

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

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 ($^{\circ}$)
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:

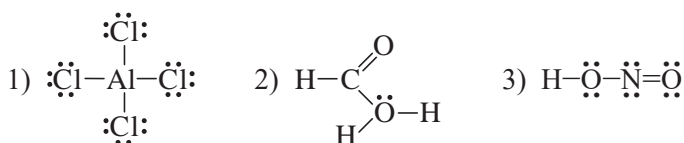
$$pK_a = -\lg K_a.$$

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.

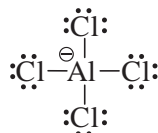
Структура 1 — анион:

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

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

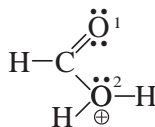
Сумма зарядов в структуре:

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



Структура 2 — катион:

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

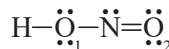


Сумма зарядов в структуре

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

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) $H-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$ г) HCN
 д) NH_4^{\oplus} е) CH_3^{\oplus} ж) CH_3^{\ominus}

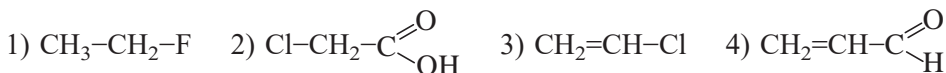
Ответ.

- 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.

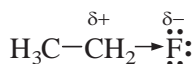
Если число связей и НЭП у атома в молекуле или частице равно четырем, то атом стремится к их тетраэдрической ориентации; если трем — к тригональной; двум — к диагональной.

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

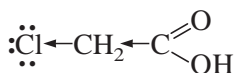


Какие заместители в этих соединениях являются электронодонорными, а какие — электроноакцепторными?

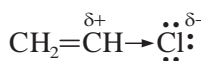
Ответ. В соединении 1 фтор проявляет только отрицательный индуктивный эффект ($-I$) по σ -связи углерод–фтор и является электроноакцепторным заместителем.



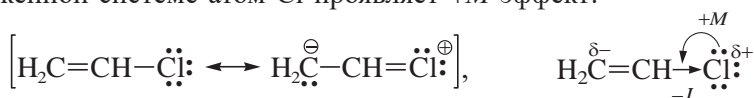
В соединении 2 атом хлора и карбоксильная группа не сопряжены. Хлор является электроноакцепторным заместителем с $-I$ -эффектом:



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

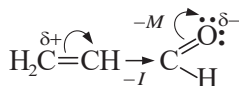


Кроме того орбиталь НЭП хлора сопряжена с орбиталью π -связи. В этой сопряженной системе атом Cl проявляет $+M$ эффект:



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.



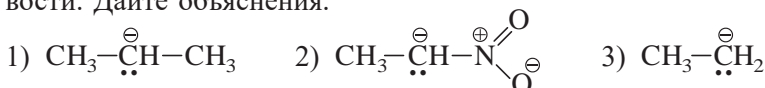
Задача 1.4. Расположите в порядке возрастания кислотных свойств следующие соединения: этанол, фенол, вода, нитроуксусная кислота, уксусная кислота. Дайте объяснение.

Ответ.

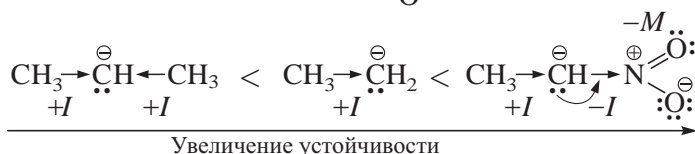


Пояснение. Этанол и вода — наиболее слабые кислоты, поскольку отрицательный заряд в этоксид- и гидроксид-ионах полностью локализован на О-атомах; фенол и уксусная кислота — более сильные кислоты, поскольку отрицательный заряд в феноксид- и ацетат-ионах делокализован по механизму сопряжения; нитроуксусная 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.

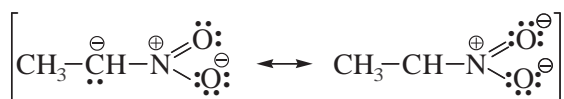


Ответ.



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:

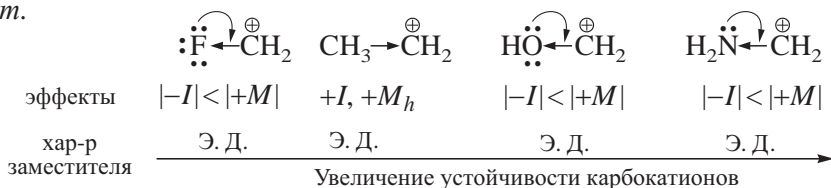


Задача 1.6. Стабилизация карбокатионов $\text{X}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2$ заместителями X оценивается следующими значениями энергии стабилизации $E_{\text{ст}}$. (ккал/моль):

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

Объясните указанную последовательность.

Ответ.

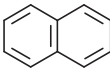


Пояснение. Заместители, проявляющие донорные эффекты относительно $\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2$ -группы, стабилизируют карбокатион, а электроноакцепторные — дестабилизируют. Метильная группа проявляет донорные $+I$ и $+M_h$ -эффекты, которые увеличивают стабильность карбокатиона. В трех других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

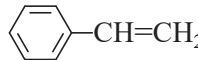
над ним превалирует донорный эффект сопряжения $+M$, влияние которого увеличивается в ряду $F < OH < NH_2$.

1.3. ЗАДАЧИ

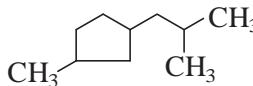
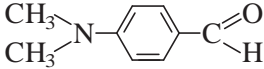
Задача 1.7. Определите принадлежность к классу следующих соединений:

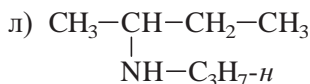
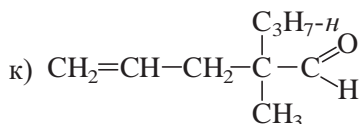
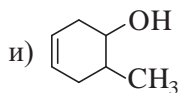
- а) $CH_3-CH_2-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}$ б) CH_3-CH_2-Br в) CH_3-CH_2-OH
 г) $CH_3-CH=CH-CH_3$ д) $CH_3-C \equiv C-CH_3$ е) $CH_3-CH_2-NH_2$
 ж) $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$ з) $CH_3-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}-CH_3$ и) 
 к) $CH_3-C \begin{matrix}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

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) $CH_3-CH \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \\ | \\ OH \end{matrix}$ 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.

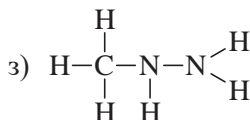
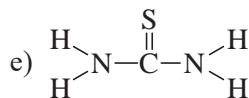
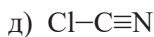
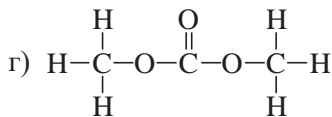
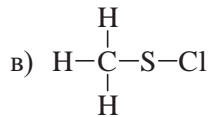
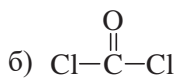
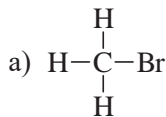
Задача 1.11. Изобразите структуры Льюиса для следующих соединений:

- 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) $-\overset{|}{\text{N}}:$

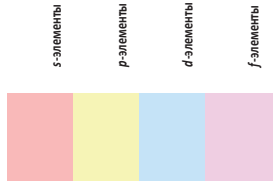
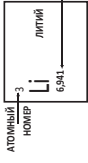
Задача 1.13. Запишите приведенные ниже формулы в виде структур Льюиса:



Ни один атом не должен иметь формального заряда.

PERИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

период	группа	VIII																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
1	1	1	2											2	He	Гелий	4,002602	71	Lu	Лютеций	174,967																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
2	2	3	4	5	6	7	8	9	10											10	Ne	Неон	20,1797	70	Yb	Иттербий	173,054																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
3	3	11	12	13	14	15	16	17	18											18	Ar	Аргон	39,948	69	Tm	Тулий	168,93421																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
4	4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
5	5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
6	6	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000



период	группа	VIII																																																																																																																																																																																																																													
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII																																																																																																																																																																																																															
58	2	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279</

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.