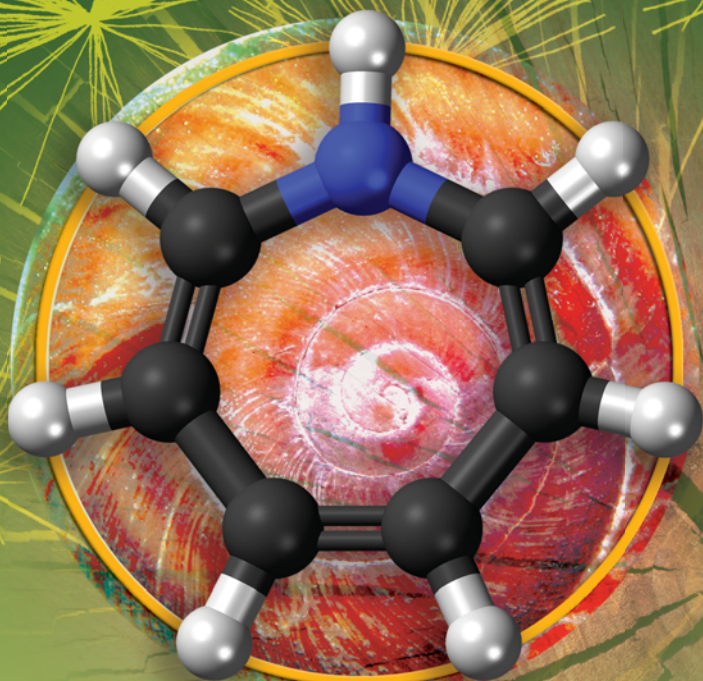


УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

В. Ф. Травень, А. Ю. Сухоруков, Н. А. Пожарская

ЗАДАЧИ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



ЛАБОРАТОРИЯ

ПИЛОТ

УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

В. Ф. Травень, А. Ю. Сухоруков, Н. А. Пожарская

ЗАДАЧИ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Допущено

Учебно-методическим объединением
по классическому образованию в качестве учебного
пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по специальности 020201 –
фундаментальная и прикладная химия



Москва
Лаборатория знаний

УДК 547 (075.8)
ББК 24.2я73
Т65

Серия основана в 2009 г.

Травень В. Ф.

Т65 Задачи по органической химии : учебное пособие / В. Ф. Травень, А. Ю. Сухоруков, Н. А. Пожарская. — М. : Лаборатория знаний, 2016. — 263 с. : ил. — (Учебник для высшей школы).

ISBN 978-5-906828-20-0

Данное учебное пособие подготовлено с учетом новых требований, предъявляемых к содержанию учебных изданий двухуровневой системы высшего образования. Задачи систематизированы по разделам в соответствии с главами учебника «Органическая химия» (Травень В. Ф., М. : Лаборатория знаний, 5-е издание, 2016 г.), который входит в комплект «Учебник — Задачник — Практикум». Каждый раздел задачника включает список основных терминов, примеры решения типовых задач, задачи для самостоятельной проработки материала и ответы на наиболее сложные из них. Это делает задачник адаптированным ко всем категориям учащихся, в том числе стремящимся к более глубокому изучению предмета.

Для студентов, аспирантов и преподавателей химических факультетов университетов и химико-технологических вузов.

УДК 547 (075.8)
ББК 24.2я73

Учебное издание

Серия: «Учебник для высшей школы»

Травень Валерий Федорович
Сухоруков Алексей Юрьевич
Пожарская Наталья Анатольевна

ЗАДАЧИ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Ведущий редактор канд. хим. наук *Д. К. Новикова*

Корректор *Т. В. Евко*

Компьютерная верстка: *О. Г. Ланко*

Подписано в печать 18.07.16. Формат 70×100/16.

Усл. печ. л. 21,45. Тираж 500 экз. Заказ

Издательство «Лаборатория знаний»
125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3
Телефон: (499) 157-5272
e-mail: info@pilotLZ.ru, <http://www.pilotLZ.ru>

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	6
Сокращения и обозначения	7
Глава 1 ПРИРОДА КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ	9
1.1. Основные термины и концепции	9
1.2. Решения типовых задач	14
1.3. Задачи	18
1.4. Задачи для углубленного изучения	24
1.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	25
Глава 2 АЛКАНЫ	27
2.1. Основные термины и концепции	27
2.2. Решения типовых задач	29
2.3. Задачи	32
2.4. Задачи для углубленного изучения	34
2.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	36
2.6. Приложение	37
Глава 3 СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ	39
3.1. Основные термины и концепции	39
3.2. Решения типовых задач	40
3.3. Задачи	42
3.4. Задачи для углубленного изучения	46
3.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	47
Глава 4 ЦИКЛОАЛКАНЫ	48
4.1. Основные термины и концепции	48
4.2. Решения типовых задач	49
4.3. Задачи	53
4.4. Задачи для углубленного изучения	56
4.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	57
4.6. Приложения	57
Глава 5 АЛКЕНЫ	59
5.1. Основные термины и концепции	59
5.2. Решения типовых задач	60
5.3. Задачи	65
5.4. Задачи для углубленного изучения	71
5.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	72
Глава 6 АЛКИНЫ	74
6.1. Основные термины и концепции	74
6.2. Решения типовых задач	74
6.3. Задачи	77
6.4. Задачи для углубленного изучения	81
6.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	82
Глава 7 ДИЕНЫ	83
7.1. Основные термины и концепции	83
7.2. Решения типовых задач	84
7.3. Задачи	86
7.4. Задачи для углубленного изучения	91
7.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	93
Глава 8 АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. КРИТЕРИИ АРОМАТИЧНОСТИ	94
8.1. Основные термины и концепции	94
8.2. Решения типовых задач	94
8.3. Задачи	98
8.4. Задачи для углубленного изучения	101
8.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	102

Глава 9	ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ	103
	9.1. Основные термины и концепции	103
	9.2. Решения типовых задач	104
	9.3. Задачи	108
	9.4. Задачи для углубленного изучения	111
	9.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	112
Глава 10	АЛКИЛБЕНЗОЛЫ И АЛКЕНИЛБЕНЗОЛЫ	113
	10.1. Основные термины и концепции	113
	10.2. Решения типовых задач	113
	10.3. Задачи	115
	10.4. Задачи для углубленного изучения	118
	10.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	119
Глава 11	ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ	120
	11.1. Основные термины и концепции	120
	11.2. Решения типовых задач	120
	11.3. Задачи	121
	11.4. Задачи для углубленного изучения	123
	11.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	123
Глава 12	ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	124
	12.1. Основные термины и концепции	124
	12.2. Решения типовых задач	125
	12.3. Задачи	127
	12.4. Задачи для углубленного изучения	127
	12.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	128
Глава 13	ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ АЛКАНОВ	129
	13.1. Основные термины и концепции	129
	13.2. Решения типовых задач	130
	13.3. Задачи	133
	13.4. Задачи для углубленного изучения	139
	13.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	140
Глава 14	ГАЛОГЕНАЛКЕНЫ И ГАЛОГЕНАРЕНЫ	141
	14.1. Основные термины и концепции	141
	14.2. Решения типовых задач	141
	14.3. Задачи	143
	14.4. Задачи для углубленного изучения	146
	14.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	146
Глава 15	ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	147
	15.1. Основные термины и концепции	147
	15.2. Решения типовых задач	147
	15.3. Задачи	150
	15.4. Задачи для углубленного изучения	154
	15.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	155
Глава 16	СПИРТЫ	156
	16.1. Основные термины и концепции	156
	16.2. Решения типовых задач	156
	16.3. Задачи	159
	16.4. Задачи для углубленного изучения	166
	16.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	167
Глава 17	ФЕНОЛЫ	168
	17.1. Основные термины и концепции	168
	17.2. Решения типовых задач	168
	17.3. Задачи	172
	17.4. Задачи для углубленного изучения	175
	17.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	175

Глава 18	ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ. ЦИКЛИЧЕСКИЕ ЭФИРЫ	176
	18.1. Основные термины и концепции	176
	18.2. Решения типовых задач	176
	18.3. Задачи	178
	18.4. Задачи для углубленного изучения	181
	18.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	183
Глава 19	АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ	184
	19.1. Основные термины и концепции	184
	19.2. Решения типовых задач	185
	19.3. Задачи	190
	19.4. Задачи для углубленного изучения	198
	19.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	199
Глава 20	КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ	200
	20.1. Основные термины и концепции	200
	20.2. Решения типовых задач	202
	20.3. Задачи	207
	20.4. Задачи для углубленного изучения	215
	20.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	215
Глава 21	СУЛЬФОНОВЫЕ КИСЛОТЫ (СУЛЬФОКИСЛОТЫ)	216
	21.1. Основные термины и концепции	216
	21.2. Решения типовых задач	216
	21.3. Задачи	217
	21.4. Задачи для углубленного изучения	218
	21.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	219
Глава 22	НИТРОСОЕДИНЕНИЯ	220
	22.1. Основные термины и концепции	220
	22.2. Решения типовых задач	220
	22.3. Задачи	222
	22.4. Задачи для углубленного изучения	224
	22.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	225
Глава 23	АМИНЫ	226
	23.1. Основные термины и концепции	226
	23.2. Решения типовых задач	227
	23.3. Задачи	231
	23.4. Задачи для углубленного изучения	236
	23.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	237
Глава 24	ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ	238
	24.1. Основные термины и концепции	238
	24.2. Решения типовых задач	238
	24.3. Задачи	242
	24.4. Задачи для углубленного изучения	244
	24.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	244
Глава 25	ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	245
	25.1. Основные термины и концепции	245
	25.2. Решения типовых задач	245
	25.3. Задачи	249
	25.4. Задачи для углубленного изучения	250
	25.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	251
Глава 26	УГЛЕВОДЫ	252
	26.1. Основные термины и концепции	252
	26.2. Решения типовых задач	253
	26.3. Задачи	258
Глава 27	АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ И ПРОТЕИНЫ (БЕЛКИ)	259
	27.1. Основные термины и концепции	259
	27.2. Решения типовых задач	260
	27.3. Задачи	263

ПРЕДИСЛОВИЕ

Комплект учебных пособий «Учебник — Задачник — Практикум» по органической химии предназначен для студентов и преподавателей химических факультетов университетов и химико-технологических вузов.

Главы задачника соответствуют классам органических соединений, рассматриваемых в учебнике. Каждая глава начинается с напоминания основных терминов и концепций, которые необходимо знать для освоения материала данной главы. Затем разбираются решения типовых задач и, в целях контроля усвоения материала, предлагается большое количество задач для самостоятельного решения.

Особенностью настоящего учебного комплекта является двухуровневое представление учебного материала. С этой целью практически в каждой главе задачника приведены задачи для углубленного изучения. Для решения предлагаемых задач требуется не только изучить соответствующий раздел учебника, но и возможно познакомиться с текстом оригинальной публикации, на данных которой составлена та или иная задача. Ответы к задачам для углубленного изучения содержат подсказки и комментарии. Двухуровневое представление учебного материала позволит адаптировать задачник к разным по глубине изучения курсам органической химии.

Решения типовых задач подготовлены к.х.н. Н. А. Пожарской, задачи для углубленного изучения — к.х.н. А. Ю. Сухоруковым.

Авторы будут глубоко признательны всем коллегам, которые сообщат им о своих замечаниях и предложениях.

СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

Группы:

Ac	— ацил
Alk	— алкил
Ar	— арил
Bn	— бензил
Bs	— брозильная
Ср	— циклопентадиенил
Et	— этил
Me	— метил
Ph	— фенильная
Tf	— трифлатная
Ts	— тозилная

Соединения и реагенты:

АУЭ	— ацетоуксусный эфир
ГМФТА	— гексаметилфосфортриамид
ДМСО	— диметилсульфоксид
ДМФА	— диметилформамид
ДМЭ	— диметоксиэтан
ДЦГКД	— дициклогексилкарбодиимид
ЛДА	— литийдиизопропиламид
ПФК	— полифосфорная кислота
ТГФ	— тетрагидрофуран
ТМС	— тетраметилсилан

Переменные, константы и единицы измерения:

A	— электронное сродство, эВ
D	— дебай
I	— потенциал ионизации, эВ
k	— константа скорости
K	— константа равновесия
K_a	— константа кислотности
K_b	— константа основности
n_D^{20}	— показатель преломления
ΔG	— изменение свободной энергии
ΔH	— изменение энтальпии
ΔS	— изменение энтропии
α	— кулоновский интеграл
$[\alpha]_{\lambda}^t$	— удельное вращение, град (°)
β	— резонансный интеграл
δ	— химический сдвиг, м. д.
η	— «жесткость» электронной оболочки молекулы
λ	— длина волны, нм
ν	— частота, см ⁻¹
μ	— дипольный момент, D
ρ	— реакционная константа

Условия проведения реакции:

p	— давление
t	— температура
Δ	— кипячение

Сокращения:

АО	— атомная орбиталь
ВЗМО	— высшая занятая молекулярная орбиталь
ДАК	— донорно-акцепторный комплекс
ИК-спектроскопия	— инфракрасная спектроскопия
КПЗ	— комплекс с переносом заряда
МО	— молекулярная орбиталь
НСМО	— низшая свободная молекулярная орбиталь
НЭП	— неподеленная электронная пара
ПАВ	— поверхностно-активное вещество
ПМР-спектроскопия	— спектроскопия протонного магнитного резонанса

УФ-спектроскопия	— ультрафиолетовая спектроскопия
ФПС	— фактор парциальной скорости
^{13}C ЯМР-спектроскопия	— спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах углерода ^{13}C
<i>de</i>	— диастереомерный избыток
<i>ee</i>	— энантиомерный избыток

Префиксы:

<i>виц</i>	— вицинальный
<i>гем</i>	— геминальный
<i>м</i>	— мета
<i>о</i>	— орто
<i>п</i>	— пара
<i>трет</i> (t)	— третичный

Глава 1 ПРИРОДА КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

1.1. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Анион-радикал — частица, образованная присоединением электрона к нейтральной молекуле.

Атомная орбиталь — квантово-механическое понятие, принятое для обозначения наиболее вероятной области нахождения электронов в атоме; АО может иметь 1, 2 или не иметь ни одного электрона; каждая АО задается определенным набором квантовых чисел и выражается математической функцией.

Базисная орбиталь — атомная орбиталь, включаемая в расчет молекулярной орбитали.

Ван-дер-ваальсов радиус элемента — минимальное расстояние, на которое могут сблизиться ковалентно несвязанные атомы или молекулы.

Вступающая группа — атом или группа атомов, замещающих атом водорода или какую-либо функциональную группу в субстрате в ходе реакции.

Высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) — занятая молекулярная орбиталь, обладающая высшей энергией.

Гетеролиз — способ разрыва ковалентной связи, при которой пара электронов остается с одним из продуктов реакции, что приводит (чаще всего) к образованию двух противоположно заряженных ионов.

Гибридизация — модельное представление, заключающееся в «смешении» (взаимодействии) атомных орбиталей, которое дает возможность объяснить геометрию молекулы, обусловленную отталкиванием электронных пар валентной оболочки.

Главное квантовое число n — это целое число, обозначающее номер оболочки, энергию и число орбиталей (определяемое как n^2) в данном слое. Например, для элементов второго периода второй слой является внешним (валентным): число орбиталей в нем равно $n^2 = 4$.

Гомолиз связи — тип разрыва связи, при котором электронная пара связи разрывается с образованием радикалов.

Граничные молекулярные орбитали — высшая занятая и низшая свободная молекулярные орбитали реагента; именно эти орбитали определяют поведение органических молекул во многих химических реакциях.

Делокализованная ковалентная связь — связь, образуемая при перекрывании более чем двух атомных орбиталей.

Диагональная гибридизация — вид гибридизации, при которой две эквивалентные *sp*-орбитали располагаются под углом 180° (т. е. линейно).

Дипольный момент связи — величина, равная произведению заряда на расстояние между центрами тяжести зарядов противоположных знаков:

$$\mu = qr,$$

где μ — дипольный момент в дебаях, D ; q — заряд электрона в эл.-ст. ед.; r — расстояние между центрами тяжести зарядов в см.

Длина связи — среднее расстояние между двумя ковалентно связанными ядрами.

Донорно-акцепторный комплекс — продукт кислотно-основной реакции Льюиса, в котором кислота (акцептор) и основание (донор) связаны координационной связью.

«Жесткость» молекулы — величина, определяемая как полуразность первого значения потенциала ионизации и первого значения электронного сродства:

$$\eta = (I_1 - A_1)/2 = -(\epsilon_{\text{ВЗМО}} - \epsilon_{\text{НСМО}})/2.$$

Замещение — реакция, в ходе которой атом водорода (или функциональная группа) замещается на функциональную группу (или другой атом водорода).

Заряд атома определяется по формуле

$$Z_{\mu} = m_{\mu} - \rho_{\mu},$$

где m_{μ} — число π -электронов, подаваемых μ -м атомом в π -систему, ρ_{μ} — полная электронная плотность.

Зарядовый контроль — ситуация, когда направление реакции определяется электростатическим взаимодействием частиц.

Индуктивный эффект — перераспределение электронной плотности внутри σ -связей, которое возникает вследствие разности электроотрицательностей атомов, участвующих в этих связях; индуктивный эффект обозначается буквой I .

Ионная пара — продукт кислотно-основной реакции, в котором ионы удерживаются электростатическими силами друг относительно друга на расстоянии 5–6 Å.

Карбанион — продукт кислотной диссоциации СН-кислоты; частица, в которой ключевым является отрицательно заряженный sp^3 -гибридизованный атом углерода.

Карбокатион — частица, в которой в качестве ключевого атома выступает положительно заряженный sp^2 -гибридизованный атом углерода.

Катион-радикал — частица, образованная при удалении электрона из нейтральной молекулы.

Кинетически контролируемая реакция — реакция, состав продуктов в которой определяется активационными параметрами (ΔG^{\ddagger} , ΔH^{\ddagger} , ΔS^{\ddagger}) конкурирующих скоростьлимитирующих элементарных стадий.

Кислота Брэнстеда — любое соединение, способное отдать протон.

Кислота Льюиса — любая частица, имеющая вакантную орбиталь и являющаяся акцептором электронов.

Ковалентная связь — область относительно высокой электронной плотности между ядрами, которая образуется при перекрывании атомных орбиталей и обобществления имеющихся на них электронов и характеризуется возникновением силы притяжения и характерным межъядерным расстоянием.

Ковалентный радиус элемента — половина длины ковалентной связи в симметричной молекуле (типа H_2 , Cl_2 и т. д.).

π -Комплекс — продукт кислотно-основной реакции Льюиса, в котором координационная связь (по типу водородной) образована за счет частичного перекрывания вакантной орбитали акцептора и занятой π -орбитали донора. Образование π -комплекса сопровождается переносом заряда. Такие комплексы называют комплексами с переносом заряда.

Кулоновский интеграл, α — величина, оценивающая энергию электрона в поле атома

$$H_{\mu\mu} = \int \phi H \phi d\tau = \alpha.$$

Механизм реакции — подробное (стадия за стадией) описание пути, по которому реагенты превращаются в продукты. Это описание включает перемещение электронов, которое ведет к образованию и разрыву связей, а также пространственные отношения между атомами в ходе реакции.

Молекулярная орбиталь — орбиталь, образованная в результате перекрывания двух или более атомных орбиталей.

Молекулярность реакции — это число частиц, участвующих в образовании активированного комплекса; молекулярность определяется нашим представлением о механизме реакции, а не из кинетических данных.

Низшая свободная молекулярная орбиталь (НСМО) — свободная молекулярная орбиталь, обладающая низшей энергией.

Нуклеофил — реагент, который в ходе реакции отдает свою электронную пару для образования ковалентной связи с субстратом.

Основание Брэнстеда — любое соединение, способное присоединить протон.

Основание Льюиса — любая частица, способная выступать донором пары электронов (либо неподделенной, либо находящейся на π - или σ -орбитали).

σ -Орбиталь — орбиталь, образованная при перекрывании атомных орбиталей, симметричных относительно линии, соединяющей центры атомов.

π -Орбиталь — орбиталь, образованная боковым перекрыванием атомных орбиталей (p - или d -типа), антисимметричных относительно линии связи.

Орбитальный контроль — ситуация, когда направление реакции определяется энергиями и условиями перекрывания граничных орбиталей атомов реагентов.

Перегруппировка — реакция, в ходе которой структура субстрата меняется с образованием продукта, изомерного исходному, т. е. без изменения молекулярной формулы.

Переходное состояние (активированный комплекс) — состояние системы, соответствующее максимуму на энергетическом профиле реакции; перегруппировка атомов, находящаяся в переходном состоянии.

Полная электронная плотность, ρ_μ — сумма электронных плотностей по занятым МО:

$$\rho_\mu = \sum_{i=1}^{\text{зан.}} 2g_i c_{i\mu}^2.$$

Полная π -электронная энергия молекулы, $E_\pi(\text{полн.})$ — сумма энергий занятых МО с учетом их заселенности:

$$E_\pi(\text{полн.}) = \sum_{i=1}^{\text{зан.}} g_i \varepsilon_i,$$

где ε_i — собственная энергия МО, g_i — заселенность МО.

Поляризуемость — способность связи к поляризации под влиянием внешнего магнитного поля, химического реагента или растворителя.

Полярность связи — мера смещения электронной плотности к одному из атомов вследствие различий в их электроотрицательности.

Порядок реакции — показатель степени при концентрации вещества в кинетическом уравнении реакции.

Потенциал ионизации — энергия, необходимая для отрыва электрона от молекулы; первый потенциал ионизации I_1 соответствует энергии отрыва электрона с ВЗМО.

Присоединение — реакция, в ходе которой реагент присоединяется по кратной связи молекулы субстрата.

Промежуточное соединение — частица, энергия которой соответствует минимуму энергии, расположенному на энергетической кривой между двумя максимумами; промежуточными соединениями часто выступают карбокатионы, карбанионы, радикалы.

Разрыхляющая молекулярная орбиталь — молекулярная орбиталь, имеющая более высокую энергию, чем исходные атомные орбитали.

Реагенты — исходные соединения в органических реакциях.

Резонанс — представление реальной структуры молекулы с помощью гипотетических «канонических» структур.

Резонансный интеграл, β — величина, оценивающая энергию электрона в поле двух соседних атомов:

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_\mu \phi_\nu d\tau = \beta \quad (\nu = \mu + 1).$$

Сверхсопряжение (гиперконъюгация) — делокализация электронной плотности, осуществляемая за счет взаимодействия σ -орбиталей C—H-связей с соседними p - или π -орбиталями и приводящая к дополнительной стабилизации системы; эффект сверхсопряжения обозначается M_h .

Свободная энергия активации ΔG^\ddagger — минимальное количество энергии, необходимое для превращения исходных веществ (или вещества) в активированный комплекс.

Связывающая молекулярная орбиталь — молекулярная орбиталь, имеющая более низкую энергию, чем исходные атомные орбитали.

π -Связь — ковалентная связь, формируемая π -орбиталями.

σ -Связь — ковалентная связь, формируемая σ -орбиталями.

Семиполярные (донорно-акцепторные) связи — ковалентные связи, образование которых сопровождается возникновением противоположных по знаку зарядов на соседних атомах.

Синхронные реакции — реакции, протекающие без промежуточного образования ионов и радикалов: разрыв старых и образование новых связей протекает одновременно.

Скоростьлимитирующая стадия — наиболее медленная стадия реакции, скорость которой лимитирует протекание всего процесса.

Сопряжение — делокализация электронов, осуществляемая за счет бокового перекрытия π - или p -орбиталей заместителя с π -орбиталями связей цепи или ароматического цикла; эффект сопряжения обозначается буквой M .

Сопряженная кислота — катион или нейтральная молекула, образующаяся в результате присоединения протона к основанию Брэнстеда.

Сопряженное основание — анион или нейтральная молекула, образующаяся в результате отщепления протона от кислоты Брэнстеда.

Структурные изомеры — изомеры, имеющие различную последовательность связывания атомов.

Субстрат — один из органических реагентов, имеющих, как правило, более сложное строение, который под действием реагента превращается в продукт реакции.

Теорема Купманса — утверждение, устанавливающее соотношение между потенциалом ионизации молекулы и энергией занятой МО, а также между электронным сродством и энергией свободной МО. Согласно этой теореме значение потенциала ионизации приравнивают значению энергии соответствующей занятой МО, взятому с обратным знаком. Значение электронного сродства приравнивают значению энергии соответствующей свободной МО, взятому с обратным знаком.

Термодинамически контролируемая органическая реакция — такая реакция, конечный состав продуктов в которой определяется разностью свободных энергий образующихся и исходных веществ.

Тетраэдрическая гибридизация — вид гибридизации, при которой четыре эквивалентные sp^3 -орбитали направлены к углам правильного тетраэдра под углом $109^\circ 28'$.

Тригональная гибридизация — вид гибридизации, при которой три эквивалентные sp^2 -орбитали располагаются в одной плоскости под углом 120° .

Уходящая группа — замещаемая группа в молекуле субстрата.

Функциональная группа — атом или группа определенным образом связанных атомов, наличие которой в молекуле органического вещества придает ему характерные свойства и определяет его принадлежность к тому или иному классу.

Электронная плотность — плотность вероятности обнаружения электрона в данной точке конфигурационного пространства; определяется как произведение

$$\rho_{i\mu} = g_i c_{i\mu}^2,$$

где $c_{i\mu}$ — собственный коэффициент i -й МО на μ -м атоме, g_i — заселенность i -й МО.

Электронное сродство — энергия присоединения электрона к молекуле; первое значение электронного сродства A_1 соответствует энергии электрона, присоединяющегося к НСМО.

Электроакцепторные группы (заместители) — группы (заместители), притягивающие к себе электроны.

Электродонорные группы (заместители) — группы (заместители), отталкивающие от себя электроны.

Электроотрицательность — количественная характеристика, описывающая способность атома смещать к собственной электронной оболочке общие электронные пары.

Электрофил — реагент, который в ходе реакции принимает электронную пару для образования ковалентной связи с субстратом.

Элиминирование — реакция, в ходе которой от субстрата отщепляется молекула или частица.

Энергетическая диаграмма (профиль) реакции — график зависимости энергии реагирующей системы (ордината) от некоторого параметра (абсцисса), измеряющего развитие изучаемого процесса и называемого «координата реакции».

Энергия связи — средняя величина энергии, требуемой для гомолитического расщепления связи (энергия диссоциации).

Эффект сопряжения (мезомерный эффект) — эффект смещения электронной плотности с участием электронов сопряженных кратных связей.

pK_a — количественная мера кислотности соединения:

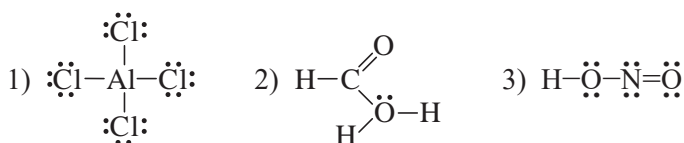
$$pK_a = -\lg K_a.$$

pK_b — количественная мера основности соединения:

$$pK_b = -\lg K_b.$$

1.2. РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1.1. Какие из структур 1–3 являются ионами?



Ответ.

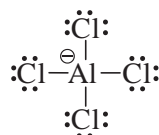
Структура 1 — анион:

$$Z_{\text{Al}} = 3 - 0 - 4 = -1$$

$$Z_{\text{Cl}} = 7 - 6 - 1 = 0$$

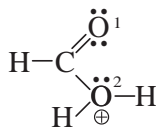
Сумма зарядов в структуре:

$$-1 + 4 \cdot 0 = -1.$$



Структура 2 — катион:

$$\begin{aligned} Z_C &= 4 - 0 - 4 = 0 \\ Z_{O_1} &= 6 - 4 - 2 = 0 \\ Z_{O_2} &= 6 - 2 - 3 = +1 \\ Z_{H_1} = Z_{H_2} = Z_{H_3} &= 1 - 0 - 1 = 0 \end{aligned}$$

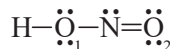


Сумма зарядов в структуре

$$0 + 0 + 1 + 0 = +1.$$

Структура 3 не является ионом:

$$\begin{aligned} Z_N &= 5 - 2 - 3 = 0 \\ Z_{O_1} &= 6 - 4 - 2 = 0 \\ Z_{O_2} &= 6 - 4 - 2 = 0 \\ Z_H &= 1 - 0 - 1 = 0 \end{aligned}$$



Сумма зарядов в структуре 3 равна нулю.

Пояснение. Заряды (Z) на атомах рассчитываются по эмпирическому соотношению:

$$Z = G - N - B,$$

где G — число валентных электронов (номер группы) у атома, N — число неподеленных электронов у атома, B — число двухэлектронных связей у атома.

Задача 1.2. Предскажите геометрическую форму следующих частиц:

- а) BF_3 б) $CHCl_3$ в) $H-\overset{\overset{O}{||}}{C}-H$ г) HCN
 д) NH_4^{\oplus} е) CH_3^{\oplus} ж) CH_3^{\ominus}

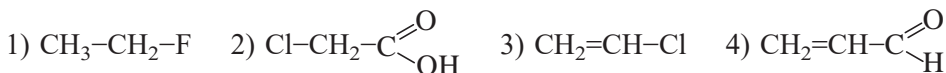
Ответ.

- а) плоская (тригональная ориентация электронных пар В-атома);
 б) пирамида (тетраэдрическая ориентация электронных пар С-атома);
 в) плоская (тригональная ориентация электронных пар С-атома);
 г) линейная (диагональная ориентация электронных пар С-атома);
 д) пирамида (тетраэдрическая ориентация электронных пар N-атома);
 е) плоская (тригональная ориентация электронных пар С-атома);
 ж) пирамида (тетраэдрическая ориентация электронных пар С-атома).

Пояснение. Теория отталкивания валентных электронных пар (Р. Гиллеспи, 1972 г.) устанавливает зависимость между геометрией молекулы и отталкиванием пар электронов как неподеленных (НЭП), так и участвующих в образовании связей: молекула стремится принять форму, в которой отталкивание электронных пар связей и НЭП является минимальным.

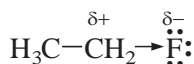
Если число связей и НЭП у атома в молекуле или частице равно четырем, то атом стремится к их тетраэдрической ориентации; если трем — к тригональной; двум — к диагональной.

Задача 1.3. Условными символами покажите направление индуктивного эффекта и эффекта сопряжения в соединениях 1–4.

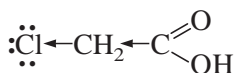


Какие заместители в этих соединениях являются электронодонорными, а какие — электроноакцепторными?

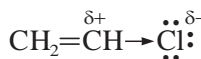
Ответ. В соединении 1 фтор проявляет только отрицательный индуктивный эффект ($-I$) по σ -связи углерод–фтор и является электроноакцепторным заместителем.



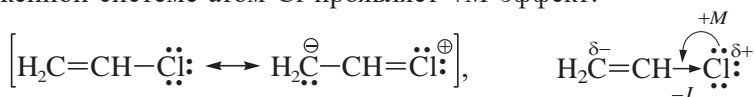
В соединении 2 атом хлора и карбоксильная группа не сопряжены. Хлор является электроноакцепторным заместителем с $-I$ -эффектом:



В соединении 3 хлор проявляет $-I$ -эффект:

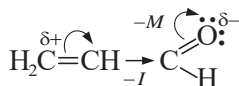


Кроме того орбиталь НЭП хлора сопряжена с орбиталью π -связи. В этой сопряженной системе атом Cl проявляет $+M$ эффект:



Поскольку $|-I| > |+M|$, атом хлора — электроноакцептор.

В акролеине (соединение 4) формильная группа проявляет $-M$ -эффект, а по σ -связи углерод–углерод оказывает $-I$ -эффект; она является электроноакцепторным заместителем.



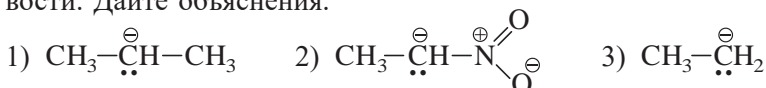
Задача 1.4. Расположите в порядке возрастания кислотных свойств следующие соединения: этанол, фенол, вода, нитроуксусная кислота, уксусная кислота. Дайте объяснение.

Ответ.

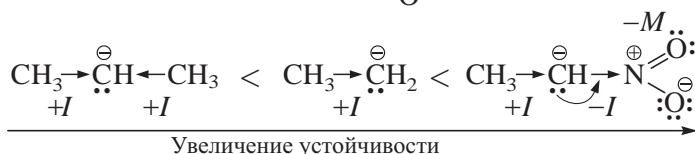


Пояснение. Этанол и вода — наиболее слабые кислоты, поскольку отрицательный заряд в этоксид- и гидроксид-ионах полностью локализован на О-атомах; фенол и уксусная кислота — более сильные кислоты, поскольку отрицательный заряд в феноксид- и ацетат-ионах делокализован по механизму сопряжения; нитроуксусная кислота — наиболее сильная в этом ряду, поскольку отрицательный заряд в нитроацетат-ионе делокализован с участием и $-M$, и $-I$ -эффектов.

Задача 1.5. Расположите частицы 1–3 в порядке возрастания их устойчивости. Дайте объяснения.

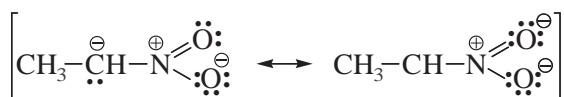


Ответ.



Пояснение. Электронодонорные метильные группы дестабилизируют анион вследствие большей локализации электронной плотности на отрицательно заряженном С-атоме.

В третьей частице нитрогруппа проявляет $-I$ и $-M$ -эффекты, оттягивая на себя электронную плотность с С-атома, что делает частицу более устойчивой:

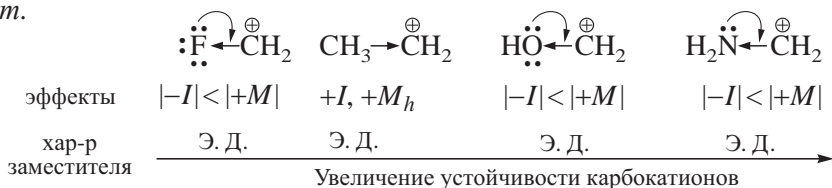


Задача 1.6. Стабилизация карбокатионов $\text{X}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2$ заместителями X оценивается следующими значениями энергии стабилизации $E_{\text{ст}}$. (ккал/моль):

X	F	CH ₃	OH	NH ₂
$E_{\text{ст}}$	14,2	30,2	53,8	87,3

Объясните указанную последовательность.

Ответ.

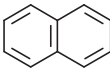


Пояснение. Заместители, проявляющие донорные эффекты относительно $\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2$ -группы, стабилизируют карбокатион, а электроноакцепторные — дестабилизируют. Метильная группа проявляет донорные $+I$ и $+M_h$ -эффекты, которые увеличивают стабильность карбокатиона. В трех других случаях индуктивный эффект оказывает акцепторное влияние, но

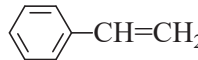
над ним превалирует донорный эффект сопряжения $+M$, влияние которого увеличивается в ряду $F < OH < NH_2$.

1.3. ЗАДАЧИ

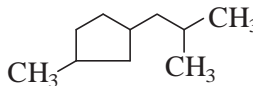
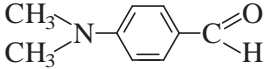
Задача 1.7. Определите принадлежность к классу следующих соединений:

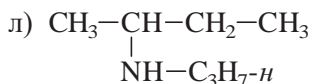
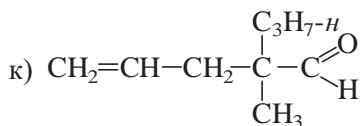
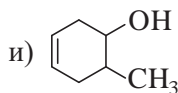
- а) $CH_3-CH_2-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}$ б) CH_3-CH_2-Br в) CH_3-CH_2-OH
 г) $CH_3-CH=CH-CH_3$ д) $CH_3-C \equiv C-CH_3$ е) $CH_3-CH_2-NH_2$
 ж) $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$ з) $CH_3-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}-CH_3$ и) 
 к) $CH_3-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}$

Задача 1.8. Определите функциональные группы в следующих веществах:

- а)  б) $CH_3-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}-CH_2-CH_3$ в) $CH_3-C \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown CN \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$
 стирол метил(этил)кетон циангидрин ацетона
 г) $CH_3-CH \begin{matrix} \diagup C=O \\ \diagdown OH \\ | \\ OH \end{matrix}$ д) $CH_3-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}-CH_3$ е) $CH_2=CH-Cl$
 молочная кислота ацетон винилхлорид
 ж) $CH_3-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix}$
 этилацетат

Задача 1.9. Назовите следующие соединения по систематической номенклатуре:

- а) $CH_3-CH \begin{matrix} | \\ CH_3 \end{matrix}-CH_2-CH_2-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix}$ б) $NH_2-CH_2-CH_2-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$
 в) $CH_3-CH=CH-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix}$ г) $(CH_3)_2C \begin{matrix} | \\ I \end{matrix}-CH_2-CH_2-C \equiv CH$
 д) $(CH_3)_2CH-CH \begin{matrix} | \\ OH \end{matrix}-CH \begin{matrix} | \\ CH=CH_2 \end{matrix}-CH_2-CH_2-CH_3$ е) 
 ж)  з) $CH_3-CH_2-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O-CH(CH_3)_2 \end{matrix}$



Задача 1.10. По названию напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) диметилдиизопропилметан; б) 4-метил-2-пропил-4-гексен-1-ол;
 в) 5-иод-5-метил-1-гексин; г) 4,4-диметил-2-пентен;
 д) 1-хлор-2-бутанол; е) 3-бутеналь;
 ж) 2-метил-7-нитро-5-фтор-2-гептеновая кислота;
 з) α -хлормасляная кислота; и) 2-бром-3-метилциклопентанол;
 к) 4-хлортолуол; л) 2-гидроксibenзойная кислота.

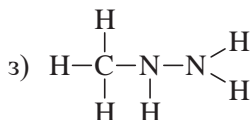
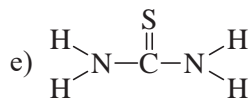
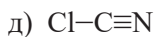
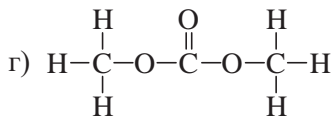
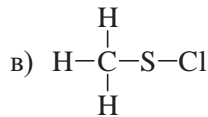
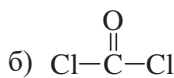
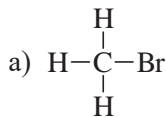
Задача 1.11. Изобразите структуры Льюиса для следующих соединений:

- а) SiH_4 , б) SiCl_4 , в) C_2H_6 , г) CH_3NH_2 , д) MgCl_2 ,
 е) Br_2 , ж) CS_2 , з) H_2CO_3 , и) C_3H_6 , к) HF ,
 л) NaF , м) MgO , н) CH_3Cl , о) CH_3CN , п) CH_3OH .

Задача 1.12. Определите формальные заряды фрагментов молекул (каждая черточка представляет собой ковалентную связь с какой-либо группой):

- а) $-\ddot{\text{S}}:$ б) $-\overset{|}{\text{S}}-$ в) $-\overset{|}{\text{N}}-$ г) $-\overset{|}{\text{N}}-$ д) $-\overset{|}{\text{C}}-$ е) $-\overset{|}{\text{C}}-$ ж) $-\overset{|}{\text{C}}-$
 з) $-\overset{|}{\text{O}}-$ и) $\text{H}:$ к) $-\ddot{\text{S}}-$ л) $-\overset{|}{\text{Br}}:$ м) $-\overset{|}{\text{Br}}-$ н) $-\overset{|}{\text{N}}-$
 о) $-\overset{|}{\text{O}}-$ п) $-\overset{|}{\text{O}}:$ р) $-\overset{|}{\text{C}}-$ с) $:\overset{|}{\text{Cl}}:$ т) $-\overset{|}{\text{N}}:$

Задача 1.13. Запишите приведенные ниже формулы в виде структур Льюиса:



Ни один атом не должен иметь формального заряда.

Задача 1.14. Изобразите структуры Льюиса: все атомы (кроме H) должны иметь октет электронов. Какие из них имеют семиполярную связь?

- а) CH_3OH , метанол; б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, этанол; в) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$, кетен;
г) CH_3NO_2 , нитрометан; д) HCOOH , муравьиная кислота.

Задача 1.15. Изобразите структуры Льюиса для каждого из следующих органических соединений:

- а) $\text{CH}_3\text{CH}_2^{\oplus}$, этил-катион; б) $\text{CH}_3\text{CH}_2^{\ominus}$, этил-анион;
в) $\text{CH}_3\text{CH}_2^{\bullet}$, этил-радикал; г) $\text{CH}_3-\text{O}^{\ominus}$, метоксид-ион;
д) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$, винилхлорид; е) $\text{CH}_3\text{NH}_3^{\oplus}$, ион метиламмония;
ж) $\text{CH}_3\text{OH}_2^{\oplus}$, ион метилоксония; з) CHO^{\oplus} , формил-катион;
и) ClCH_2^{\bullet} , хлорметил-радикал; к) $\text{CH}_3\text{OCH}_2^{\bullet}$, метоксиметил-радикал.

Задача 1.16. Укажите число σ - и π -связей в каждой молекуле:

- а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, б) $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$, в) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCH}_3$,
г) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$, д)

Задача 1.17. Дайте трехмерное изображение каждого соединения.

- а) CH_3Cl , б) CH_2Cl_2 , в) CHCl_3 , г) CCl_4 , д) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$,
е) $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, ж) $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$, з) BrCN , и) $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$.

Определите, какие молекулы будут иметь суммарный дипольный момент, отличный от нуля, и куда он будет направлен.

Задача 1.18. Для каждой из молекул обозначьте типы орбиталей (s , p , sp , sp^2 или sp^3), которые образуют их связи. Укажите σ - и π -связи.

- а) $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-\text{C} \\ \text{Br} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{H} \end{array}$ б) $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}=\text{CHBr} \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{Cl} \end{array}$ в) $\begin{array}{c} \text{H}-\text{C} \\ \text{O} \\ \text{H} \end{array}$

Задача 1.19. Укажите тип гибридизации атомов углерода в следующих молекулах:

- а) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ б) $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ в)

Задача 1.20. Укажите σ - и π -связи в следующих молекулах:

- а) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{:} \\ \parallel \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} \end{array}$ б) $\text{N}\equiv\text{N}$ в) $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{N}-\text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ г) $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$

Объясните, как образованы эти связи.

[. . .]

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

ПЕРИОД	РЯД	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII								2		
1	1	1 H водород 1,00794																2 He гелий 4,002602	
2	2	3 Li литий 6,941	4 Be бериллий 9,012182	5 B бор 10,811	6 C углерод 12,011	7 N азот 14,00674	8 O кислород 15,9994	9 F фтор 18,9984032										10 Ne неон 20,1797	
3	3	11 Na натрий 22,989768	12 Mg магний 24,3050	13 Al алюминий 26,981539	14 Si кремний 28,0855	15 P фосфор 30,973762	16 S сера 32,066	17 Cl хлор 35,4527											18 Ar аргон 39,948
4	4	19 K калий 39,0983	20 Ca кальций 40,078	21 Sc скандий 44,955910	22 Ti титан 47,88	23 V ванадий 50,9415	24 Cr хром 51,9961	25 Mn марганец 54,93805	26 Fe железо 55,847	27 Co кобальт 58,93320	28 Ni никель 58,69								
	5	29 Cu медь 63,546	30 Zn цинк 65,39	31 Ga галлий 69,723	32 Ge германий 72,63	33 As мышьяк 74,92159	34 Se селен 78,96	35 Br бром 79,904											
5	6	37 Rb рубидий 85,4678	38 Sr стронций 87,62	39 Y иттрий 88,90585	40 Zr цирконий 91,224	41 Nb ниобий 92,90638	42 Mo молибден 95,96	43 Tc технеций 97,9072	44 Ru рутений 101,07	45 Rh родий 102,90550	46 Pd палладий 106,42								
	7	47 Ag серебро 107,8682	48 Cd кадмий 112,411	49 In индий 114,82	50 Sn олово 118,710	51 Sb сурьма 121,76	52 Te теллур 127,60	53 I йод 126,90447											
6	8	55 Cs цезий 132,90543	56 Ba барий 137,327	57 La лантан 138,9055	58 Ce гафний 140,90768	59 Pr прометий 140,90768	60 Nd неодим 144,24	61 Pm прометий [144,91]	62 Sm самарий 150,36	63 Eu европий 151,965	64 Gd гадолий 157,25	65 Tb тербий 158,92534	66 Dy диспрозий 162,50	67 Ho гольмий 164,93032	68 Er эрбий 167,26	69 Tm тулий 168,93421	70 Yb иттербий 173,04	71 Lu лютеций 174,967	
	9	79 Au золото 196,96654	80 Hg ртуть 200,59	81 Tl таллий 204,3833	82 Pb свинец 207,2	83 Bi висмут 208,98037	84 Po полоний [209,99]	85 At астат [209,99]											
7	10	87 Fr франций [223,02]	88 Ra радий [226,03]	89 Ac актиний [227,03]	90 Th торий [232,03772]	91 Pa протактиний [231,03602]	92 U уран [238,02891]	93 Np нептуний [237,0482]	94 Pu плутоний [244,0642]	95 Am америгий [243,0614]	96 Cm курий [247,0703]	97 Bk берклий [247,0703]	98 Cf калifoфорий [251,0796]	99 Es эйшштейний [252,083]	100 Fm фермий [257,0951]	101 Md менделеев [258,099]	102 No нобелий [259,1009]	103 Lr лоуренсий [260,105]	
	11	111 Rg рентгений [272]	112 Cn коперниций [285]	113 Nh нихоний [284]	114 Fl флеровий [289]	115 Mc московий [288]	116 Lv ливенорморий [292]	117 Ts теннессон [294]	118 Og оганессон [294]										



58 лантаноиды Ce 140,115	59 церий Pr 140,90765	60 празеодим Nd 144,24	61 неодим Pm [144,91]	62 прометий Sm 150,36	63 самарий Eu 151,965	64 европий Gd 157,25	65 гадолий Tb 158,92534	66 тербий Dy 162,50	67 диспрозий Ho 164,93032	68 гольмий Er 167,26	69 эрбий Tm 168,93421	70 тулий Yb 173,04	71 лютеций Lu 174,967
90 актиноиды Th 232,0381	91 торий Pa 231,0359	92 протактиний U 238,0289	93 уран Np [237,0482]	94 нептуний Pu [244,0642]	95 америгий Am [243,0614]	96 курий Cm [247,0703]	97 берклий Bk [247,0703]	98 калifoфорий Cf [251,0796]	99 эйшштейний Es [252,083]	100 фермий Fm [257,0951]	101 менделеев Md [258,099]	102 нобелий No [259,1009]	103 лоуренсий Lr [260,105]

Задачник содержит большое количество задач и упражнений разного уровня сложности по всем разделам органической химии, что делает его адаптированным к любой категории учащихся, в том числе стремящимся к более глубокому изучению предмета.

Задачник по органической химии подготовлен в комплекте с учебником (Органическая химия: пятое издание, в 3-х томах / В.Ф. Травень) и практикумом (Практикум по органической химии / В.Ф. Травень, А.Е. Щекотихин).

Для студентов, аспирантов и преподавателей химических факультетов университетов и химико-технологических вузов.