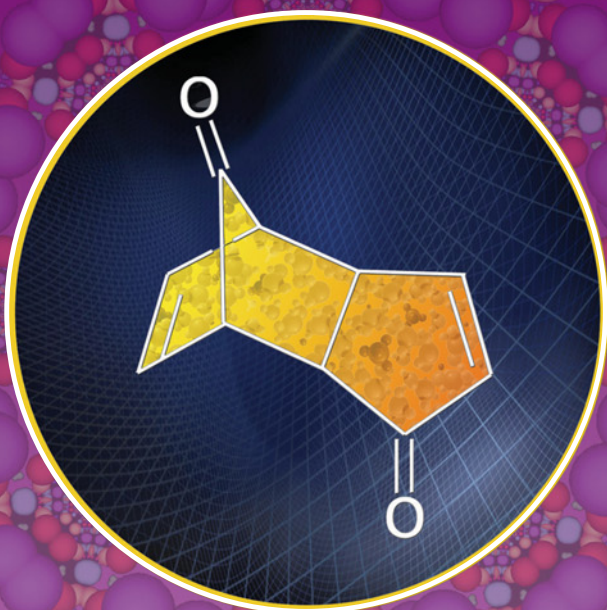


УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЗАДАЧИ ПО ОБЩЕМУ КУРСУ
С РЕШЕНИЯМИ

I



Лаборатория
ЗНАНИЙ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЗАДАЧИ ПО ОБЩЕМУ КУРСУ С РЕШЕНИЯМИ

В ДВУХ ЧАСТЯХ

I

5-е издание

Под редакцией
академика РАН Н. С. Зефирова

Допущено
Учебно-методическим объединением
по классическому университетскому образованию
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по специальности
ВПО 020101.65 «Химия»



Москва
Лаборатория знаний

УДК 547
ББК 24.2я73
О-64

Серия основана в 2009 г.

Авторский коллектив:

М. В. Ливанцов, Г. С. Зайцева, Л. И. Ливанцова, Н. С. Гулюкина,
И. Г. Болесов

Органическая химия. Задачи по общему курсу с решениями :
О-64 учебное пособие : в 2 ч. Ч. I / М. В. Ливанцов, Г. С. Зайцева,
Л. И. Ливанцова [и др.] ; под ред. академика РАН Н. С. Зефи-
рова. — 5-е изд. — М. : Лаборатория знаний, 2024. — 255 с. : ил. —
(Учебник для высшей школы).

ISBN 978-5-00101-376-1 (Ч. I)

ISBN 978-5-00101-375-4

В учебном издании, составленном на основе многолетнего опыта преподавания органической химии на химическом факультете МГУ им. М. В. Ломоносова, приведено около 1200 задач и вопросов по большинству разделов современного вузовского курса органической химии согласно учебной программе. Особое внимание уделено развитию навыков анализа строения органических соединений и практике оценки влияния структурных факторов на реакционную способность соединений, а также привлечению стереохимических представлений при обсуждении механизмов органических реакций. В пособии 17 глав. В первой части приведены условия задач и вопросы.

Для студентов химических вузов, аспирантов и преподавателей.

УДК 547
ББК 24.2я73

Учебное издание

Серия: «Учебник для высшей школы»

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.
ЗАДАЧИ ПО ОБЩЕМУ КУРСУ С РЕШЕНИЯМИ**

Учебное пособие

В двух частях

Часть первая

Ведущий редактор канд. хим. наук *Т. И. Почкаева*. Редактор *Е. И. Тулина*

Художник *Н. А. Новак*. Технический редактор *Е. В. Денюкова*

Компьютерная верстка: *К. А. Мордвицев*

Подписано в печать 08.08.23. Формат 70×100/16.

Усл. печ. л. 20,80. Заказ

Издательство «Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272, e-mail: info@pilotLZ.ru, <http://www.pilotLZ.ru>

ISBN 978-5-00101-376-1 (Ч. I)

ISBN 978-5-00101-375-4

© Лаборатория знаний, 2024

Предисловие

При подготовке студентов и аспирантов в высших учебных заведениях очень важную роль играют лекционные предметные курсы, которые поддерживаются учебниками и учебными пособиями.

По общему курсу органической химии в качестве одного из основных учебников студенты используют 4-томник «Органическая химия», написанный профессорами химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова О. А. Реутовым, А. Л. Курцем и К. П. Бутиным (М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004–2010). За многие годы этот многотомник «оброс» полезными пособиями, написанными преподавателями той же кафедры химического факультета: «Задачи по органической химии с решениями» (авторы А. Л. Курц, М. В. Ливанцов, А. В. Чепраков, Л. И. Ливанцова, Г. С. Зайцева, М. М. Кабачник. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004–2011), «Практикум по органической химии» (коллектив авторов под ред. академика Н. С. Зефирова – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010), М. А. Юровская, А. В. Куркин «Основы органической химии» (М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010) и др.

Приступая к написанию настоящего учебного пособия, авторы основывались на зарубежном опыте издания современных учебников по органической химии. Наиболее авторитетные учебники обязательно содержат не только теоретический материал, но и задачи и упражнения, к большинству из которых приводятся краткие или достаточно развернутые ответы. Изучение предмета по такому учебнику позволяет студенту полноценно усвоить изложенный материал, т. е. глубоко разобраться в механизмах органических реакций, научиться оценивать границы применимости того или иного синтетического метода, правильно выбирать реагенты, планировать многостадийные синтезы и т. п.

По этой причине в учебном процессе широко используется учебное пособие «Задачи по органической химии с решениями» (А. Л. Курц и др. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004–2011). Задачник пользуется заслуженной популярностью у студентов и преподавателей химических специальностей вузов, что подтверждается его повторными переизданиями. Однако этот задачник содержит в основном материал рейтинговых контрольных работ, проводимых на химфаке МГУ.

Предлагаемое читателю пособие охватывает все разделы современного университетского курса органической химии, начиная с номенклатуры органических соединений. Особенно важно, что несколько глав посвящены химии природных соединений, то есть разделам органической химии, которые в последние годы особенно активно включаются в учебные планы, однако материал современного уровня для тренинга по этим темам весьма ограничен.

Задачи сгруппированы по главам, соответствующим основным классам органических соединений, причем многие задачи при необходимости можно легко упростить, усложнить или разделить на несколько. В каждой главе материал методически удачно и психологически верно выстроен по принципу «от простого к сложному», начиная с легких задач «в одно действие» и кончая сложными (комплексными). Такой прием позволяет студенту постепенно «входить» в обширный материал, включающий теоретический материал, а также методы классической и современной синтетической органической химии, в том числе новейшие приемы работы в лаборатории. Для решения большинства задач вполне достаточно знаний, почерпнутых в учебнике, на лекциях и семинарских занятиях. В то же время в пособии есть нестандартные задачи, которые сопровождаются ссылками на оригинальные научные публикации, ознакомившись с которыми студент сможет расширить свой исследовательский кругозор.

Большинство предлагаемых вопросов и задач сформулировано с учетом литературных данных, опубликованных в известных научных химических журналах. Многие рассматриваемые в пособии соединения используются как удобные исходные или промежуточные вещества в синтезах. Свое место в задачнике нашли органические структуры, различающиеся как по сложности скелета, так и по сочетанию функциональных групп и хиральных центров. Особую ценность в этой связи представляют те реакции, которые протекают структурно-, хемо-, стерео- и энантиоселективно и позволяют с высокими выходами получать только те соединения, ради которых предпринимается синтез.

С помощью приведенных задач авторы постарались показать не только пути протекания реакций, но и их механизмы. Где необходимо, большое внимание уделено стереохимии, без которой немислима современная органическая химия и родственные ей дисциплины (биохимия, фармакология, медицинская химия и др.).

Постоянный тренинг в решении задач различной сложности на семинарских занятиях и при самостоятельной подготовке к коллоквиумам, контрольным работам и зачетам помогает студентам активно усваивать текущий материал, а приобретенные навыки успешно использовать при обсуждении особенностей строения и свойств органических соединений, а также механизмов их превращений. Обсуждаемые в пособии проблемы отражают как устоявшиеся базовые положения, так и современные тенденции и достижения в области органической химии. В связи с этим данное пособие должно быть полезно и интересно и будущим синтетикам (особенно в области тонкого органического синтеза), и будущим теоретикам (в области физической органической химии).

Для удобства учебное пособие выходит в двух частях: часть I, где приведены условия задач, и часть II – решения (ответы). Подробные решения позволяют студентам самостоятельно контролировать степень усвоения материала.

Задачи, вошедшие в пособие, активно используются в течение нескольких лет в работе со студентами и аспирантами на химическом факультете МГУ имени М. В. Ломоносова. Авторы надеются, что данное учебное пособие окажется полезным для студентов и аспирантов, специализирующихся в различных областях органической химии, а также для преподавателей, которые легко найдут здесь материал для составления контрольных работ различного уровня сложности. Все конструктивные предложения, замечания и пожелания читателей будут с благодарностью приняты авторами и по возможности учтены при дальнейшем совершенствовании предлагаемого пособия.

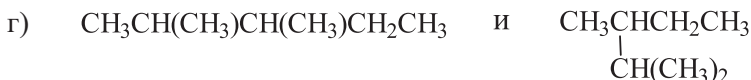
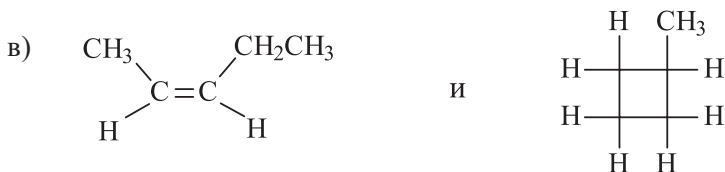
Глава 1

Типы структур. Номенклатура. Сtereoхимия. Хиральность

1.1. Кислота $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, выделенная Шееле в 1780 г. из природных источников, хорошо известна каждому с детства.

- Приведите известные названия этого вещества.
- Укажите тип характерной для него изомерии. Нарисуйте структуры изомеров.

1.2. Опишите отношения в следующих парах соединений (идентичные, структурные изомеры, геометрические изомеры, иные отношения):



1.3. Объясните причину меньшей кислотности этанола ($\text{p}K_a$ 16,0) и фенола ($\text{p}K_a$ 10,0) по сравнению с уксусной кислотой ($\text{p}K_a$ 4,74) (величины $\text{p}K_a$ приведены для водных растворов).

- 1.4. Для бутановой, 2-хлорбутановой и 3-хлорбутановой кислот определены значения pK_a , равные 4,8, 2,85 и 4,05 соответственно. Объясните причину последовательного изменения их кислотности.
- 1.5. Нарисуйте структуры изомеров с брутто-формулой C_4H_8O .
- 1.6. Приведите структурные формулы всех теоретически возможных изомеров состава C_3H_6O . Укажите число: карбонильных соединений, спиртов, ненасыщенных спиртов, простых эфиров, карбоциклов, гетероциклов, геометрических изомеров. Выберите среди них соединения, устойчивые при обычных условиях.
- 1.7. Объясните меньшую реакционную способность ацетамида (**A**) по сравнению с этилацетатом (**B**) в реакции щелочного гидролиза.



A

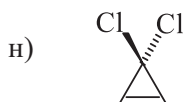
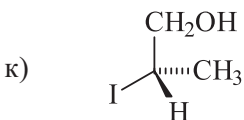
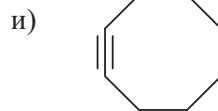
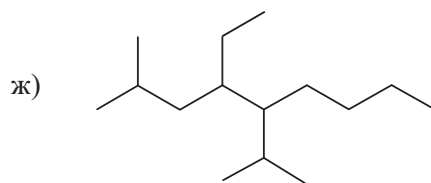
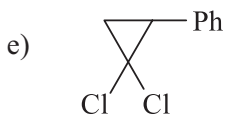
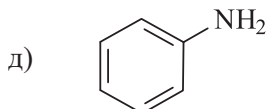
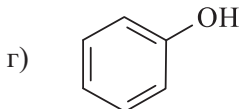
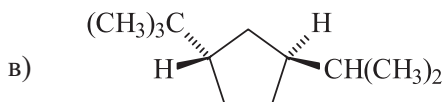
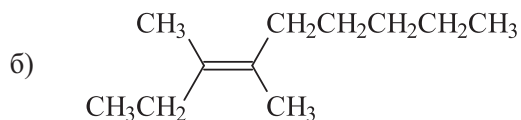
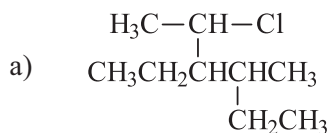


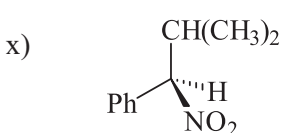
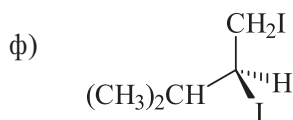
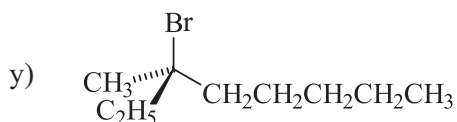
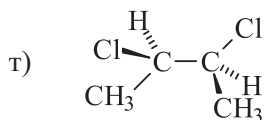
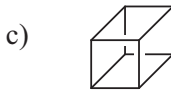
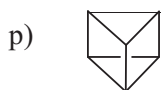
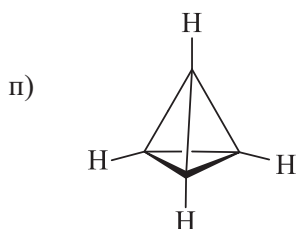
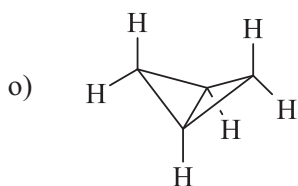
B

- 1.8. Приведите структурные формулы соединений по их названиям (в отсутствие указаний на стереохимию соединения следует привести структуры всех возможных стереоизомеров).
- 3,4,5-Триметил-4-*n*-пропилотан.
 - 2-Метилгептадекан.
 - (2*R*,3*R*)-2,3-Дидейтеробутан.
 - (2*S*,3*R*)-2-Бром-3-метилпентан.
 - (2*R*,4*R*)-2-Фтор-4-хлорпентан.
 - 1,3-Дихлорциклопентан.
 - Адамантан.
 - 1,1,3,3-Тетрабромпропан.
 - Неопентан.
 - трет*-Бутилбромид.
 - Изопропилбромид.
 - n*-Дихлорбензол.
 - (Нитрометил)бензол.
 - 6-(3-Метилбутил)ундекан.
 - (*S*)-2-Бромбутан.
 - (*R*)-3-Метилгексан.
 - (2*R*,3*S*)-2-Иод-3-хлорбутан.
 - (3*S*,5*S*)-3,5-Динитрооктан.
 - 1,2,3-Триметилциклопропан.
 - 3-Хлор-1,1-Диэтилциклопентан.
 - 1,2,3,4,5-Пентаметилциклопентан.
 - втор*-Бутилхлорид.
 - Метиленхлорид.

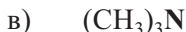
- ш) Бензилиденбромид.
 щ) Перхлорэтан.
 ы) 1,1-Диметил-2-(трихлорметил)циклогексан.
 э) (3*R*,5*R*)-3-Изобутил-3,5-диметил-1-хлорциклопентен-1.
 ю) *транс*-1,3-Дибромпропен-1.

1.9. Назовите соединения по номенклатуре ИЮПАК.



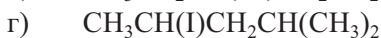


1.10. Нарисуйте пространственную формулу и укажите конфигурацию выделенного атома.

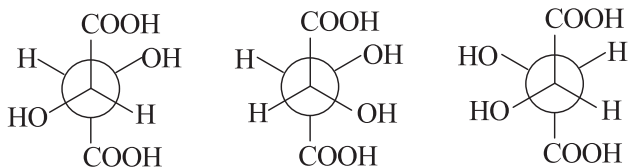


1.11. Приведите структуру алкана $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ с наиболее короткой углеродной цепью.

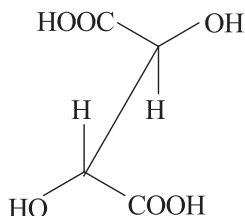
1.12. Какие соединения хиральны? Нарисуйте соответствующие энантиомерные пары.



1.13. Приведены проекции Ньюмена для трех изомеров винной кислоты. Укажите (*R,R*)-, (*S,S*)- и *мезо*-изомеры.

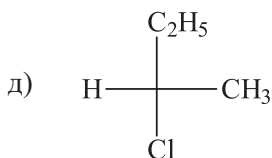
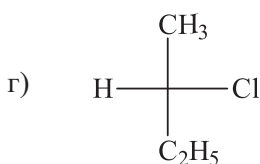
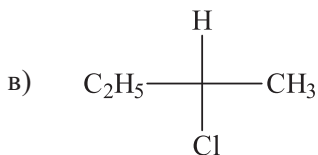
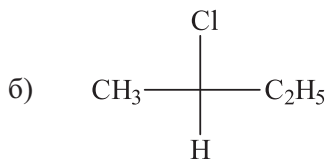
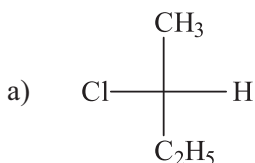


1.14. Назовите изомер винной кислоты. Нарисуйте для него проекционные формулы Ньюмена и Фишера.



1.15. Какие проекционные формулы Фишера (б–д)

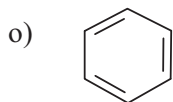
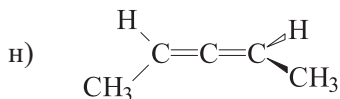
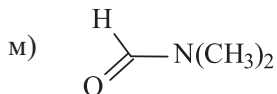
- 1) изображают энантимеры?
- 2) идентичны формуле а?



1.16. Приведены соединения с различным типом связи. Какие атомные орбитали образуют эти связи?

- | | |
|---|-------------------------------|
| а) CH_3CH_2^+ | б) CH_3CH_2^- |
| в) $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ | г) CH_3OH |
| д) $(\text{CH}_3)_3\text{O}^+(\text{BF}_4)^-$ | е) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ |

- ж) $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+(\text{Br}_3)^-$ з) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{NCH}_3$
 и) $\text{CH}_2=\text{CHLi}$ к) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$
 л) HCOOH

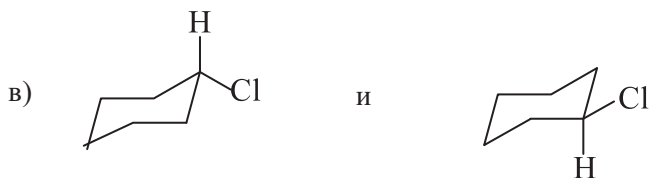
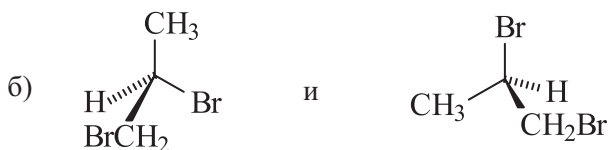
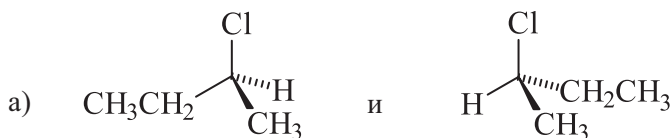


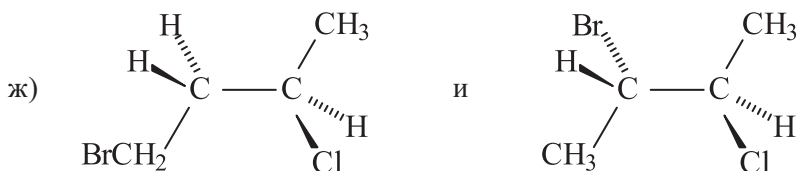
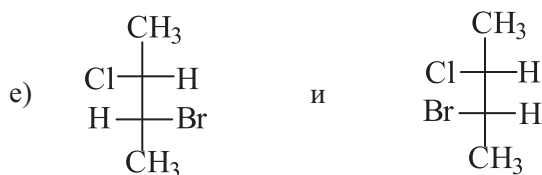
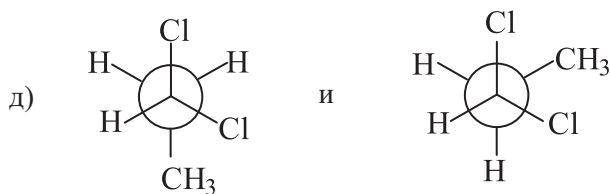
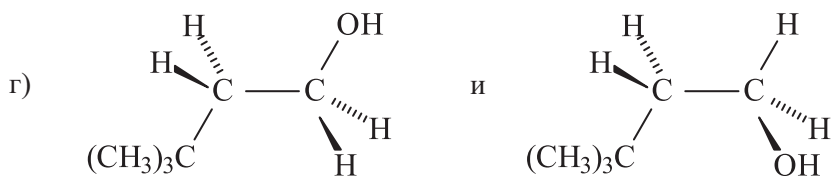
1.17. Приведите структурные формулы всех возможных изомеров состава $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$, содержащих в молекуле четырехчленный карбоцикл.

1.18. Напишите структурные формулы всех возможных изомеров. Назовите все изомеры. Какой тип изомерных отношений связывает их?

- а) $\text{C}_3\text{H}_4\text{D}_2$
 б) $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$
 в) $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$

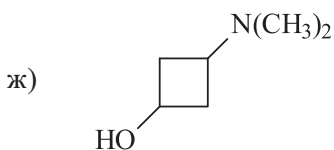
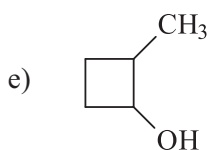
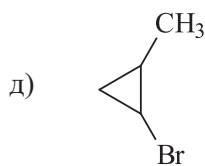
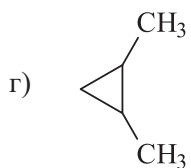
1.19. Какие отношения связывают пары соединений (идентичны, конформеры, структурные изомеры, энантиомеры, диастереомеры)?

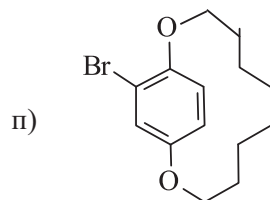
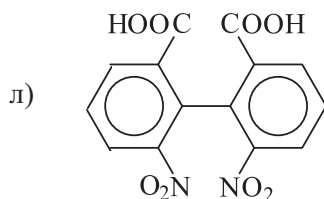
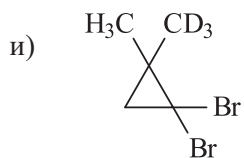
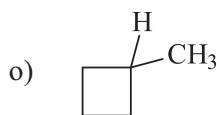
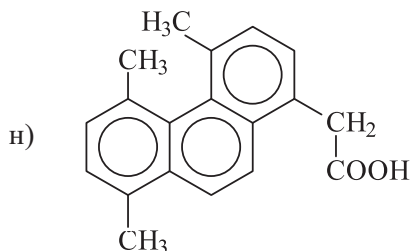
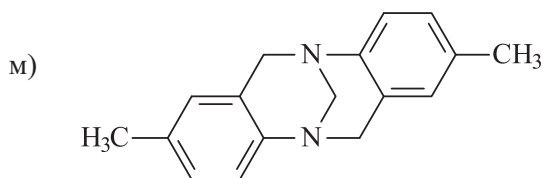
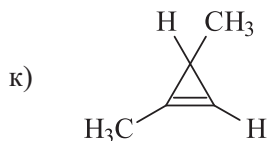
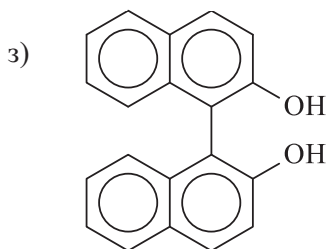




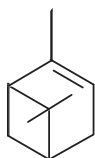
1.20. Сколько стереоизомеров могут иметь перечисленные ниже соединения? Какой тип изомерии встречается здесь? Назовите все соединения.

- а) CH_3CDCHBr
 б) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{D})\text{Cl}$
 в) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{D})\text{CH}_2\text{NO}_2$





1.21. Известно, что для соединений, молекулы которых содержат n хиральных центров, число оптических изомеров (N) определяется как $N = 2^n$. Тем не менее для α -пинена известны лишь два оптических изомера. По какой причине для α -пинена общее правило не выполняется?

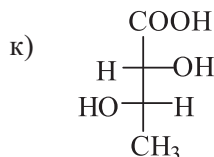
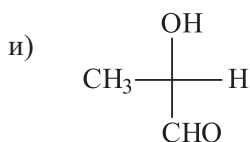
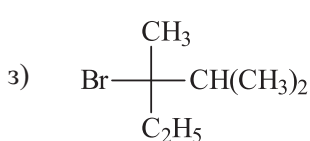
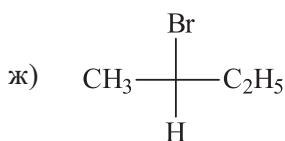
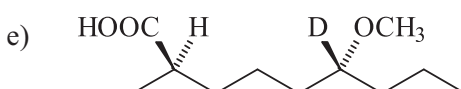
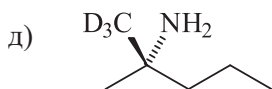
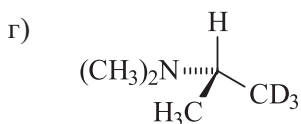
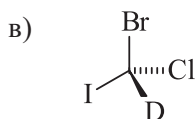
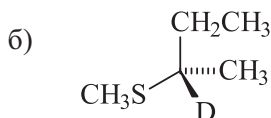
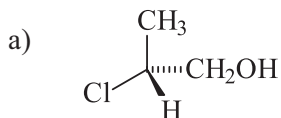


Для каких других типов структур известно (или можно ожидать) меньшее число изомеров?

- 1.22. Антибиотик микомицин проявляет высокую оптическую активность: $[\alpha]_D = -130^\circ$. Какие особенности строения этого вещества предопределяют его оптическую активность?



- 1.23. Укажите (*R*)- или (*S*)-конфигурации хиральных центров.



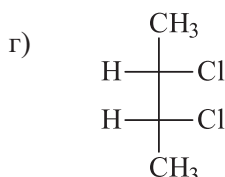
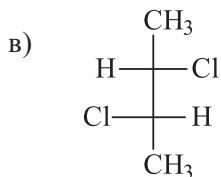
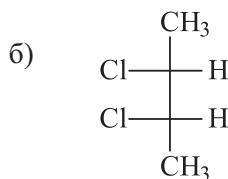
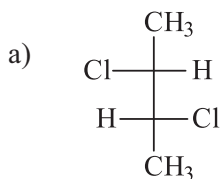
- 1.24. Приведите пространственные структуры хиральных соединений.

- (*S*)-2-Аминобутановая кислота.
- (*R*)-Пентанол-2.
- (*S*)-3-Хлоргексан.
- (*R*)-3-Метилпентен-1.
- (*S*)-2-Гидроксициклобутанон-1.
- (*R*)-2-Метилбутаналь.
- (*R*)-1-Бром-1-иодэтан.
- (*S*)-1-Бром-2-иодпропан.
- (*S*)-1-Бром-2-метил-3-хлорпропан.

1.25. Определите или опишите понятия.

- Хиральная молекула.
- Ахиральная молекула.
- Энантиомеры.
- Рацемическая форма.
- Асимметрический атом углерода.
- мезо*-Форма.
- Плоскость симметрии.
- Оптически активное соединение.
- Удельное вращение.
- Прохиральный центр.
- Диастереомеры.
- эритро*-Форма.
- трео*-Форма.
- DL*-Форма.
- Диастереотопные группы.
- Центр симметрии.

1.26. Приведены проекционные формулы Фишера для четырех стереоизомеров.



- Приведите названия по номенклатуре ИЮПАК.
- Укажите звездочкой хиральные центры.
- Найдите энантиомеры, идентичные структуры, хиральные и ахиральные соединения, *мезо*-форму, диастереомеры.

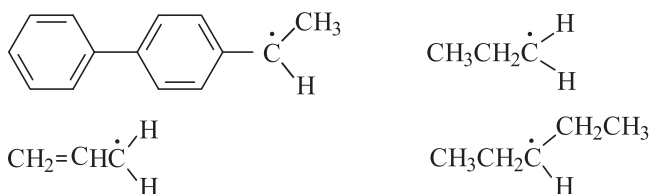
1.27. Какие соединения могут существовать в оптически активной форме?

- 2,2-Дифторпропан.
- 1,2-Дихлорпропан.
- Изопропилциклопентан.
- 1-Дейтеропропанол-1.
- 3,3-Диметил-4-этилгептан.
- 2,5-Диметилгептан.

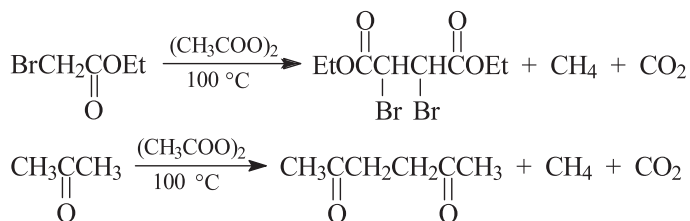
Глава 2

Алифатические углеводороды. Алканы

2.1. Расположите радикалы в ряд по увеличению стабильности.



2.2. Предложите схемы механизмов реакций.

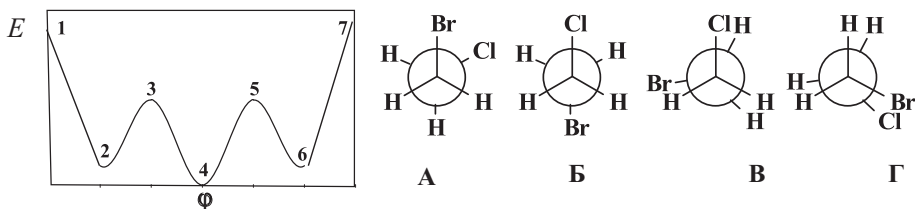


2.3. Предложите условия и реагенты, необходимые для успешного синтеза $\text{PhCH}(\text{Hal})\text{CH}_3$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) из этилбензола.

2.4. Расположите соединения в порядке увеличения легкости их диссоциации на свободные радикалы:

2,2,3,3-тетраметилбутан, 2,2-диметил-3,3,3-трифенилпропан, гексафенилэтан, бифенил.

2.5. Каким точкам (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7) соответствует величина потенциальной энергии конформаций А, Б, В и Г молекулы 1-бром-2-хлорэтана в зависимости от величины двугранного угла φ ?



[. . .]

Содержание

Предисловие	3
Глава 1. Типы структур. Номенклатура. Стереохимия. Хиральность	5
Глава 2. Алифатические углеводороды. Алканы	16
Глава 3. Алкены, алкины, диены	20
Глава 4. Нуклеофильное замещение и элиминирование в алифатическом ряду. Спирты, алкилгалогениды, простые эфиры, диолы и эпоксиды	31
Глава 5. Карбонильные соединения	60
Глава 6. Карбоновые кислоты	87
Глава 7. Ароматические соединения. Электрофильное и нуклеофильное ароматическое замещение	102
Глава 8. Алифатические амины	133
Глава 9. Ароматические амины. Ароматические нитросоединения и продукты их восстановления. Ароматические diaзосоединения	144
Глава 10. Фенолы и хиноны	150
Глава 11. Алициклические соединения	164
Глава 12. Ароматические гетероциклы	190
Глава 13. Аминокислоты	209
Глава 14. Липиды	223
Глава 15. Углеводы	228
Глава 16. Нуклеиновые кислоты, нуклеотиды и нуклеозиды	236
Глава 17. Терпены	240
Литература	254

Современная органическая химия – это химия полифункциональных соединений сложного строения, часто содержащих один или несколько хиральных центров. По этой причине в пособии много задач по методам синтеза, обеспечивающим хемо-, стерео- и энантиоселективное протекание органических реакций. Большое внимание уделено задачам, знакомящих студентов с ретросинтетическим анализом – основой современной стратегии органического синтеза.

В пособии около 1200 задач. Задачи распределены по главам в соответствии с принятой классификацией органических соединений, причем в каждой главе расположение задач следует принципу «от простого к сложному». Такой методически удачный и психологически верный способ подачи учебного материала помогает студенту ориентироваться в огромном потоке информации и прививает интерес к самостоятельной работе.

Пособие состоит из двух частей. В первой части приведены условия задач.

Постоянный тренинг в решении задач разной сложности поможет студентам более активно усваивать учебный материал, способствуя получению устойчивых знаний по органической химии и развивая «химическую» логику.

Для студентов вузов, преподавателей, аспирантов, научных сотрудников.



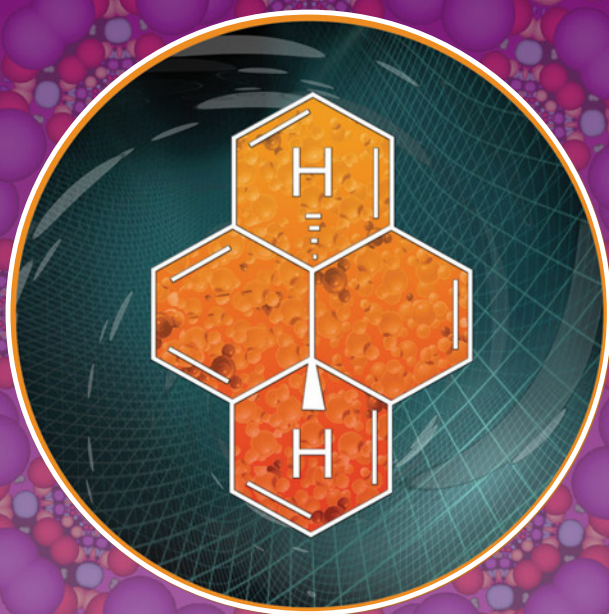
Авторы пособия (слева направо): И. Г. Болесов, М. В. Ливанцов, Л. И. Ливанцова, Г. С. Зайцева, Н. С. Гулюкина

УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЗАДАЧИ ПО ОБЩЕМУ КУРСУ
С РЕШЕНИЯМИ

II



Лаборатория
ЗНАНИЙ

**ОРГАНИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ**
**ЗАДАЧИ ПО ОБЩЕМУ КУРСУ
С РЕШЕНИЯМИ**
В ДВУХ ЧАСТЯХ

II

5-е издание

Под редакцией
академика РАН Н. С. Зефирова

Допущено
Учебно-методическим объединением
по классическому университетскому образованию
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по специальности
ВПО 020101.65 «Химия»



Москва
Лаборатория знаний

УДК 547
ББК 24.2я73
О-64

Серия основана в 2009 г.

Авторский коллектив:

М. В. Ливанцов, Г. С. Зайцева, Л. И. Ливанцова, Н. С. Гулюкина,
И. Г. Болесов

Органическая химия. Задачи по общему курсу с решениями :
О-64 учебное пособие : в 2 ч. Ч. II / М. В. Ливанцов, Г. С. Зайцева,
Л. И. Ливанцова [и др.] ; под ред. академика РАН Н. С. Зефи-
рова. — 5-е изд. — М. : Лаборатория знаний, 2024. — 714 с. : ил. —
(Учебник для высшей школы).

ISBN 978-5-00101-377-8 (Ч. II)

ISBN 978-5-00101-375-4

В учебном издании, составленном на основе многолетнего опыта преподавания органической химии на химическом факультете МГУ им. М. В. Ломоносова, приведено около 1200 задач и вопросов по большинству разделов современного вузовского курса органической химии согласно учебной программе. Особое внимание уделено развитию навыков анализа строения органических соединений и практике оценки влияния структурных факторов на реакционную способность соединений, а также привлечению стереохимических представлений при обсуждении механизмов органических реакций. В пособии 17 глав. Во второй части приведены подробные решения.

Для студентов химических вузов, аспирантов и преподавателей.

УДК 547
ББК 24.2я73

Учебное издание

Серия: «Учебник для высшей школы»

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.
ЗАДАЧИ ПО ОБЩЕМУ КУРСУ С РЕШЕНИЯМИ**

Учебное пособие

В двух частях

Часть вторая

Ведущий редактор канд. хим. наук *Т. И. Почкаева*. Редактор *Е. И. Тулина*

Художник *Н. А. Новак*. Технический редактор *Е. В. Денюкова*

Компьютерная верстка: *К. А. Мордвицев*

Подписано в печать 08.08.23. Формат 70×100/16.

Усл. печ. л. 58,5. Заказ

Издательство «Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272, e-mail: info@pilotLZ.ru, <http://www.pilotLZ.ru>

ISBN 978-5-00101-377-8 (Ч. II)

ISBN 978-5-00101-375-4

© Лаборатория знаний, 2024

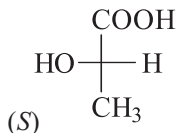
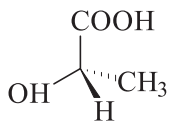
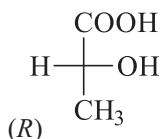
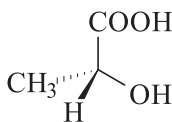
Оглавление

Глава 1. Типы структур. Номенклатура. Стереохимия. Хиральность	3
Глава 2. Алифатические углеводороды. Алканы	23
Глава 3. Алкены, алкины, диены	30
Глава 4. Нуклеофильное замещение и элиминирование в алифатическом ряду. Спирты, алкилгалогениды, простые эфиры, диолы и эпоксиды	84
Глава 5. Карбонильные соединения	148
Глава 6. Карбоновые кислоты	221
Глава 7. Ароматические соединения. Электрофильное и нуклеофильное ароматическое замещение	297
Глава 8. Алифатические амины	373
Глава 9. Ароматические амины. Ароматические нитросоединения и продукты их восстановления. Ароматические diaзосоединения	392
Глава 10. Фенолы и хиноны	417
Глава 11. Алициклические соединения	478
Глава 12. Ароматические гетероциклы	544
Глава 13. Аминокислоты	587
Глава 14. Липиды	631
Глава 15. Углеводы	639
Глава 16. Нуклеиновые кислоты, нуклеотиды и нуклеозиды	673
Глава 17. Терпены	692

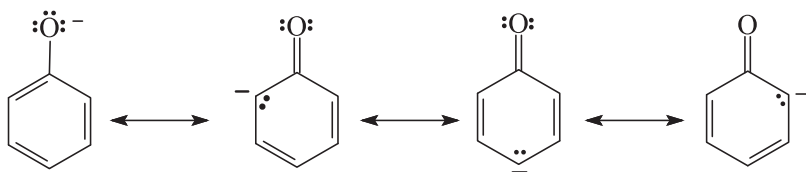
Глава 1

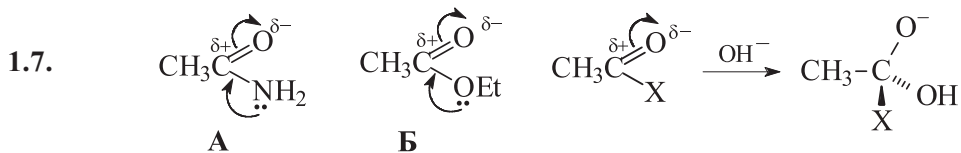
Типы структур. Номенклатура. Стереохимия. Хиральность

- 1.1. а) Молочная кислота, α -оксипропионовая кислота, 2-гидроксипропановая кислота.
б) Оптическая изомерия.



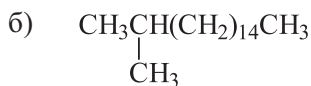
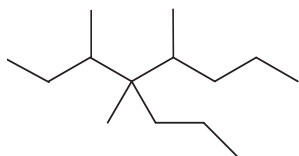
- 1.2. а) Структурные изомеры.
б) Соединения имеют разные брутто-формулы и не являются изомерами; можно говорить лишь о гомологических отношениях в этой паре.
в) Структурные изомеры, относящиеся к разным классам органических соединений: алкенам и циклоалканам.
г) Соединения идентичны.
- 1.3. Кислотные свойства фенолов и карбоновых кислот обусловлены резонансной стабилизацией феноксид- и карбоксилат-анионов, для которых можно написать следующие канонические структуры.



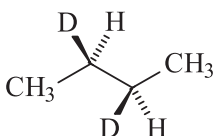


Заряд δ^+ на карбонильном атоме углерода ацетамида меньше, чем на карбонильном атоме этилацетата, благодаря более значительному +M-эффекту NH_2 -группы.

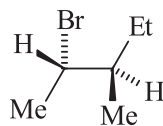
1.8. а)



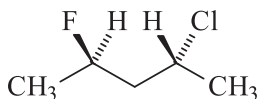
в)



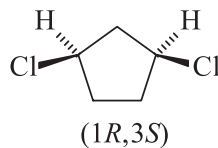
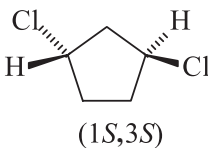
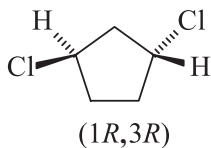
г)



д)



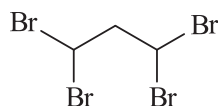
е)



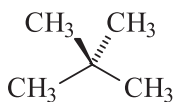
ж)



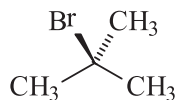
з)



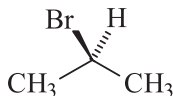
и)



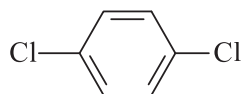
к)



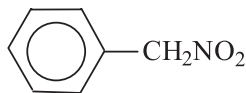
л)

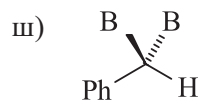
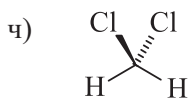
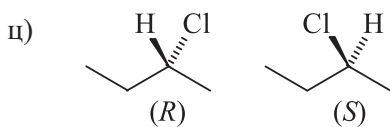
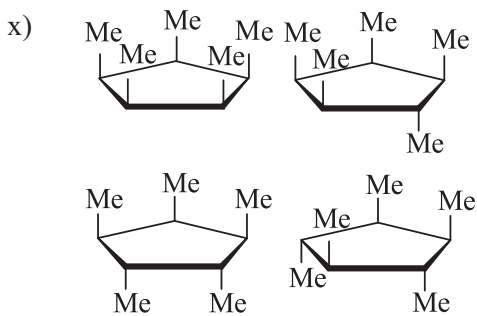
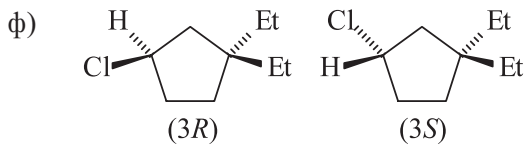
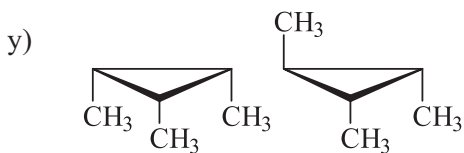
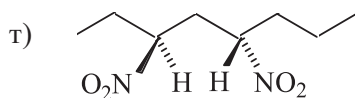
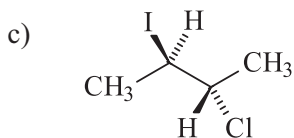
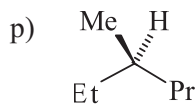
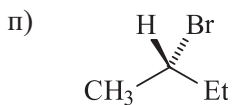
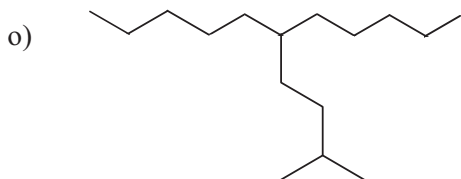


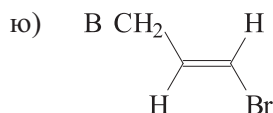
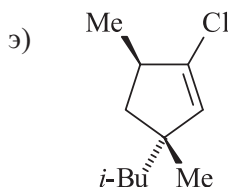
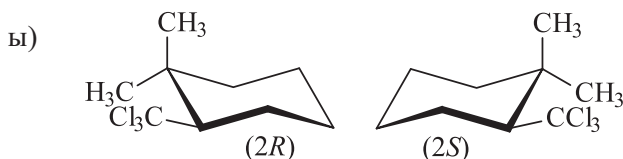
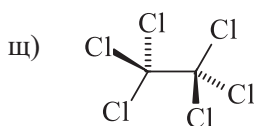
м)



н)

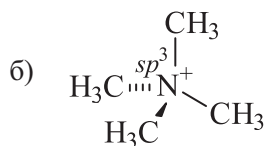
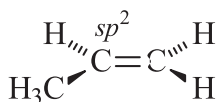


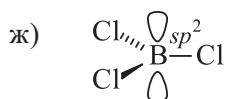
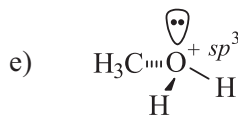
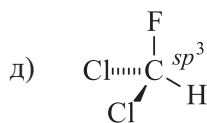
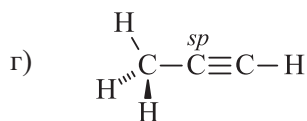
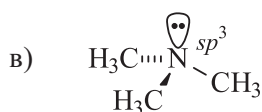




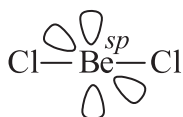
- 1.9. а) 4-Метил-2-хлор-3-этилгексан.
 б) (*E*)-3,4-Диметилнонен-3.
 в) (1*S*,3*S*)-1-*трет*-Бутил-3-изопропилциклопентан.
 г) Фенол.
 д) Анилин.
 е) (2,2-Дихлорциклопропил)бензол.
 ж) 5-Изопропил-2-метил-4-этилнонан.
 з) Циклобутадиеи-1,3.
 и) Циклооктин.
 к) (*S*)-2-Иодпропанол-1.
 л) 1,2-Дихлорпропан.
 м) (1*R*,2*S*)-1-Метил-2-хлорциклопропан.
 н) 3,3-Дихлорциклопропен-1.
 о) Бицикло[1.1.0]бутан.
 п) Трицикло[1.1.0.0^{2,4}]бутан.
 р) Тетрацикло[2.2.0.0^{2,6}.0^{3,5}]гексан (призмаи).
 с) Пентацикло[4.2.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]октан (кубан).
 т) (2*R*,3*S*)-2,3-Дихлорбутан.
 у) (3*R*)-3-Бром-3-метилоктан.
 ф) (2*S*)-1,2-Диидод-3-метилбутан.
 х) [(1*R*)-2-Метил-1-нитропропил]бензол.

1.10. а)

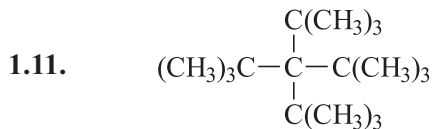
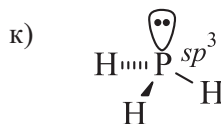
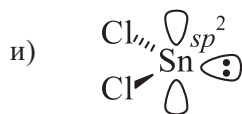
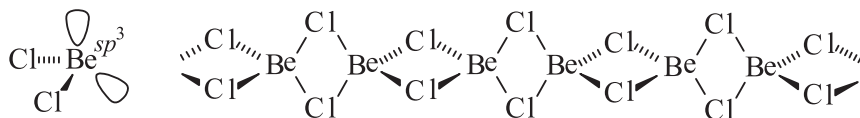




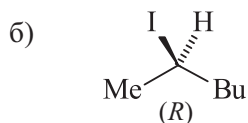
з) В газовой фазе молекула BeCl_2 линейна.



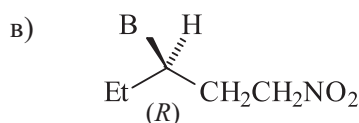
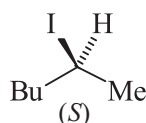
При нормальных условиях атом бериллия в галогенидах находится в sp^3 -гибридном состоянии и характеризуется координационным числом 4. Одна из модификаций BeCl_2 имеет волокнистое строение.



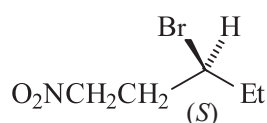
1.12. Хиральны соединения б–д. Энантиомерные пары для этих соединений:

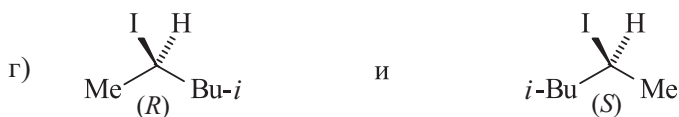


и

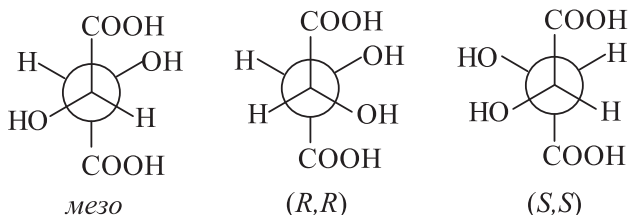


и



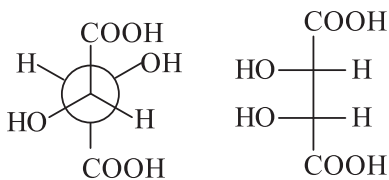


1.13.



1.14.

Мезовинная кислота:

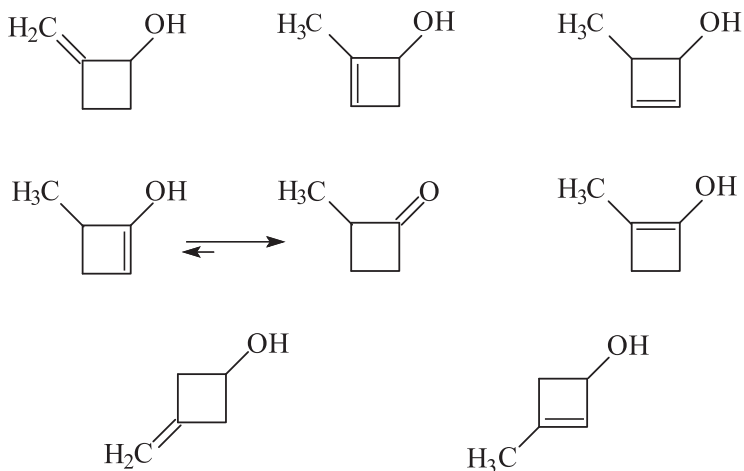


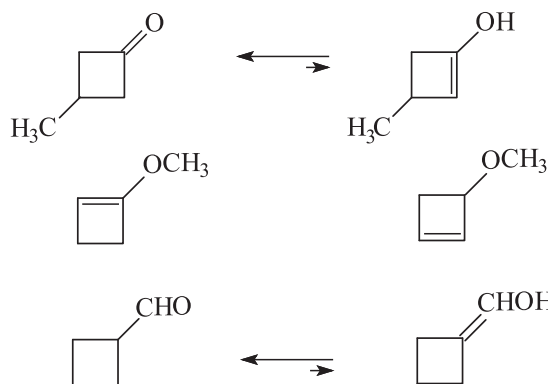
1.15. 1. г и д.

2. б и в.

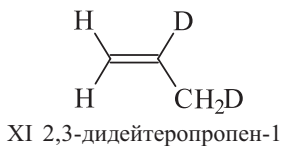
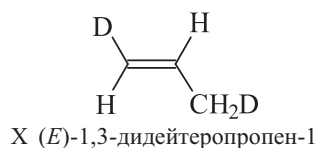
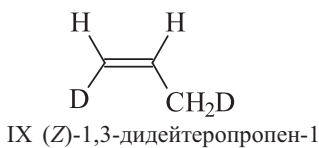
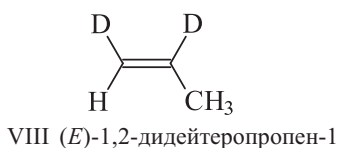
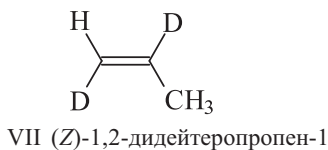
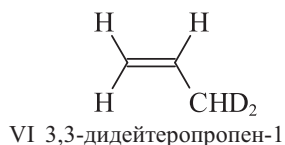
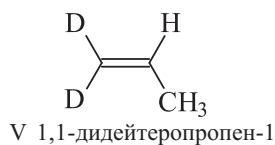
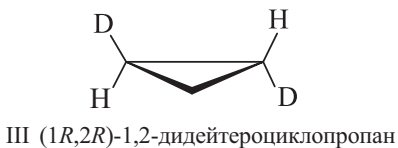
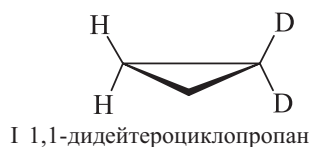
1.16. Электронное строение атома, образование химической связи и молекулярных орбиталей подробно рассмотрены в книгах: Дж. Марч «Органическая химия», Т. 1, М.: Мир, 1987 и Г. Беккер «Введение в электронную теорию органических реакций», М.: Мир, 1977.

1.17.



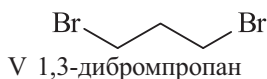
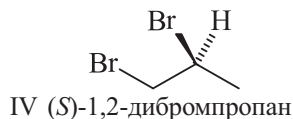
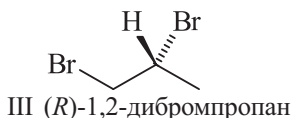
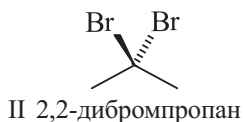
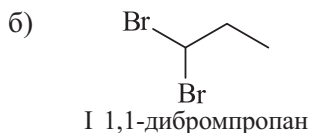


1.18. а)

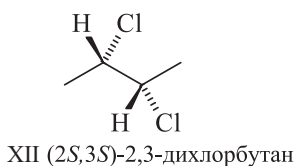
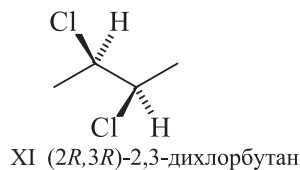
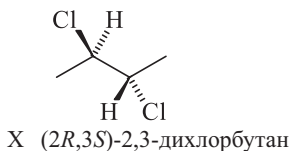
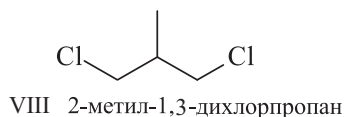
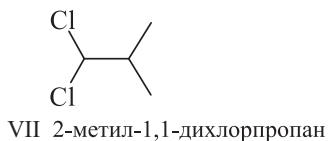
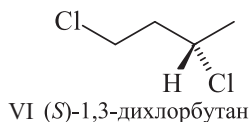
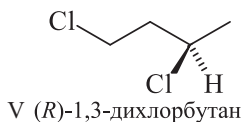
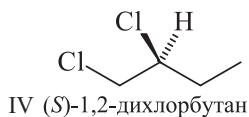
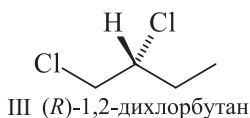
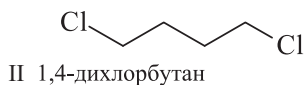
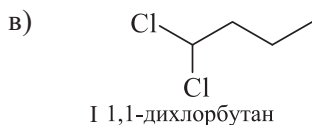


Соединения VII и VIII, а также IX и X являются парами геометрических (*цис-транс*) изомеров. Изомеры III и IV образуют пару

энантиомеров, каждый из которых является диастереомером II. Остальные изомеры являются структурными.



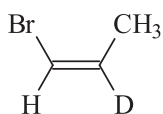
Соединения III и IV – энантиомеры, остальные – структурные изомеры.



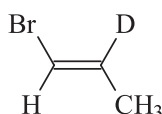
Энантиомерные пары – III и IV, V и VI, XI и XII. Соединения X и XI или XII – пары диастереомеров. Остальные – структурные изомеры.

- 1.19. а) Энантиомеры.
 б) Идентичны.
 в) Идентичны (в обоих случаях атом хлора занимает экваториальное положение).
 г) Конформеры.
 д) Конформеры.
 е) Диастереомеры.
 ж) Структурные изомеры.

- 1.20. а) Два геометрических изомера (пример так называемой π -диастереомерии):

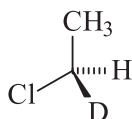


(Z)-1-бром-2-дейтеропропен-1

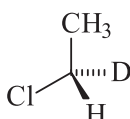


(E)-1-бром-2-дейтеропропен-1

- б) Два оптических изомера (пример энантиомерии, обусловленной наличием центра хиральности):

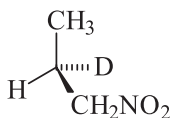


(R)-1-дейтеро-1-хлорэтан

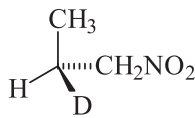


(S)-1-дейтеро-1-хлорэтан

- в) Два оптических изомера (пример энантиомерии, обусловленной наличием центра хиральности):



(R)-1-нитро-2-дейтеропропан



(S)-1-нитро-2-дейтеропропан

- г) 1,2-Диметилциклопропан существует в виде трех конфигурационных изомеров (пример σ -диастереомерии) – пары энантиомеров (*транс*-изомеров) и мезо-формы (*цис*-изомера):



(1R,2R)-1,2-диметилциклопропан



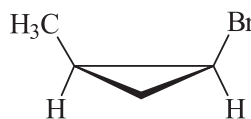
(1S,2S)-1,2-диметилциклопропан

(1*R*,2*S*)-1,2-диметилциклопропан

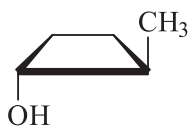
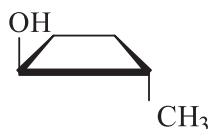
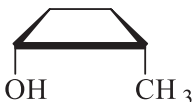
- д) Для 1-бром-2-метилциклопропана возможно существование двух диастереомерных пар энантиомеров (пример σ -диастереомерии). Энантиомеры *транс*-формы:

(1*R*,2*R*)-1-бром-2-метилциклопропан(1*S*,2*S*)-1-бром-2-метилциклопропан

Для *цис*-формы (диастереомерной *транс*-форме) также возможны два энантиомера:

(1*R*,2*S*)-1-бром-2-метилциклопропан(1*S*,2*R*)-1-бром-2-метилциклопропан

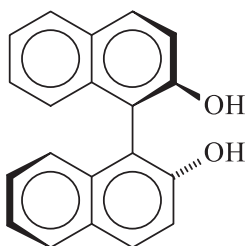
- е) Для 2-метилциклобутанола-1 возможно существование двух диастереомерных пар энантиомеров (пример σ -диастереомерии):

(1*R*,2*R*)-2-метилциклобутанол-1(1*S*,2*S*)-2-метилциклобутанол-1(1*R*,2*S*)-2-метилциклобутанол-1(1*S*,2*R*)-2-метилциклобутанол-1

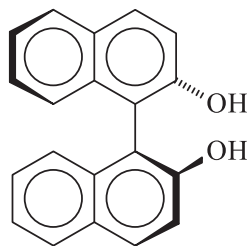
- ж) 3-Диметиламиноциклобутанол-1 существует в виде двух ахиральных диастереомеров – *цис*- и *транс*-изомеров (пример σ -диастереомерии):

*цис*-3-диметиламиноциклобутанол-1*транс*-3-диметиламиноциклобутанол-1

- з) 1,1'-Бинафтол-2 существует в виде двух атропоизомеров (пример аксиальной хиральности):



(R)-1,1'-бинафтол-2



(S)-1,1'-бинафтол-2

- и) 1,1-Дибром-2-тридейтерометил-2-метилциклопропан существует в виде двух энантиомеров (пример энантиомерии, обусловленной наличием центра хиральности – атома С-2):



(2R)-1,1-дибром-2-тридейтерометил-2-метилциклопропан



(2S)-1,1-дибром-2-тридейтерометил-2-метилциклопропан

- к) 1,3-Диметилциклопропен-1 существует в виде двух энантиомеров (пример энантиомерии, обусловленной наличием центра хиральности – атома С-3):

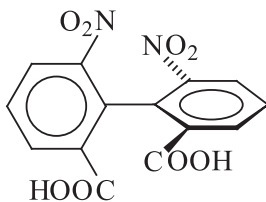


(R)-1,3-диметилциклопропен-1

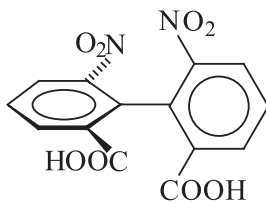


(S)-1,3-диметилциклопропен-1

- л) 6,6'-Динитробифенил-2,2'-дикарбоновая кислота существует в виде двух атропоизомеров (пример аксиальной хиральности):

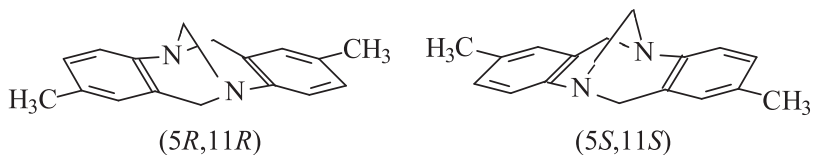


(R)

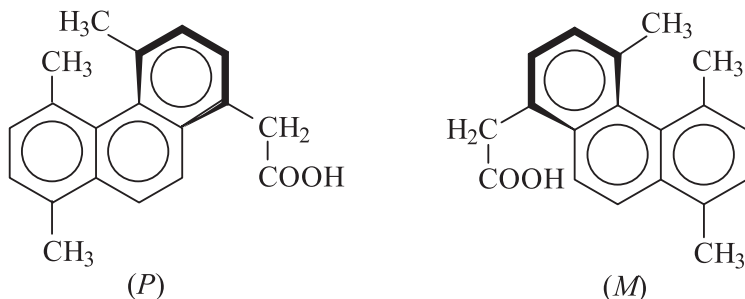


(S)

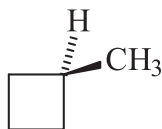
- м) В так называемом основании Трегера центрами хиральности являются атомы азота N-5 и N-11, находящиеся в голове моста жесткой бициклической структуры, что препятствует пирамидальной инверсии. Как следствие, основание Трегера существует в виде двух энантиомеров:



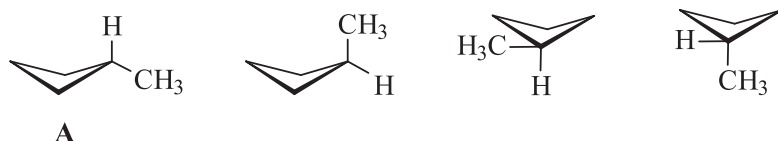
- н) В 4,5-дизамещенных фенантренах расположение ароматических колец в одной плоскости невозможно, вследствие чего молекулы приобретают спиральную структуру. Как следствие, (4,5,8-триметил-1-фенантренил)уксусная кислота существует в виде двух энантиомеров:



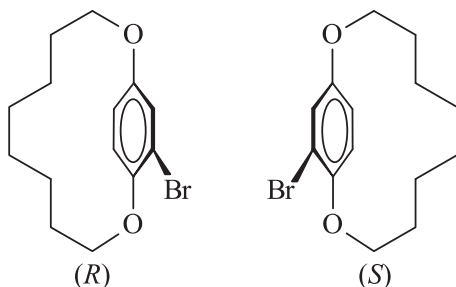
- о) Метилциклобутан, в молекуле которого нет элементов хиральности, существует в виде единственного конфигурационного изомера:



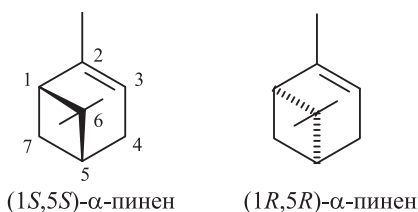
Среди возможных конформационных изомеров метилциклобутана изомер А с псевдоэкваториальным расположением метильного заместителя более устойчив и преобладает в термодинамическом равновесии.



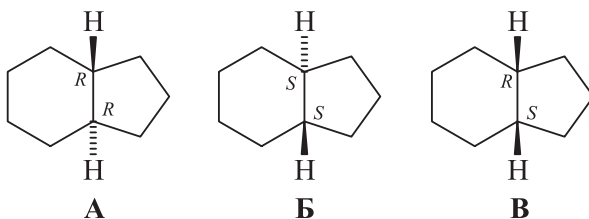
- п) 13-Бром-2,11-диоксибицикло[10.2.2]гексадека-1(14),12,15-триен существует в виде двух атропоизомеров (пример планарной хиральности):



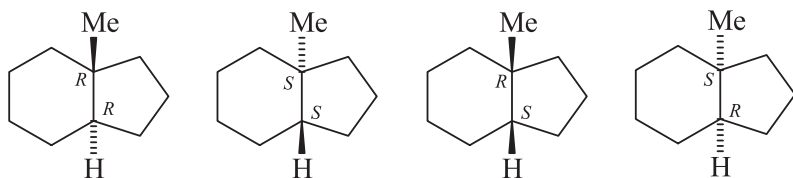
- 1.21. В бициклической молекуле α -пинена имеется два асимметрических атома углерода С-1 и С-5. Замыкание жесткого четырехчленного цикла возможно лишь при совпадении абсолютных конфигураций этих центров хиральности. Как следствие, α -пинен существует в виде двух энантиомеров:



Для бицикло[4.3.0]нонана (гидриндана), содержащего более гибкий пятичленный цикл, известны два энантиомера **A** и **B**, в каждом из которых конфигурация асимметрических атомов углерода совпадает, и *мезо*-форма **B** с разной конфигурацией хиральных центров:

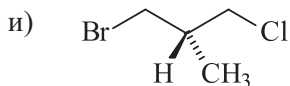
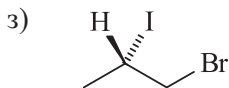
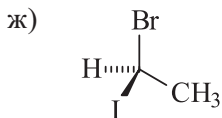
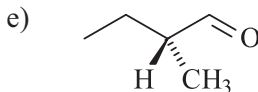
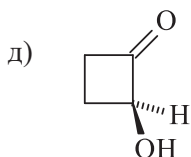
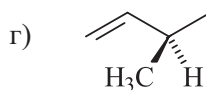
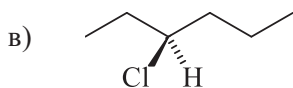
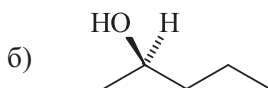
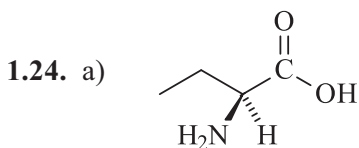


В данном случае число изомеров N меньше ожидаемого ($2^2 = 4$) из-за симметрии молекулы (аналогично изомерам винной кислоты). Достаточно, однако, нарушить симметрию, не меняя числа асимметрических центров, например, введя метильный заместитель к одному узловому атому углерода, как число стереоизомеров станет равно четырем:



1.22. Молекула микомоцина содержит 1,3-дизамещенный алленовый фрагмент, и наблюдаемая оптическая активность является следствием аксиальной хиральности.

- | | | | |
|----------|--------------|----|---------------------------|
| 1.23. а) | (<i>R</i>) | б) | (<i>S</i>) |
| в) | (<i>S</i>) | г) | (<i>S</i>) |
| д) | (<i>R</i>) | е) | (2 <i>R</i> ,6 <i>R</i>) |
| ж) | (<i>R</i>) | з) | (<i>R</i>) |
| и) | (<i>S</i>) | к) | (2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>) |



[. . .]

Современная органическая химия – это химия полифункциональных соединений сложного строения, часто содержащих один или несколько хиральных центров. По этой причине в пособии много задач по методам синтеза, обеспечивающим хемо-, стерео- и энантиоселективное протекание органических реакций. Большое внимание уделено задачам, знакомящих студентов с ретросинтетическим анализом – основой современной стратегии органического синтеза.

В пособии около 1200 задач. Задачи распределены по главам в соответствии с принятой классификацией органических соединений, причем в каждой главе расположение задач следует принципу «от простого к сложному». Такой методически удачный и психологически верный способ подачи учебного материала помогает студенту ориентироваться в огромном потоке информации и прививает интерес к самостоятельной работе.

Пособие состоит из двух частей. Во второй части приведены решения задач.

Постоянный тренинг в решении задач разной сложности поможет студентам более активно усваивать учебный материал, способствуя получению устойчивых знаний по органической химии и развивая «химическую» логику.

Для студентов вузов, преподавателей, аспирантов, научных сотрудников.



Группа студентов на семинаре по органической химии