

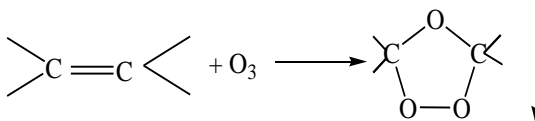
Краткие рекомендации для учащихся к решению задач по теоретическому качественному и структурному анализу органических веществ и превращению одних веществ в другие.

Виды заданий и последовательность их выполнения

А. Принадлежность соединения к определённому классу – качественная реакция на функциональную группу.

- (1). Тесты на непредельность: ($C=C$) и ($C \equiv C$)
 (а) обесцвечивание раствора Br_2 ;
 (б) обесцвечивание раствора $KMnO_4$ (окисление)

- (2). Наличие связи ($C=C$):
 образование осадка озонида:



- 3). Наличие связи ($C \equiv C$) в алкин-1 ($R - C \equiv CH$):
 появление осадка ацетиленида с $[Ag(NH_3)_2]OH$ (качественная реакция на ацетиленидный водород).

алкин-2 ($R - C \equiv C - R$) такого осадка не даёт.

- (4). Обнаружение карбонильного кислорода (в альдегидах и в кетонах):

- (а) осадки с H_2N-X (оксимы с $H_2N - OH$, гидразоны с H_2N-NH_2 или с $H_2N - NH - C_6H_5$ – фенилгидразоны);
 (б) осадки с $NaHSO_3$ (бисульфитные производные).

- (5). Обнаружение альдегидной группы:

(а) реакция "серебряного зеркала" с $[Ag(NH_3)_2]OH \xrightarrow{t^\circ} Ag \downarrow$;

(б) реакция "медного зеркала" с $Cu(OH)_2 \xrightarrow{t^\circ} Cu_2O$
 (голубой) (жёлтый)

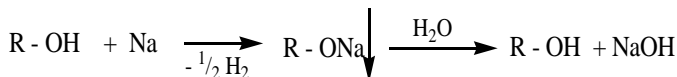
Кетоны этих реакций не дают.

- (6). Обнаружение фенолов:

- (а) яркое окрашивание с раствором $FeCl_3$;

- (б) растворяются в щелочах (реагируют);
 (в) спирты (в том числе и ароматические) со щелочами не реагируют.

(7). Обнаружение спиртов (две последовательные реакции):



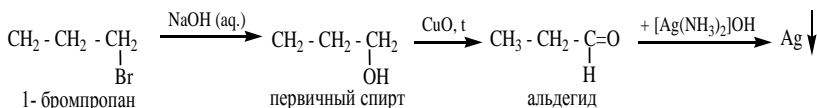
щелочная среда

Б. Различить изомеры (способы):

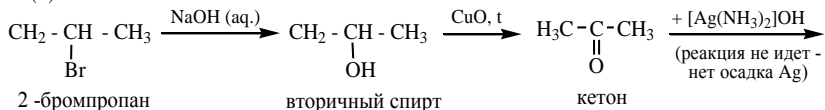
(1). Проявить (выявить) различия в свойствах, подобрав реагент, который реагирует с одним изомером и не реагирует с другим (например, "серебряное зеркало" есть с альдегидом, но нет с кетоном; или: и пропен, им циклопропан обесцвечивают раствор Br_2 , но раствор KMnO_4 обесцвечивается только пропеном, а циклопропаном - нет).

(2) Провести одинаковые реакции, в результате которых образуются разные продукты, которые в свою очередь, легко различить, например:

(а)



(б)



В. Установить структуру соединения по Б.ф. и химическим свойствам:

(1) Сначала - **изомерный прогноз**, - построить структурные формулы **всех возможных изомеров этого состава**.

(2) Затем, в соответствии с проявляемыми данным соединением химическими свойствами, исключаются те изомеры, которые таких свойств проявлять не могут.

(3) Выбирается тот изомер, который **отвечает всем** приведённым **требованиям** условия (имеет перечисленные химические свойства).

Г. Осуществить превращение одного вещества в другое:

Здесь необходимо предложить последовательную серию **химически реальных реакций**, используя химические свойства и способы получения органических соединений конкретных классов:

- (1) **выявить различия** исходного и конечного соединений: (а) по составу, (б) по классу, (в) по структуре;
- (2) составить план необходимых изменений и возможной (предположительной) схемы реакций **в противоположной последовательности** (от требуемого соединения к исходному) - способы получения класса соединений "правого" вещества и возможный класс "левого" (предыдущего) вещества и так проследить до исходного соединения;
- (3) написать соответствующие реакции с указанием условий их реализации.

I. Номенклатура.




Общая схема [М.н.]

| | | |
|---|--------------------------------|--|
| «Адреса» и названия заместителей (R- и «младшие» функциональные группы) | Название базового углеводорода | Названия и «адреса» функциональных групп |
|---|--------------------------------|--|

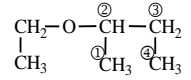
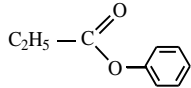
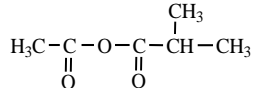
Нумеруется С – цепь со стороны старшей функциональной группы до другой старшей (обязательно от первичного С до первичного С).

Функциональные группы по убыванию старшинства

[(а) – основное название; (б) – заместительное название]

| | | | | | |
|--|--|--|--------------------------|-----------------------------|--|
| -COOH |  |  | -OH | -OR |  |
| (а) «-овая» кислота (б) «карбоксо-» | (а) «-аль» (б) «оксо-» (в) «формил-» | (а) «-он» (б) «оксо-» | (а) «-ол» (б) «окси-» | (а) (б) «алкокси-» | (а) (б) «амино-» |

Примеры названий некоторых сложных соединений

| | | | |
|---|---|---|---|
| Простой эфир | Сложный эфир | Смешанный ангидрид | Соли |
|  |  |  | R-COONH ₄ , R-COONa, (R-COO) ₂ Zn |

| | | | |
|--|---|---|--|
| Этилвторбутиловый эфир [2 – этоксибутан] | [Фениловый эфир пропановой кислоты] (Фенилпропионат) | [Ангидрид этановой и 2-метилпропановой кислоты] (уксусно-изомасляный) | [алканоат аммония, натрия, цинка] |
|--|---|---|--|

II. Три источника изомерии органических соединений.

- 1) различия химического строения;
- 2) различия электронного строения;
- 3) различия пространственного строения.

III. Шесть типов органических реакций.

1) **Замещение** (галогенирование, нитрование, сульфирование, цианирование и др.).

(а) Cl_2 замещает атомы Н только в углеводородной части молекулы;

(б) замещение О-содержащих групп атомов реализуется действием только PCl_5 или SOCl_2 ;

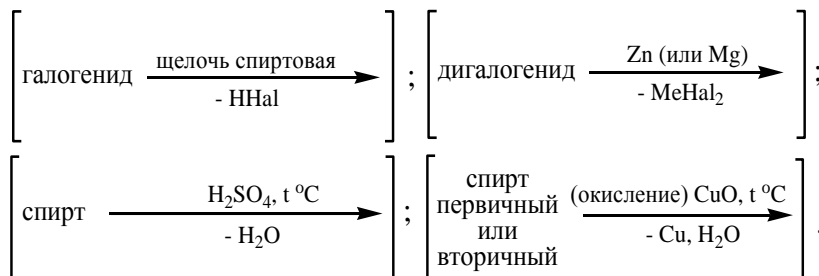
(в) замещение атомов NaI на другие атомы или группы атомов даёт возможность получить органические соединения различных классов.

2) **Изомеризация** (перегруппировка).

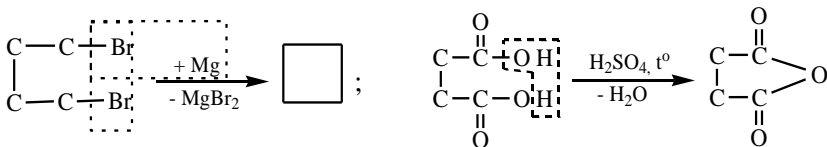
Идёт или под внешними воздействиями - давление, катализатор, $t^\circ\text{C}$ – или самопроизвольно, - *таутомерия*, - например, кето-енольная.

3) **Отщепление.**

(а) визиальное отщепление - способы получения кратных связей:



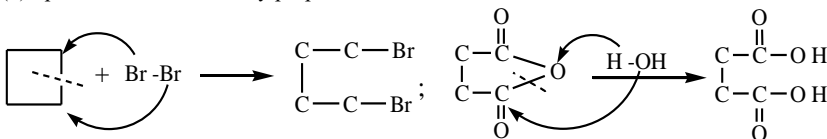
(б) отщепление двух атомов от не соседних атомов молекулы даёт циклическую структуру:



4) **Присоединение** (процессы противоположные отщеплению) – два варианта:

(а) присоединение по кратным связям (C=C), (C≡C), (C=O) и др.

(б) присоединение по месту разрыва цикла

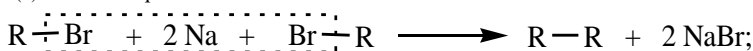


5) **Соединение** – два варианта:

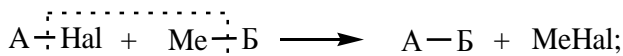
(а) ОЛИГО- (ПОЛИ-) – МЕРИЗАЦИЯ – за счет разрыва кратных связей, например тримеризация алкинов или диеновые синтезы) – без изменения суммарного состава;

(б) КОНДЕНСАЦИЯ – за счет образования побочного продукта, молекула которого составляется из “деталей” разных соединяющихся молекул.

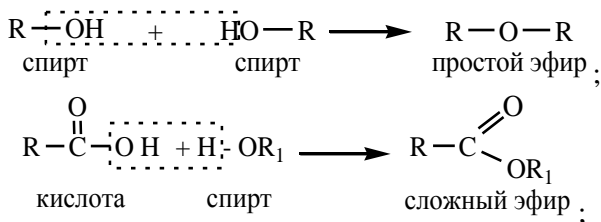
(а) синтез Вюрца

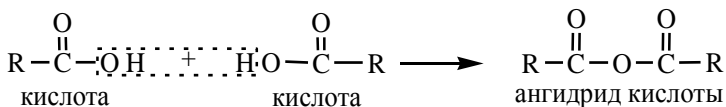


(б) синтеза Вильямсона



(в) межмолекулярная дегидратация (H₂SO₄/t⁰)/(-H₂O):

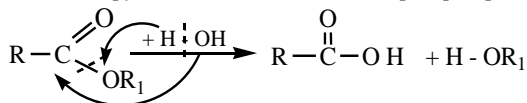




6) **Расщепление** – два варианта:

(а) КРЕКИНГ ($\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \rightarrow \text{C}-\text{C} + \text{C}=\text{C}$) с образованием кратных связей.

(б) ОЛИЗ - расщепление другим веществом, - наиболее распространен ГИДРОЛИЗ:



IV. Правила реагирования органических соединений.

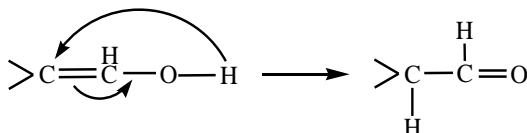
1) **Зайцева** (отщепления и замещения);

2) **Марковникова** (присоединение по кратной связи);

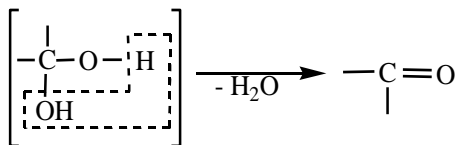
3) **Караша** пероксидный эффект (присоединение НВг в присутствии H_2O_2 – «против» правила Марковникова);

4) **Ориентации в бензольном ядре**: ориентанты I рода (орто-, пара-) и II рода (мета- ориентанты) определяют «адрес» внедрения в бензольное кольцо второго заместителя.

5) **Эльтекова** (неустойчивость и изомеризация енолов)

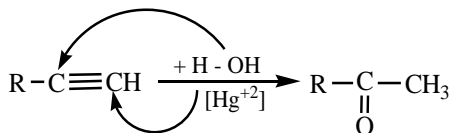


6) **Эрленмейера** (неустойчивость геминальных полиолов)



V. Некоторые именные реакции.

1) **Кучерова** (реакция гидратации алкинов)



1. Получение кратных (C=C) и (C≡C) связей

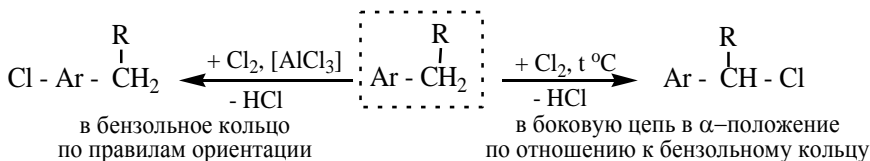
- 1) Отщепление H-Hal действием спиртового раствора щелочи на галогениды У.В.;
- 2) Внутримолекулярная дегидратация спиртов действием H₂SO₄ (конц.) при t °C;
- 3) Дегалогенирование вицинальных дигалогенидов (Zn или Mg).

2. Галогенирование (внедрение атома Hal в органическую молекулу)

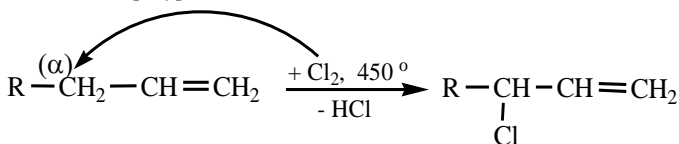
1) Замещение α-Н в углеводородной (У.В.) части молекул

(а) алифатический УВ + Cl₂ (по правилу Зайцева)

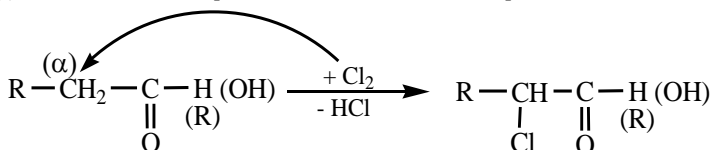
(б) галогенирование ароматических У.В. в разных условиях:



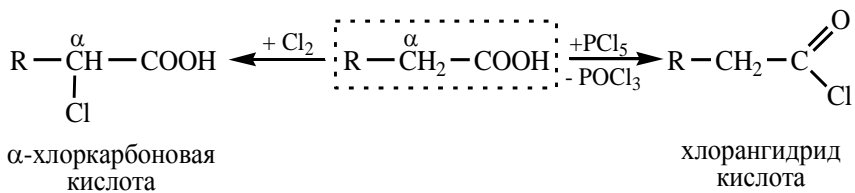
(в) высокотемпературное замещение α-Н в алкенах:



(г) замещение α-Н в карбонильных соединениях и карбоновых кислотах:

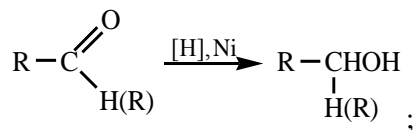


- 2) Присоединение HBr (по C=C или C≡C) по Марковникову или по Карашу (с H₂O₂) и молекул Hal₂.
- 3) Замещение на Hal кислород-содержащих групп действием SOCl₂ или PCl₅ (галоген реагирует только с углеводородной частью таких молекул).

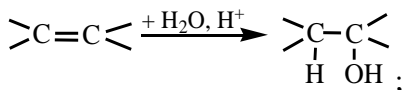


3. Получение группы (-ОН) спиртов

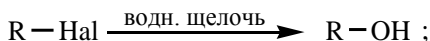
1) Восстановление оксосоединений:



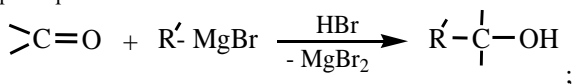
2) Гидратация алкенов:



3) щелочной гидролиз галогенидов:



4) методом Гриньяра:

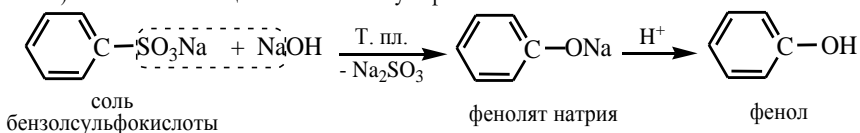


5) восстановление карбоксиллов

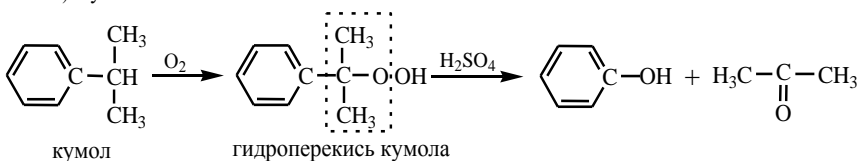


4. Получение фенолов

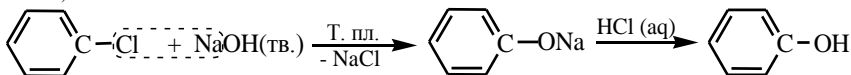
а) Сплавление со щелочами солей сульфокислот



б) Кумольный способ



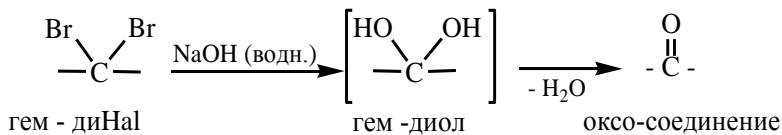
в) Способ Рашига



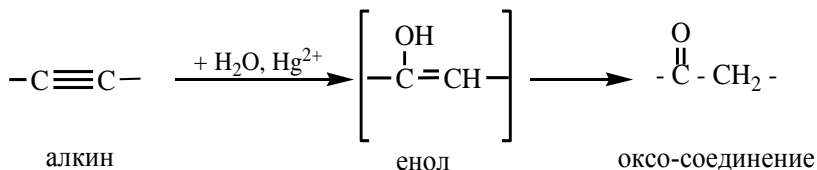
5. Получение оксогрупп $-\overset{\text{O}}{\underset{|}{C}}=O$ и $>C=O$

1) Окисление спиртов (первичного и вторичного соответственно).

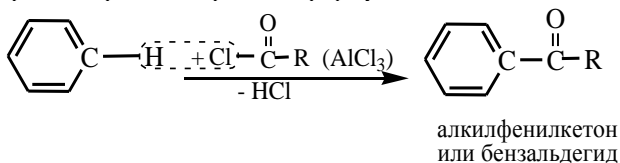
2) Щелочной гидролиз гем-дигалогенидов:



3) Гидратация ацетиленовых У.В. по Кучерову:

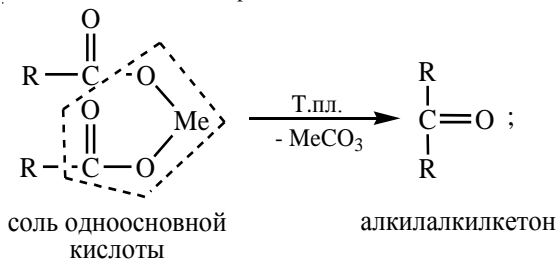


4) Ацилирование аренов по Фриделю-Крафтсу:

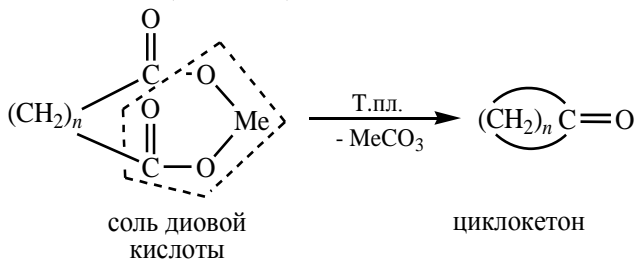


5) Плавление солей двухвалентных металлов (без щелочи):

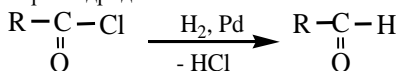
(а) одноосновных кислот → (алифатический алкил – алкилкетон):



(б) Диовых кислот → (циклокетон):

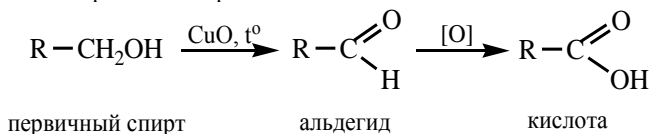


6) Восстановление хлорангидридов:

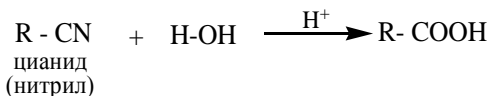


6. Получение карбоксил (COOH)

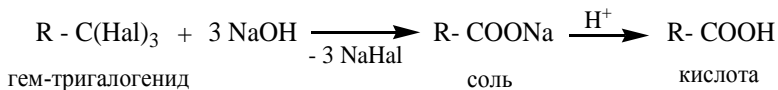
1) Окисление первичных спиртов и альдегидов



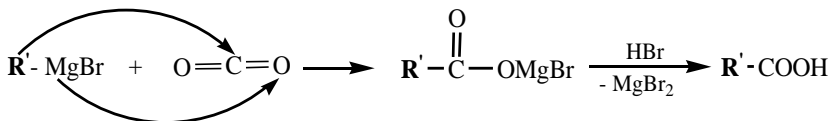
2) Гидролиз цианидов



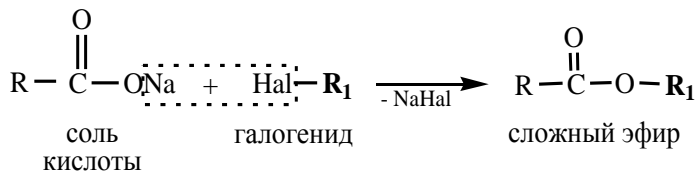
3) Щелочной гидролиз гемм- тригалогенидов



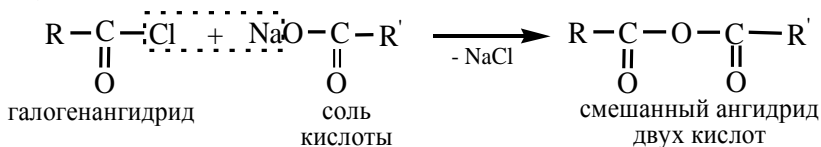
4) По В.Гриньяру из CO₂



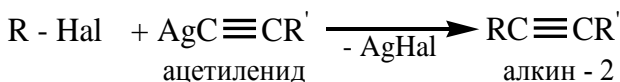
4)



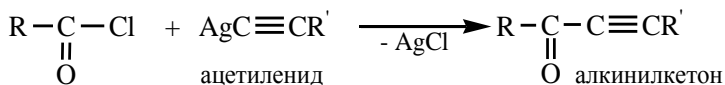
5)



6)



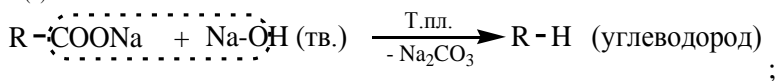
7)



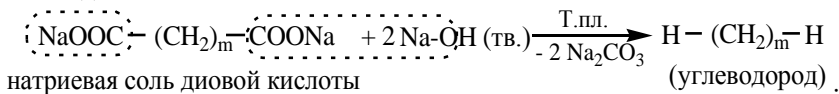
8. Варианты декарбосилирования

1) Сплавление солей со щелочами:

(а)

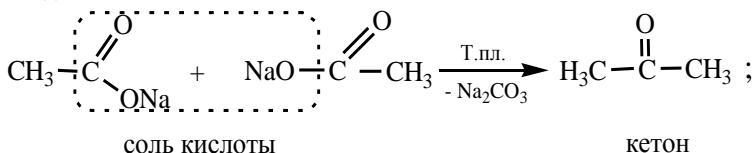


(б)



2) Сплавление солей без щелочи

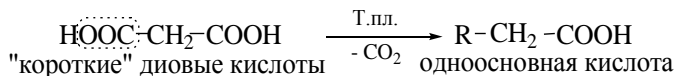
(а)



(б)



3) Плавление кислот с электроакцепторными группами (C₆H₅; COOH и др.) в α-положении:



9. Дегидратация «длинных» диовых кислот

«Длинные» (-1,4- и более) диовые кислоты при нагреве дегидратируются и образуют ангидриды.

