯЗЬЮ

- 1) α -1,6-гликозидной
- 2) β -1,4-гликозидной
- 3) α -1,4-гликозидной
- 4) β -1,3-гликозидной

16. ПУРИН ПРЕДСТАВЛЯЕТ СОБОЙ КОНДЕНСИРОВАННУЮ СИСТЕМУ ИЗ

- 1) бензольного и пиррольного колец
- 2) бензольного и пиридинового колец
- 3) бензольного и имидазольного колец
- 4) имидазольного и пиримидинового колец

17. ЛИМОНЕН ЯВЛЯЕТСЯ ПРЕДСТАВИТЕЛЕМ

- 1) каротиноидов
- 2) стероидов
- 3) бициклических терпенов
- 4) моноциклических терпенов

18. ЖИДКУЮ КОНСИСТЕНЦИЮ ИМЕЮТ ЖИРЫ

- 1) 1- арахидоноил-2,3-диолеилглицерин
- 2) 3-линоленоил-1,2-дипальмитоилглицерин
- 3) 1,3-дилинолеил-2-стеароилглицерин
- 4) 3-линоленоил-2-пальмитоил-1-стеароилглицерин

19. РЕАКЦИЯ МЕТИЛИРОВАНИЯ ФРУКТОЗЫ В ПРИСУТСТВИИ ВЛАЖНОГО ОКСИДА СЕРЕБРА ПО МЕХАНИЗМУ ЯВЛЯЕТСЯ

- 1) нуклеофильным замещением
- 2) окислением
- 3) нуклеофильным присоединением
- 4) элиминированием

20. β ,D-ДЕЗОКСИРИБОФУРАНОЗА ВХОДИТ В СОСТАВ

- 1) липидов
- 2) гепарина
- 3) ДНК
- 4) РНК

21. ГЕПАРИН ОТНОСИТСЯ К

- 1) неомыляемым липидам
- 2) гомополисахаридам
- 3) гетерополисахаридам
- 4) фосфолипидам

22. ПРОДУКТАМИ КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА ЛЕЦИТИНА, В СОСТАВ КОТОРОГО ВХОДЯТ АРАХИДОНОВАЯ И ПАЛЬМИТИНОВАЯ КИСЛОТЫ, ЯВЛЯЮТСЯ

- 1) $C_{15}H_{31}COONa$
- 2) холин
- 3) $C_{17}H_{35}COOH$
- 4) глицерин
- 5) коламин
- 6) $C_{19}H_{31}COOH$

23. В РЯДУ ПРОИЗВОДНЫХ СУЛЬФАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ЛЕКАРСТВЕННЫМИ ПРЕПАРАТАМИ ЯВЛЯЮТСЯ

- 1) этазол
- 2) дибазол
- 3) бисептол
- 4) парацетамол

24. ПРИ ПОЛУЧЕНИИ 2-ГИДРОКСИПРОПАНОНИТРИЛА ИЗ УКСУСНОГО АЛЬДЕГИДА ИСПОЛЬЗУЮТ РЕАГЕНТ

- 1) $\text{NH}_2\text{-NH}_2$
- 2) $\text{NH}_2\text{-OH}$
- 3) HCN , OH
- 4) CH_3OH , H

25. СТРОФАНТИДИН ОТНОСИТСЯ К ГРУППЕ СТЕРОИДОВ

- 1) мужские половые гормоны
- 2) кортикостероиды
- 3) агликоны сердечных гликозидов
- 4) стерины

ОТВЕТЫ К ТЕСТОВЫМ ЗАДАНИЯМ

| ВОПРОС | ОТВЕТ |
|--------|-------------|
| 1 | 1), 3), 5) |
| 2 | 1) |
| 3 | 4) |
| 4 | 2) |
| 5 | 3) |
| 6 | 2) |
| 7 | 4) |
| 8 | 2)>4)>1)>3) |
| 9 | 3) |
| 10 | 2) |
| 11 | 4) |
| 12 | 2), 4) |
| 13 | 1) |
| 14 | 3) |
| 15 | 3) |
| 16 | 4) |
| 17 | 4) |
| 18 | 1), 3) |
| 19 | 1) |
| 20 | 3) |
| 21 | 3) |
| 22 | 2), 4), 6) |
| 23 | 1), 3) |
| 24 | 3) |
| 25 | 3) |

ПРИМЕЧАНИЯ К ОТВЕТАМ НА ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

ОТВЕТ 1. Реакция с хлоридом железа (III) является качественной на фенольный гидроксил, поэтому сине-фиолетовое окрашивание будет образовываться в реакциях FeCl_3 с салициловой кислотой, *мета*-крезолом и флороглюцином.

ОТВЕТ 2. Средние циклы не вступают в реакции присоединения, реагируют только как алканы по свободно-радикальному механизму, поэтому из предложенных реакций протекать будет только фотохимическое бормирование.

ОТВЕТ 3. Качественной реакцией на метилкетоны является иодоформная проба (иод + NaOH).

ОТВЕТ 4. При температуре $t=170^\circ\text{C}$ в кислой среде идет реакция внутримолекулярной дегидратации спиртов - элиминирование протекает по правилу Зайцева. При дегидратации изопентилового спирта (3-метилбутанола-1) образуется двойная связь между C_1 и C_2 , в результате получается 3-метилбутен-1.

ОТВЕТ 5. В ряду аммониевых оснований наиболее слабыми являются ароматические амины, при этом первичные амины слабее вторичных – в предложенном ряду – это анилин.

ОТВЕТ 6: Негибридные p -электроны атомов углерода в sp^2 - и sp -гибридизациях перекрываются своими боковыми частями над и под плоскостью молекулы, образуя двойные и тройные связи.

ОТВЕТ 7: Обесцвечивание бромной воды – это качественная реакция на непредельные соединения: двойную и тройную связь.

ОТВЕТ 8. Скорость реакции S_E увеличивают активаторы бензольного кольца – это электронодонорные заместители, а уменьшают – дезактиваторы – электроноакцепторные заместители. Таким образом, самая высокая скорость характерна для этоксибензола ($-I, +M$), чуть ниже скорость у этилбензола ($+I$), а бензонитрил ($-I, -M$) и нитробензол ($-I, -M$) уменьшают скорость реакции S_E .

ОТВЕТ 9. Метилсалицилат является сложным эфиrom салициловой кислоты по карбоксильной группе, фенольный гидроксил – свободный.

ОТВЕТ 10. В реакциях ацидолиза при нагревании всегда образуются два алкилиодида и вода.

ОТВЕТ 11. Ксантопротеиновая реакция является специфической реакцией для обнаружения ароматических и гетероциклических α -аминокислот: фенилаланина, тирозина, триптофана, гистидина.

ОТВЕТ 12. Фенолы получают сплавление солей ароматических сульфокислот с твердыми щелочами и окислением кумола.

ОТВЕТ 13. Активнее вытеснять угольную кислоту из ее натриевой соли будет наиболее сильная карбоновая кислота, в предложенном ряду – это щавелевая (этандиовая) кислота.

ОТВЕТ 14. Мальтоза является восстанавливающим дисахаридом, следовательно, может переходить в открытую форму, в которой имеется альдегидная группа, способная восстанавливать медь в реактиве Фелинга (до Cu_2O – осадка кирпично-красного цвета). Реакция протекает при нагревании, поскольку без нагревания будет образовываться комплекс ярко-синего цвета за счет виц-диольного фрагмента многоатомного спирта.

ОТВЕТ 15. Амилоза является водорастворимой неразветвленной частью гомополисахарида крахмала, состоящей из остатков α ,D-глюкопиранозы, связанных между собой только α -1,4-гликозидной связью.

ОТВЕТ 16. Пурин – это имидазо[4,5-d]пиримидин – конденсированная ароматическая система, состоящая из имидазольного и пиримидинового колец.

ОТВЕТ 17. Неомыляемый липид лимонен – ментадиен-1,8 является представителем моноциклических монотерпенов.

ОТВЕТ 18. Жидкими жирами называют масла – это триацилглицерины в молекулах которых преобладают непредельные высшие жирные карбоновые кислоты: олеиновая, линолевая, линоленовая и арахидоновая.

ОТВЕТ 19. Реакция полного алкилирования сахаров является реакцией образования простой эфирной и гликозидной связей – по механизму представляет собой нуклеофильное замещение - S_N .

ОТВЕТ 20. β ,D-Дезоксирибофураноза является углеводной составляющей полинуклеотида – дезоксирибонуклеиновой кислоты – ДНК.

ОТВЕТ 21. Гепарин – это антикоагулянт крови, присутствует во многих тканях и органах, участвует в обмене жиров и холестерина, в химическом отношении является гетерополисахаридом.

ОТВЕТ 22. При кислотном гидролизе сложных эфиров, которым и является лецитин, образуются исходные кислоты и спирты. Из предложенных

соединений – это лишь аминспирт холин, трехатомный спирт глицерин и арахидоновая кислота. Натриевая соль пальмитиновой кислоты (1) при кислотном гидролизе образовываться не может.

ОТВЕТ 23. Этазол (глобуцид) и бисептол (ко-тримоксазол, бактрим) являются сульфаниламидными препаратами; дибазол – это производный бензимидазола, а парацетамол – *пара*-аминофенола.

ОТВЕТ 24. При взаимодействии оксо-соединений с синильной кислотой в щелочной среде образуются гидроксинитрилы на один атом углерода длиннее исходного карбонильного соединения.

ОТВЕТ 25. Строфантиндин – это агликон сердечных гликозидов группы карденолидов, в частности агликон строфантина – гликозида строфанта.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Обязательная:

1. Органическая химия: Учеб. для вузов: В 2 кн. / В.Л. Белобородов, С.Э. Зурабян, А.П. Лузин, Н.А. Тюкавкина; под ред. Н.А. Тюкавкиной. – 4-е изд., стереотип. – М.: Дрофа, 2008. – Кн. 1: Основной курс. – 638 с.
2. Органическая химия: Учеб. для вузов: В 2 кн. / Н.А. Тюкавкина, С.Э. Зурабян, В.Л. Белобородов, А.П. Лузин; под ред. Н.А. Тюкавкиной. – 2-е изд., стереотип. – М.: Дрофа, 2009. – Кн. 2: Специальный курс. – 592 с.

Дополнительная:

1. Химия биологически активных соединений: учебное пособие / И.Л. Филимонова, Г.А. Жолобова, А.С. Галактионова, М.С. Юсубов. – Томск: СибГМУ, 2011. – 162 с.
2. Филимонова, И.Л. Тестируемые задания по органической и биоорганической химии: учебное пособие / И.Л. Филимонова, А.С. Галактионова. – Томск: СибГМУ, 2009. – 138 с.

Учебное издание

Авторы:

кандидат фармацевтических наук, доцент
ЗЫКОВА МАРИЯ ВЛАДИМИРОВНА

кандидат фармацевтических наук, старший преподаватель
ЛАРЬКИНА МАРИЯ СЕРГЕЕВНА

старший преподаватель
ПРИЩЕПОВА ОЛЬГА ФЁДОРОВНА

**СБОРНИК КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ И ЭТАЛОНЫ ИХ РЕШЕНИЯ
ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Отпечатано в авторской редакции