

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Раздел А. Номенклатура и изомерия

А-1. Напишите структурные формулы следующих карбонильных соединений:

- а) метилвинилкетон;
- б) изомасляный альдегид;
- в) глиоксаль;
- г) кротоновый альдегид;
- д) формальдегид.

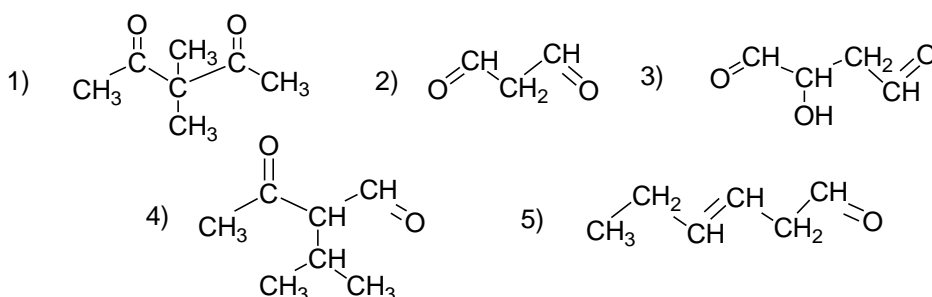
Приведите названия этих соединений по номенклатуре IUPAC.

А-2. Приведите структуры всех изомерных карбонильных соединений состава $C_5H_{10}O$. Назовите их по номенклатуре IUPAC.

А-3. Приведите названия в соответствии с правилами номенклатуры IUPAC и напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) изовалериановый альдегид;
- б) β -хлормасляный альдегид;
- в) метилтретбутил-кетон;
- г) метилаллилкетон;
- д) α -ацетилпропионовый альдегид.

А-4. Приведите названия в соответствии с правилами номенклатуры IUPAC для следующих соединений:



А-5. Напишите структурные формулы шести изомерных карбонильных соединений состава C_4H_6O . Назовите их по номенклатуре IUPAC.

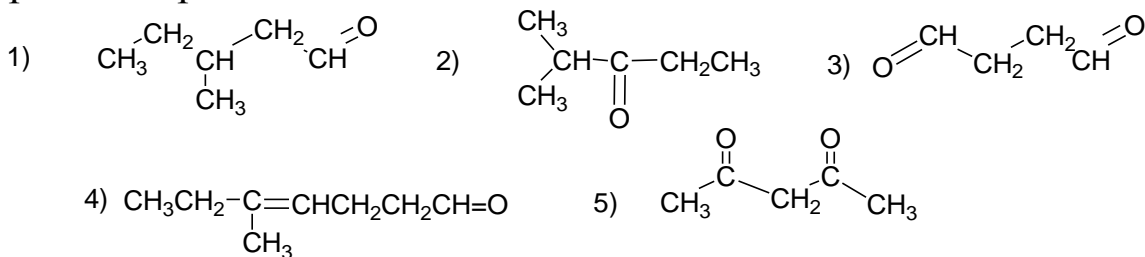
A-6. Приведите структурные формулы для карбонильных соединений, удовлетворяющих следующим условиям:

- а) альдегид $C_5H_{10}O$, не имеющий α -атомов водорода;
 - б) метилкетон $C_6H_{10}O$ с линейным углеродным скелетом;
 - в) альдегид состава $C_5H_{10}O$, молекула которого хиральна;
 - г) альдегид состава C_4H_6O , существующий в виде *цис*- и *транс*-изомеров;
 - д) кетон C_4H_6O , не имеющий двойных $C=C$ связей.
- Назовите их по номенклатуре IUPAC.

A-7. Напишите структурные формулы и назовите по номенклатуре IUPAC следующие соединения:

- а) пропионовый альдегид;
- б) ацетон;
- в) метилглиоксаль;
- г) метилизобутилкетон;
- д) формилуксусный альдегид.

A-8. Назовите следующие карбонильные соединения по номенклатуре IUPAC, укажите те из них, для которых возможна пространственная изомерия, приведите проекционные формулы стереоизомеров.



A-9. Приведите структурные формулы изомерных дикарбонильных соединений состава $C_5H_8O_2$, имеющих разветвленный углеродный скелет. Назовите их по номенклатуре IUPAC. Укажите те из них, которые могут существовать в виде стереоизомеров.

A-10. Напишите структурные формулы следующих карбонильных соединений:

- а) пропанон;
- б) 4-пентен-2-он;
- в) 1,3-циклобутандион;

- г) метаналь;
- д) 2-бутеналь.

Для соединений а), г) и д) приведите тривиальные названия.

A-11. Напишите структурные формулы карбонильных соединений, удовлетворяющих следующим требованиям:

- а) $C_3H_4O_2$ – дикарбонильное соединение, имеющее две различные по типу карбонильные группы;
- б) $C_3H_4O_2$ – дикарбонильное соединение, имеющее две одинаковые по типу карбонильные группы;
- в) $C_9H_{18}O$ – кетон, имеющий максимальное количество метильных групп;
- г) C_4H_6O – карбонильное соединение, имеющее в структуре два sp^3 -, один sp^2 - и один sp -гибридные атомы углерода;
- д) C_5H_8O – кетон, существующий в виде геометрических изомеров.

Назовите их по номенклатуре IUPAC.

A-12. Приведите структурные формулы следующих карбонильных соединений:

- а) ацетальдегид;
- б) акролеин;
- в) окись мезитила;
- г) хлораль;
- д) кротоновый альдегид.

Назовите их по номенклатуре IUPAC.

A-13. Приведите структурные формулы следующих карбонильных соединений:

- а) кетен;
- б) диацетил;
- в) винилаллилкетон;
- г) малоновый альдегид;
- д) глиоксаль.

Назовите их по номенклатуре IUPAC.

A-14. Приведите названия по номенклатуре IUPAC и напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) диметилкетен;

- б) ацетонилацетон;
- в) ацетилацетон;
- г) пивалиновый альдегид;
- д) изомасляный альдегид.

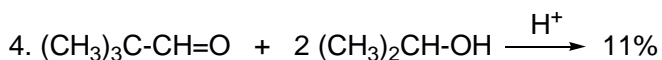
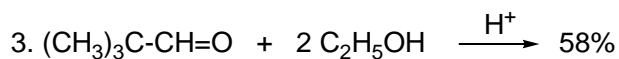
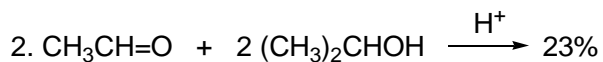
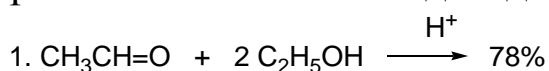
A-15. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) дивторбутилкетон;
- б) глицериновый альдегид;
- в) *транс*-2-бутеналь;
- г) 2,5-диметилциклопентанон;
- д) метилмалоновый альдегид.

Для соединений а), б) и д) приведите названия по номенклатуре IUPAC, а для соединения в) – проекционную формулу.

Раздел Б. Строение и реакционная способность

Б-1. Напишите, какие ацетали образуются в следующих реакциях (молярные соотношения альдегида и спирта 1 : 2).



Объясните причину уменьшения выхода при переходе от соединения 1 к соединению 2 и от соединения 3 к соединению 4.

Б-2. Расположите следующие карбонильные соединений в ряд по увеличению склонности к реакциям нуклеофильного присоединения, аргументируйте свой ответ:

- а) ацетон;
- б) пропаналь;
- в) хлораль;
- г) дитретбутилкетон;
- д) формальдегид.

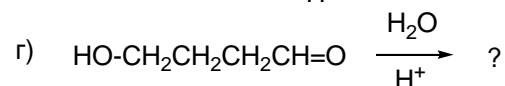
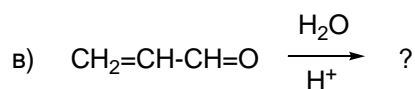
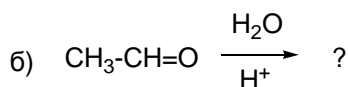
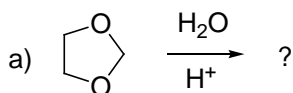
Б-3. Сравните и объясните различную устойчивость гидратных форм следующих карбонильных соединений:

- а) формальдегид и этаналь;
- б) уксусный альдегид и хлораль;
- в) ацетон и гексафторацетон;
- г) глиоксаль и гидроксиуксусный альдегид;
- д) янтарный альдегид и бутаналь.

Б-4. Предложите химические способы, позволяющие различить следующие пары соединений:

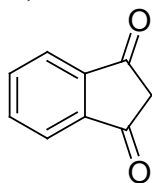
- а) диметилуксусный альдегид и диэтиловый эфир;
- б) валериановый альдегид и пентоловый спирт;
- в) диэтилкетон и метилизопропилкетон;
- г) метилвинилкетон и бутанон-2;
- д) бутанон-2,3 и бутандиаль.

Б-5. Ответьте, как подействует водный раствор кислоты на следующие соединения. Аргументируйте свой ответ.



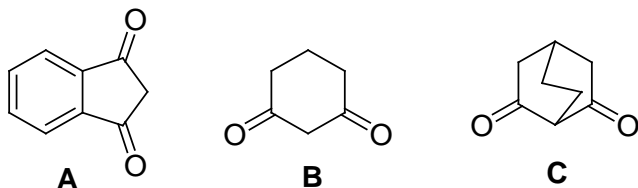
Б-6. Укажите, какие карбонильные соединения наиболее енолизированы:

- а) ацетилацетон;
- б) этаналь;
- в) бутандион-2,3;
- г) гептадиен-1,6-дион-2,5;
- д) бензоциклопентандион-1,3



Напишите енольные формы, аргументируйте Ваш ответ.

Б-7. Расположите приведенные ниже соединения в порядке возрастания содержания енольной формы. Аргументируйте Ваш ответ.



Б-8. Объясните изменение содержания енольной формы в зависимости от природы растворителя для ацетилацетона:

- а) в чистой жидкости – 80 %;
- б) в растворе гексана – 92 %;
- в) в водном растворе – 16 %.

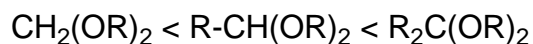
Б-9. Приведите пример карбонильного соединения, обладающего следующими свойствами:

- а) альдегида, не вступающего в альдольную конденсацию;
- б) кетона, не дающего бисульфитное соединение;
- в) альдегида, имеющего устойчивую гидратную форму;
- г) кетона, дающего галоформную реакцию;
- д) альдегида, способного полимеризоваться.

Б-10. Предложите химические пробы, позволяющие различить следующие триады соединений:

- а) ацетон, пропаналь и метилэтиловый эфир;
- б) бутанон-2; пентанон-3 и изомасляный альдегид;
- в) акролеин; пропаналь и пропиловый спирт;
- г) 2,3-эпоксибутан; аллиловый спирт и метилвинилкетон.

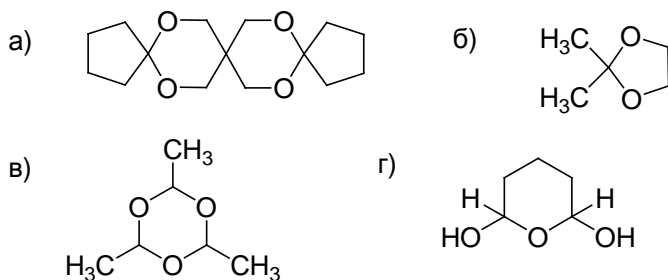
Б-11. Объясните, почему легкость гидролиза ацеталей возрастает в следующем ряду:



Б-12. Метилэтилкетон бромруется в присутствии кислого катализатора преимущественно в этильной части, а в присутствии щелочного катализатора – по метильной группе. Объясните эти факты.

Б-13. При йодоформном окислении ацетона в уксусную кислоту йодуксусная кислота не образуется. Почему не происходит галогенирование по обеим сторонам от карбонильной группы?

Б-14. Напишите, как относятся к действию водных кислот и щелочей следующие соединения:

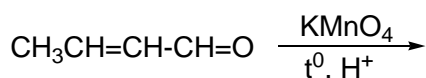
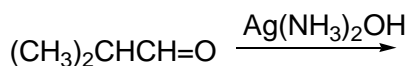
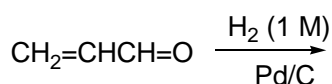
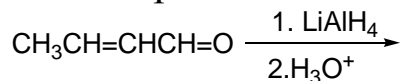


Б-15. Объясните, почему действие безводных кислот приводит к образованию ацеталей, а действие водных кислот – к их гидролизу.

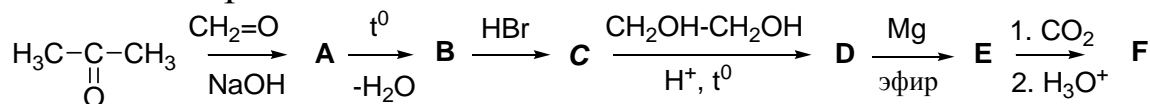
Раздел В. Способы получения и химические свойства

В-1.

а) Закончите реакции:

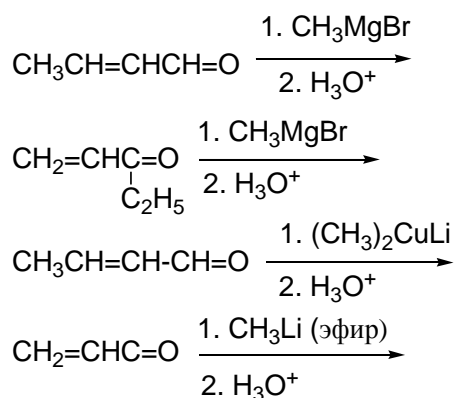


б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит образование кетала.

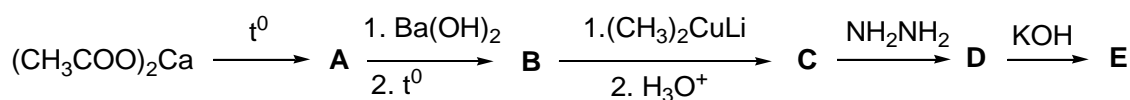


В-2.

а) Закончите реакции:

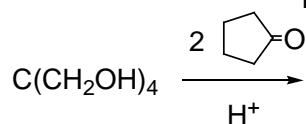
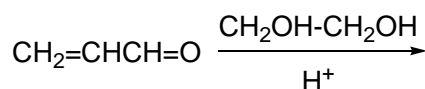
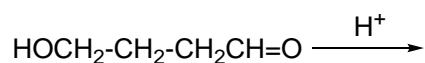
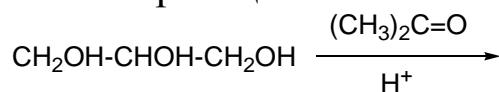


б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит образование гидразона.

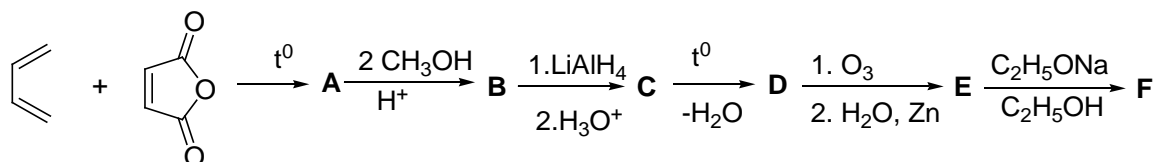


В-3.

а) Закончите реакции:

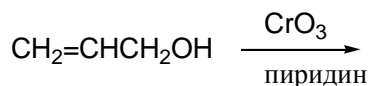
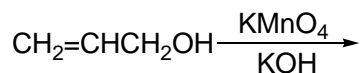
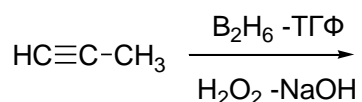
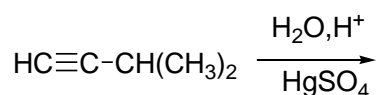


б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит альдольно-кетоновая конденсация.

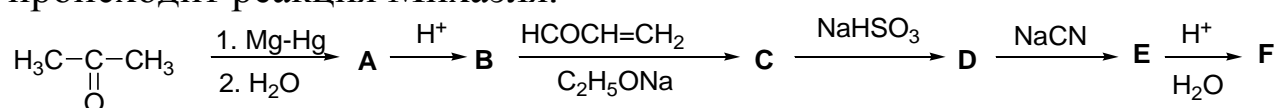


В-4.

а) Закончите реакции:

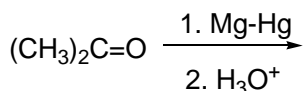
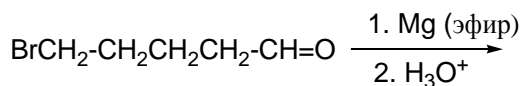
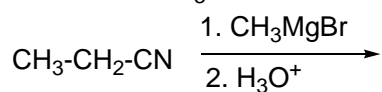
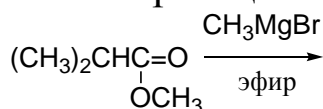


б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит реакция Михаэля.

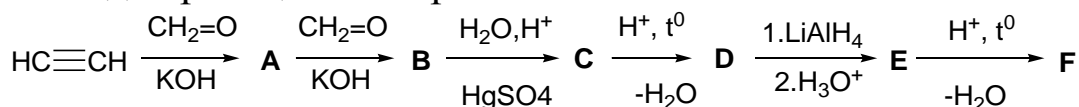


В-5.

а) Закончите реакции:

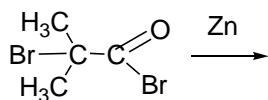


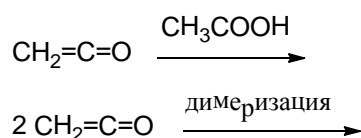
б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит реакция Фаворского.



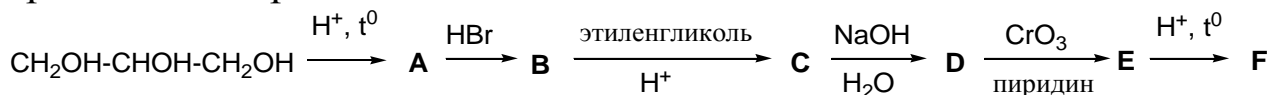
В-6.

а) Закончите реакции:



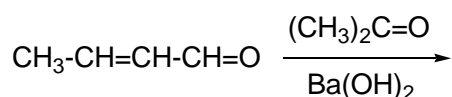
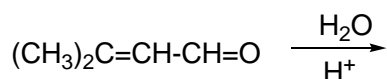
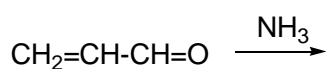
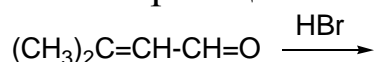


б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит образование ацеталя.



В-7.

а) Закончите реакции:

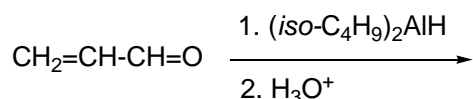
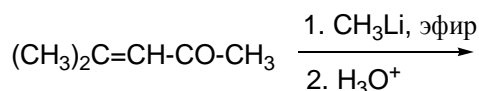
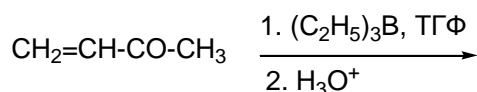
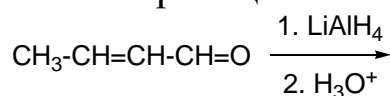


б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит восстановление карбонильной группы.

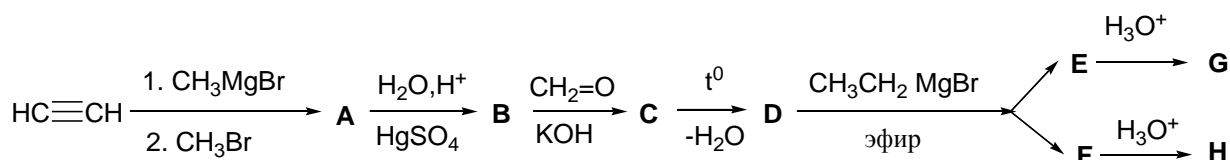


В-8.

а) Закончите реакции:

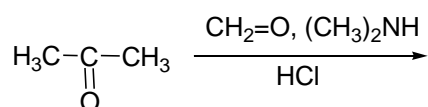
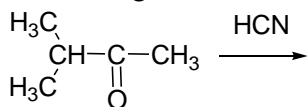
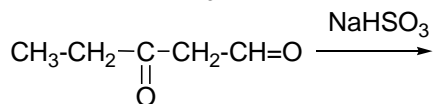
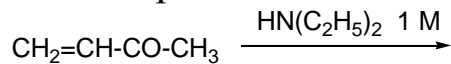


б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит реакция Кучерова.

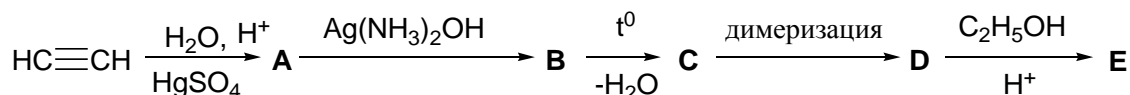


В-9.

а) Закончите реакции:

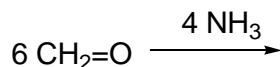
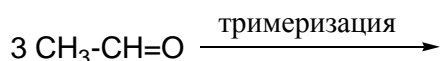
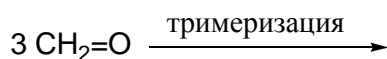
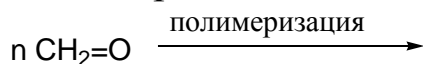


б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит образование кетена.

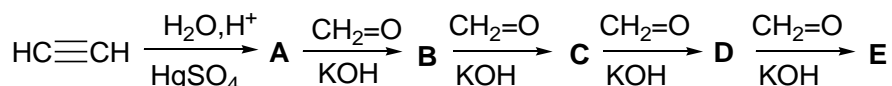


В-10.

а) Закончите реакции:

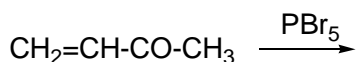
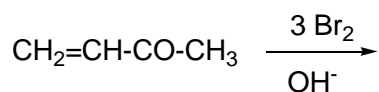
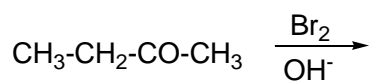
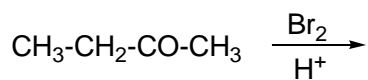


б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит реакция Канниццаро.

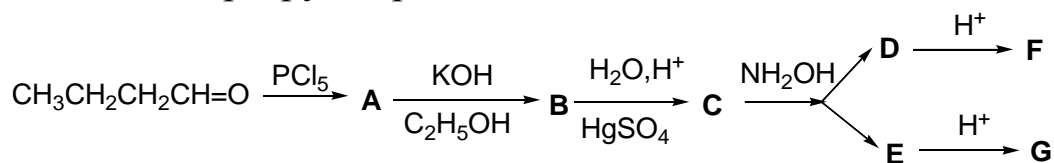


В-11.

а) Закончите реакции:

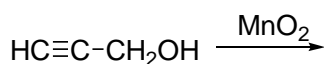
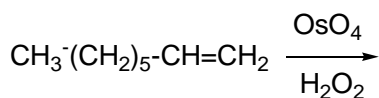
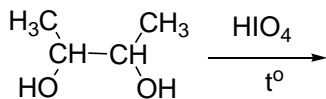
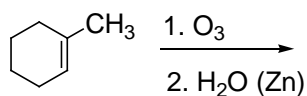


б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит перегруппировка Бекмана.

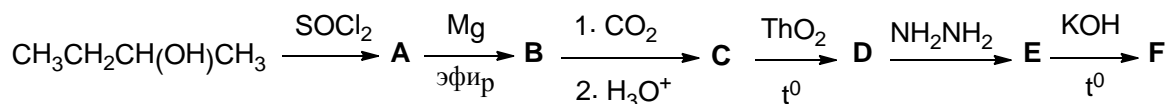


В-12.

а) Закончите реакции:

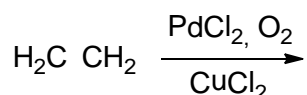


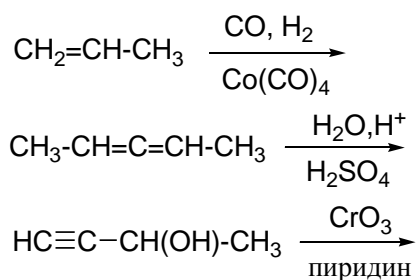
б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит восстановление по Кижнеру-Вольфу.



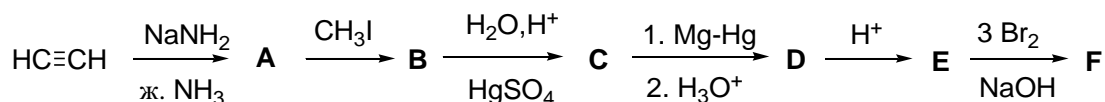
В-13.

а) Закончите реакции:



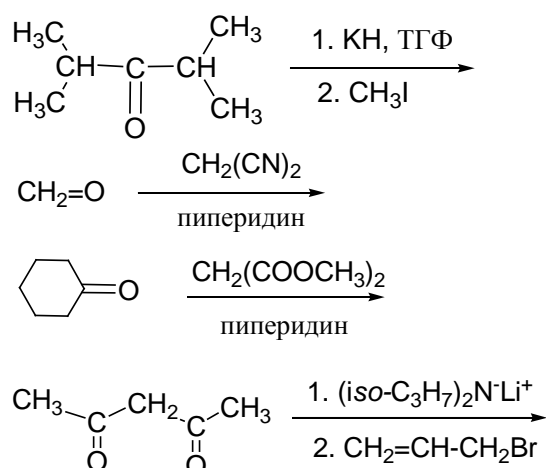


б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит галоформное расщепление.

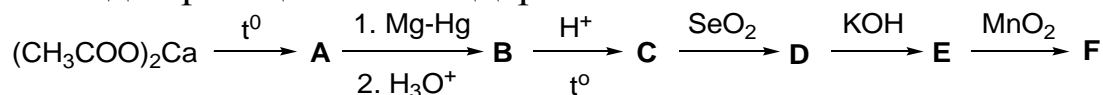


В-14.

а) Закончите реакции:

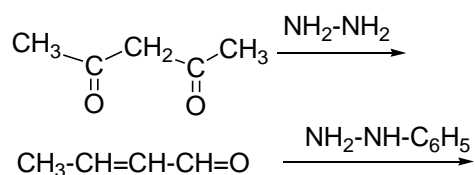


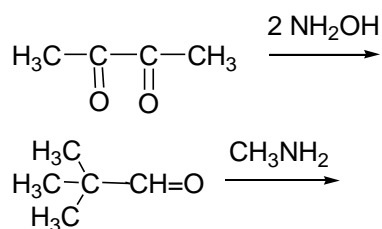
б) Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит реакция Канниццаро.



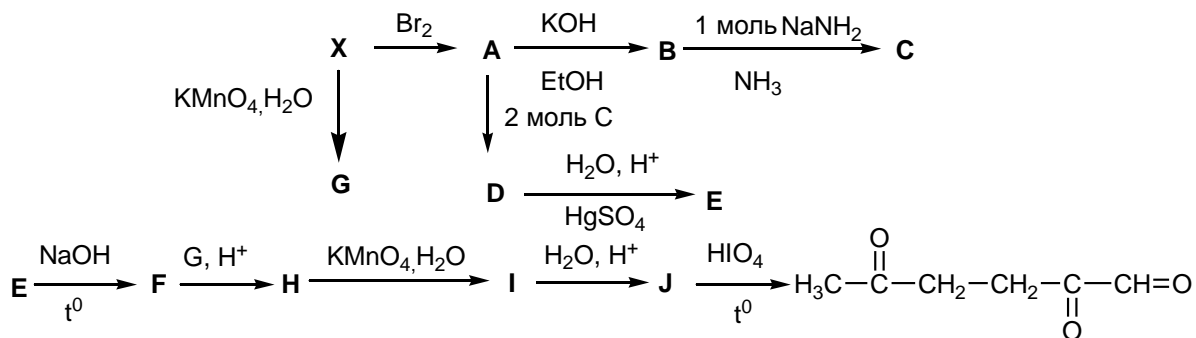
В-15.

а) Закончите реакции:



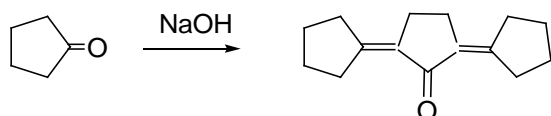


б) Выполните схему превращений, определите исходное вещество X по конечному продукту: моль

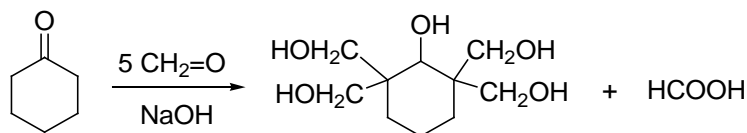


Раздел Г. Механизмы реакций

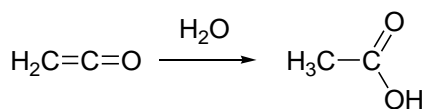
Г-1. Предложите механизм, объясняющий образование продукта реакции:



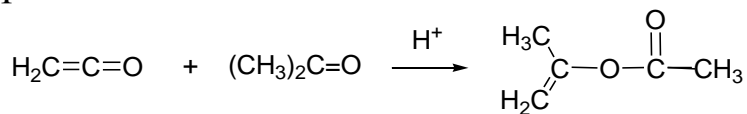
Г-2. Предложите механизм, объясняющий образование продукта реакции:



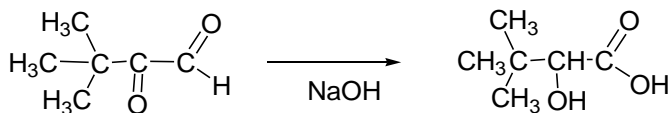
Г-3. Кетен, взаимодействуя с водой, образует уксусную кислоту, приведите возможный механизм этой реакции:



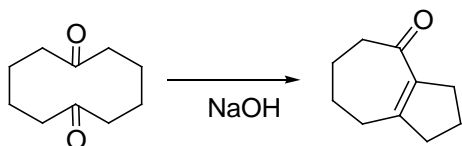
Г-4. Кетен, реагируя с ацетоном, содержащим следы серной кислоты, превращается в изопропенилацетат. Напишите механизм этой реакции.



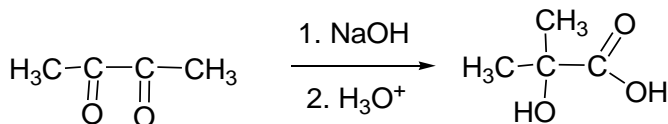
Г-5. Предложите механизм, объясняющий образование продукта реакции:



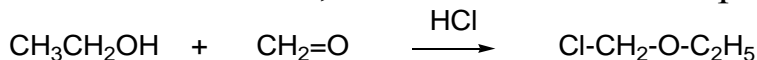
Г-6. Предложите механизм, объясняющий образование продукта реакции:



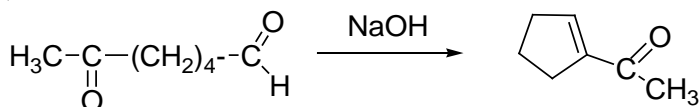
Г-7. Предложите механизм, объясняющий образование продукта реакции:



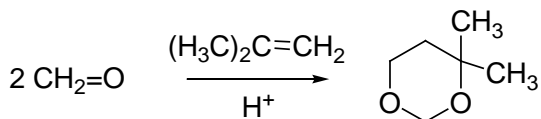
Г-8. При пропускании сухого хлористого водорода через смесь формальдегида и спирта (1 : 1) образуется хлорметиловый эфир. Предложите механизм, объясняющий его образование.



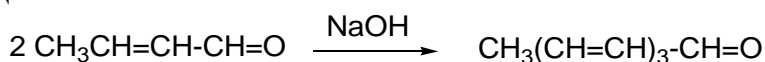
Г-9. Предложите механизм, объясняющий образование продукта реакции:



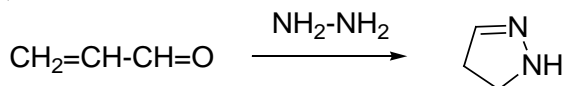
Г-10. Предложите механизм, объясняющий образование продукта реакции:



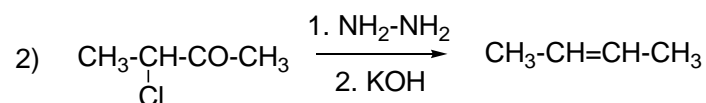
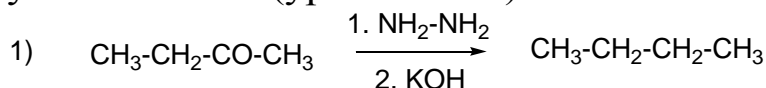
Г-11. Предложите механизм, объясняющий образование продукта реакции:



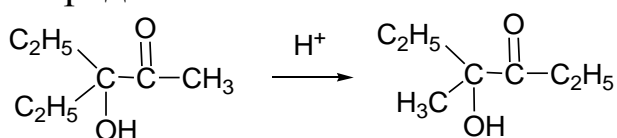
Г-12. Предложите механизм, объясняющий образование продукта реакции:



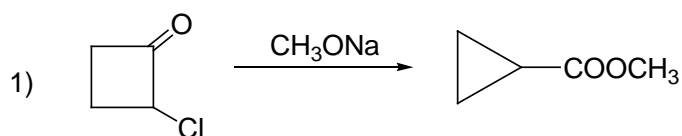
Г-13. Восстановление карбонильных соединений по Кижнеру-Вольфу осуществляют путем получения гидразонов и последующего их нагревания с KOH (уравнение 1). Рассмотрите механизм последней стадии. Объясните, почему при восстановлении α -галогензамещенных карбонильных соединений образуются алкены (уравнение 2).



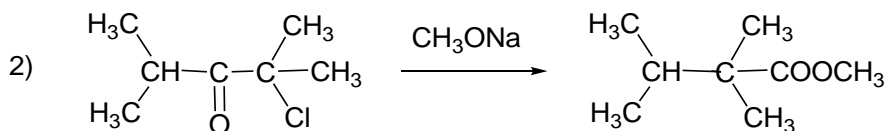
Г-14. Предложите механизм перегруппировки α -гидроксикетона в кислой среде.



Г-15. Рассмотрите механизм перегруппировки Фаворского на примере превращения, приведенного ниже (уравнение 1):



Используя представления о механизме перегруппировки Фаворского, объясните результат следующей реакции (уравнение 2):



Раздел Д. Целевые синтезы

(все необходимые органические реагенты получать из исходного вещества)

Д-1. Из пропаналя получите следующие соединения:

- а) α -хлормасляную кислоту;
- б) 2,2-дихлорпропан;
- в) пентанон-3.

Д-2. Из бутанона получите следующие соединения:

- а) 2-бромбутан;
- б) 2,3-диметилгександиол-2,3;
- в) гексаметилбензол.

Д-3. Из кротонового альдегида получите следующие соединения:

- а) 1,1-дихлорбутан;
- б) 2,4,6-октатриеналь;
- в) бутен-2-ол-1.

Д-4. Получите из уксусного альдегида следующие соединения:

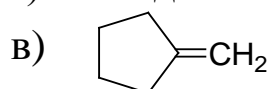
- а) 1,1-дихлор-2,3-дибромбутан;
- б) β -хлормасляную кислоту;
- в) диизопропиламин.

Д-5. Получите из уксусного альдегида следующие соединения:

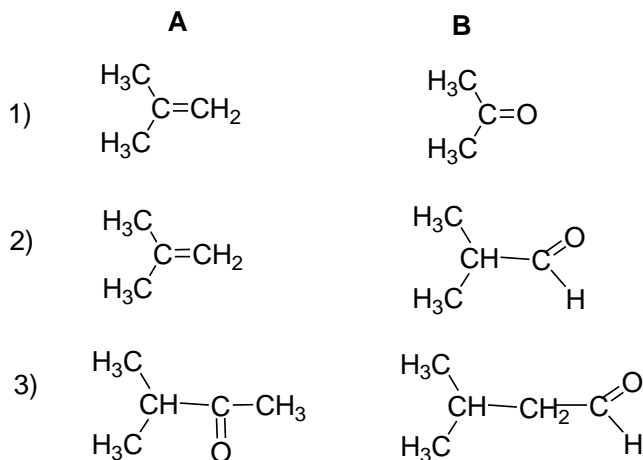
- а) акролеин;
- б) глицериновый альдегид;
- в) глицерин.

Д-6. Укажите, какие соединения в качестве карбонильной и метиленовой компонент кротоновой конденсации могут быть использованы для синтеза следующих соединений:

- а) 4-метилпентен-1-он-3;
- б) пентадиен-2,4-аль;



Д-7. Предложите методы синтеза, позволяющие перейти от соединения **A** к соединению **B**, а также превратить соединение **B** в соединение **A**:



Д-8. Каким образом можно превратить пропаналь в указанные ниже соединения:

- а) кротоновую кислоту;
- б) 2-метилпентен-2-овую кислоту;
- в) метилпропилкетон.

Д-9. Из бутанола получите следующие соединения:

- а) пропионовую кислоту;
- б) масляный альдегид;
- в) 2-этилгексен-2-аль.

Д-10. Пивалиновый альдегид превратите в следующие соединения:

- а) дитретбутилкетон;
- б) неопентиловый спирт;
- в) дитретбутилацетилен.

Д-11. Предложите способы синтеза следующих соединений из ацетона:

- а) 4-метилпентен-3-она-2;
- б) 2-метилпентанола-2;
- в) 2-метилпентана.

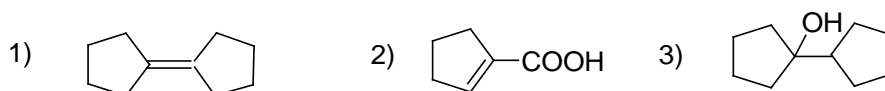
Д-12. Получите из уксусного альдегида:

- а) 2,3-дигидроксибутаналь;
- б) кротоновую кислоту;
- в) 2,3-дибромбутанол-1.

Д-13. Предложите путь синтеза следующих соединений из ацетона:

- а) 2-метил-2-гидроксипентина-3;
- б) 3-метилбутен-3-она-2;
- в) 1,1-диметоксипропана.

Д-14. Предложите путь превращения циклопентанона в следующие соединения:

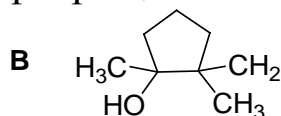


Д-15. Предложите путь превращения пентанона-2 в следующие соединения:

- а) пентандион-2,3;
- б) масляную кислоту;
- в) дипропилкетон.

Раздел Е. Определение структуры по свойствам

Е-1. Определите структуру карбонильного соединения **A** ($C_8H_{15}ClO$), которое при действии иода в щелочной среде образует желтый кристаллический осадок, а под действием магния в эфире и последующем гидролизе превращается в циклический спирт **B**.



Е-2. Два газообразных соединения **A** и **B** (оба реагируют с реактивом Толленса) взаимодействуют друг с другом в соотношении 2 : 1 в присутствии KOH , образуя соединение **C** ($C_4H_6O_2$), которое обесцвечивает бромную воду, а при исчерпывающем гидрировании и последующем нагревании с концентрированной H_2SO_4 превращается в ТГФ. Определите структуры соединений **A** – **C**, напишите уравнения всех указанных реакций.

Е-3. Определите структуру соединения **A** ($C_5H_{10}O$), которое реагирует с гидросиламином и бисульфитом натрия, а при

действии избытком брома в щелочной среде превращается в изомасляную кислоту.

Е-4. Смесь кальциевых солей двух карбоновых кислот, являющихся ближайшими гомологами, при пиролизе образует смесь трех карбонильных соединений **А**, **В** и **С**.

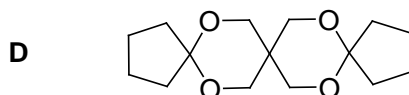
Соединение **А** не дает реакции "серебряного зеркала", а при действии избытка иода в щелочной среде образует желтый кристаллический осадок.

Соединение **В** реагирует с гидроксиламином, не дает галоформной реакции и реакции "серебряного зеркала", при действии LiAlH_4 и последующем нагревании с серной кислотой превращается в углеводород **Д**, озонлиз которого в окислительных условиях приводит к образованию смеси исходных кислот.

Соединение **С** не дает реакции "серебряного зеркала", а при действии избытка иода в щелочной среде образует желтый кристаллический осадок. Определите структуры всех перечисленных соединений, напишите уравнения реакций.

Е-5. Алкен **А** (C_6H_{12}) при восстановительном озонлизе образует смесь двух карбонильных соединений **В** и **С**. Эта смесь при нагревании в присутствии концентрированной щелочи превращается в муравьиную кислоту и неопентиловый спирт. Определите структуры всех указанных соединений, напишите уравнения реакций.

Е-6. Два карбонильных соединения **А** и **В** при нагревании в присутствии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ взаимодействуют друг с другом в соотношении 5 : 1, образуя продукт **С** и муравьиную кислоту. При взаимодействии соединения **С** с двухкратным избытком циклопентанона в присутствии кислоты образуется тетрациклическое производное **Д**.



Определите структуры соединений **А** – **С**, напишите уравнения реакций.

Е-7. Установите структуру соединения **А** ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$), которое дает положительную иодоформную пробу и может быть получено из

алкена **В**, в структуре которого все атомы водорода химически эквивалентны, путем последовательно проведенного эпоксицирования, гидролиза и перегруппировки в кислой среде.

Е-8. Установите структуру соединения **А** ($C_4H_8O_2$), которое при взаимодействии с метилмагниййодидом выделяет метан, дает реакцию "серебряного зеркала", а при нагревании образует соединение **В** (C_4H_6O), которое может быть получено путем кротоновой конденсации уксусного альдегида.

Е-9. Два изомерных кетона **А** и **В** (с неразветвленной структурой) состава $C_5H_{10}O$, образующиеся из алкина **С** (C_5H_8) по реакции Кучерова, обрабатывают гидроксиламином. При этом кетон **А** дает только одно соединение **Д**, а кетон **В** – два стереоизомерных продукта **Е₁** и **Е₂**. Определите структуры всех соединений. Для соединений **Е₁** и **Е₂** напишите уравнение перегруппировки Бекмана.

Е-10. Предложите возможную структуру соединения **А** (C_4H_7Cl), которое обесцвечивает бромную воду, легко гидролизует водным раствором щелочи с образованием двух изомерных продуктов **В** и **С** (C_4H_8O). Если последние пропустить через раскаленную трубку с оксидом меди, образуются изомерные соединения **Д** и **Е**.

Изомер **Д** дает галоформную реакцию, изомер **Е** – вступает в реакцию "серебряного зеркала". Напишите все указанные реакции.

Е-11. Установите структуру соединения **А** ($C_6H_{12}O_3$), которое не вступает в реакцию "серебряного зеркала" и не дает галоформной пробы. При нагревании с разбавленной кислотой образует единственный продукт **В** (C_2H_4O), дающий реакцию "серебряного зеркала".

Е-12. Установите структуру соединения **А** ($C_4H_8O_2$), которое не вступает в реакцию "серебряного зеркала", устойчиво к действию водной щелочи, а при нагревании с разбавленной кислотой образует два соединения **В** и **С**, имеющие одинаковое количество атомов углерода. Соединение **В** дает галоформную реакцию и восстанавливает серебро при действии реактива Толленса, соединение **С** образует синий раствор при обработке гидроксидом меди. Напишите уравнения всех указанных реакций.

Е-13. Установите структуру соединения **A** ($C_5H_{12}N_2$), которое получается при взаимодействии карбонильного соединения **B** с гидразином, а при сплавлении со щелочью образует углеводород **C**, фотохимическое монохлорирование которого дает только один изомер. Напишите уравнения всех реакций.

Е-14. Определите структуру карбонильного соединения **A** (C_5H_8O), которое обесцвечивает бромную воду, не реагирует с реактивом Толленса, а при взаимодействии с метилмагнийбромидом превращается в смесь двух изомерных соединений **B** и **C**. Соединение **C** обесцвечивает бромную воду и реагирует с метилмагнийбромидом выделяя метан, соединение **B** не обесцвечивает бромную воду, при действии избытка иода в щелочной среде образует желтый кристаллический осадок. Напишите уравнения всех указанных реакций.

Е-15. Соединение **A** (C_4H_8O) не дает реакции "серебряного зеркала", а при взаимодействии с винилацетиленом в присутствии KOH образует соединение **B** ($C_8H_{12}O$). Действие на **B** разбавленной серной кислоты в присутствии $HgSO_4$ приводит к образованию двух структурных изомеров **C** и **D**, каждое из которых существует в виде геометрических изомеров **C**₁, **C**₂ и **D**₁, **D**₂. Определите структуры всех перечисленных соединений. Напишите уравнения всех реакций.