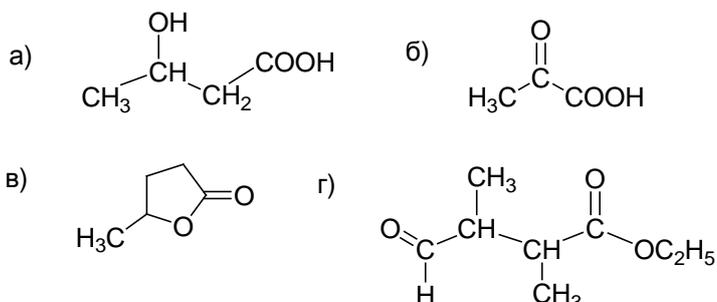


# ОКСИ- И ОКСОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Раздел А. Изомерия и номенклатура

**А-1.** Назовите следующие соединения:



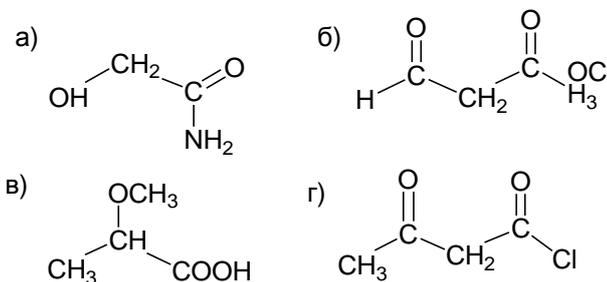
Укажите среди них те, которые могут быть оптически активными. Изобразите их в виде проекционных формул.

**А-2.** Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) молочной кислоты;
- 2) винной кислоты;
- 3) оксима пировиноградной кислоты;
- 4) метилового эфира глиоксиловой кислоты.

Укажите среди них те, которые могут быть оптически активными, изобразите их в виде проекционных формул.

**А-3.** Назовите следующие соединения:



Укажите соединение с асимметрическим атомом. Приведите проекционные формулы его энантиомеров. Укажите абсолютную конфигурацию асимметрического центра.

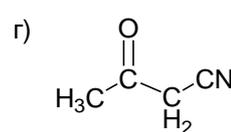
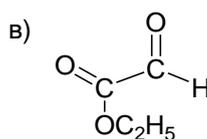
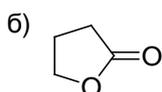
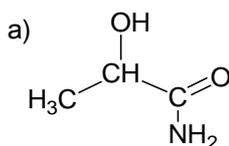
**А-4.** Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) амида β-оксималяной кислоты;
- б) γ-валеролактона;

- в) нитрила пировиноградной кислоты;  
 г) оксима леволиновой кислоты.

Укажите соединение с асимметрическим атомом углерода, изобразите стереоизомеры в виде проекций Фишера, укажите абсолютную конфигурацию асимметрических центров.

**A-5.** Назовите следующие соединения:



Укажите соединение с асимметрическим атомом углерода, изобразите его стереоизомеры с помощью проекционных формул, укажите абсолютную конфигурацию асимметрических атомов.

**A-6.** Приведите структурные формулы следующих соединений:

- а) формилуксусной кислоты;  
 б)  $\alpha,\alpha$ -диметил- $\gamma$ -кетовалериановой кислоты;  
 в) амида молочной кислоты;  
 г) диметилового эфира яблочной кислоты.

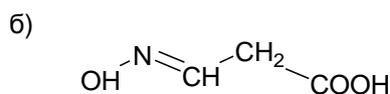
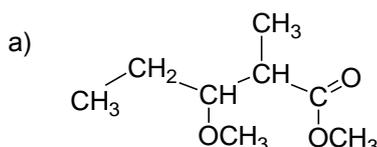
Для соединений а) и б) приведите названия по номенклатуре IUPAC.

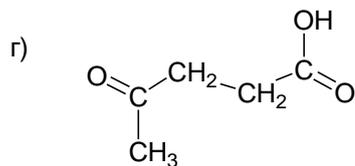
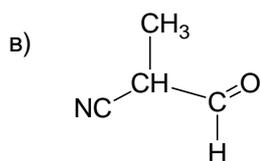
**A-7.** Приведите структурные формулы:

- а) простейшей дигидроксикарбоновой кислоты;  
 б) простейшей альдегидокислоты;  
 в) простейшей  $\alpha$ -кетокислоты;  
 г) простейшей дикарбоновой кетокислоты, являющейся одновременно  $\alpha$ - и  $\beta$ -кетокислотой.

Назовите все соединения по номенклатуре IUPAC.

**A-8.** Назовите следующие соединения:





Укажите соединения, которые могут быть оптически активными, изобразите их в виде проекционных формул.

**A-9.** Напишите структурные формулы следующих соединений:

- изобутирилуксусной кислоты;
- $\alpha,\gamma$ -диметил- $\beta$ -кетовалериановой кислоты;
- лактона  $\gamma$ -оксиизовалериановой кислоты;
- диацетилвинной кислоты.

Для соединений а) и б) приведите названия по номенклатуре IUPAC.

**A-10.** Напишите структурные формулы следующих соединений:

- лимонной кислоты;
- хлорангирида яблочной кислоты;
- оксима  $\beta$ -кетомасляной кислоты;
- диметилтартрата.

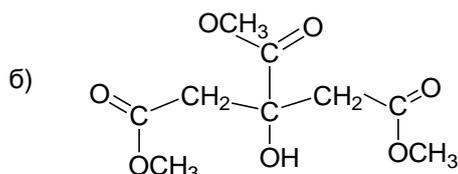
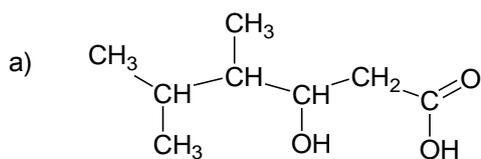
Укажите соединения, которые могут быть оптически активными. Изобразите их стереоизомеры с помощью проекционных формул Фишера.

**A-11.** Напишите структурные формулы следующих соединений:

- левулиновой кислоты;
- глиоксиловой кислоты;
- этилового эфира гликолевой кислоты;
- хлорангирида молочной кислоты.

Для соединений а) и б) приведите названия по номенклатуре IUPAC.

**A-12.** Назовите следующие соединения:





- в) глиоксиловая кислота ( $pK_a = 3,33$ );
- г) пропионовая кислота ( $pK_a = 4,86$ ).

**Б-3.** Расположите следующие соединения по убыванию содержания енольной формы, поясните свой ответ:

- а) малоновый эфир;
- б) ацетилацетон;
- в) ацетоуксусный эфир;
- г) метилпируват.

**Б-4.** Енольная форма АУЭ может существовать в виде двух геометрических изомеров. Изобразите их проекционные формулы, сравните по устойчивости.

**Б-5.** Расположите по убыванию легкости декарбоксилирования следующие соединения, аргументируйте свой ответ:

- а) ацетоуксусная кислота;
- б) левулиновая кислота;
- в) диметилацетоуксусная кислота;
- г) уксусная кислота.

**Б-6.** Напишите схему получения натрий-ацетоуксусного эфира. Рассмотрите строение этого соединения, охарактеризуйте его реакционную способность. Приведите примеры реакций, подтверждающие двойственную реакционную способность Na-АУЭ на примере взаимодействия Na-АУЭ с  $CH_3I$  (в спирте) и с  $CH_3I$  (в ДМФА).

**Б-7.** Укажите соединения, которые могут существовать в енольной форме:

- а) этилацетоуксусный эфир;
- б) диметилацетоуксусный эфир;
- в) этиловый эфир  $\alpha$ -пропионоилпропионовой кислоты;
- г) диметилмалоновый эфир.

**Б-8.** Предложите химические реакции, позволяющие отличить следующие вещества:

- а) метилгликолят;
- б) глиоксиловая кислота;

- в) метилглицерат;
- г) метилпируват.

**Б-9.** Предложите химические реакции, позволяющие отличить следующие вещества:

- а) глицериновую кислоту;
- б) молочную кислоту;
- в) пировиноградную кислоту;
- г) β-оксипропионовую кислоту.

**Б-10.** Ацетоуксусный эфир имеет два СН-кислотных центра: рKa = 10,7 и рKa ~20. Укажите, какое значение рKa соответствует каждому центру. Напишите уравнения реакций АУЭ с 1 моль литийдиизопропиламида и 2 моль этого же основания. Каким будет результат взаимодействия полученного аниона с алкилгалогенидом в том и другом случае?

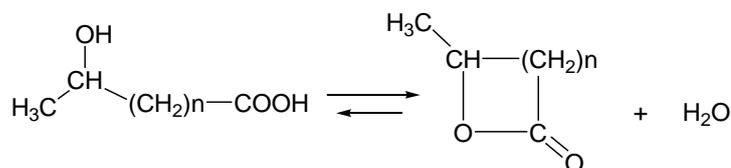
**Б-11.** Предложите химические реакции, позволяющие отличить α-, β- и γ-гидроксимасляные кислоты.

**Б-12.** Какие стереоизомеры винной кислоты образуются из D-глицеринового альдегида, если подействовать на него HCN, продукты реакции подвергнуть омылению, а затем – окислению по первичной гидрокси-группе?

**Б-13.** Объясните, каким образом будет изменяться содержание енольной формы АУЭ в следующих растворителях:

- а) гексане;
- б) спирте.

**Б-14.** Объясните, как влияет число метиленовых звеньев в образующемся цикле на положение равновесия в следующей реакции:



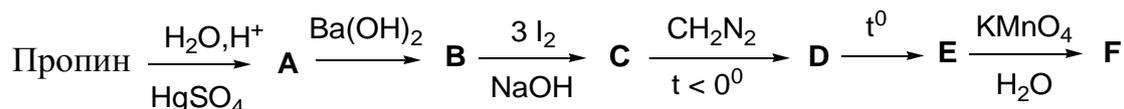
**Б-15.** Какие реакции позволят отличить следующие вещества:

- а) γ-бутиролактон;

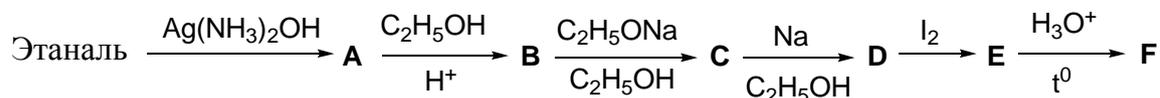
- б) молочную кислоту;
- в) пировиноградную кислоту
- г) ацетоуксусный эфир.

## Раздел В. Способы получения и химические свойства

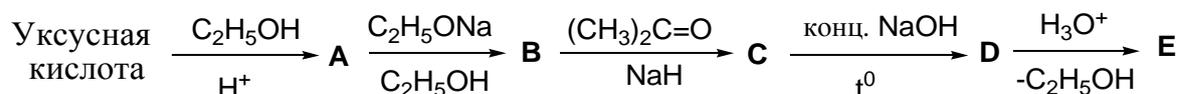
**В-1.** Выполните схему превращений:



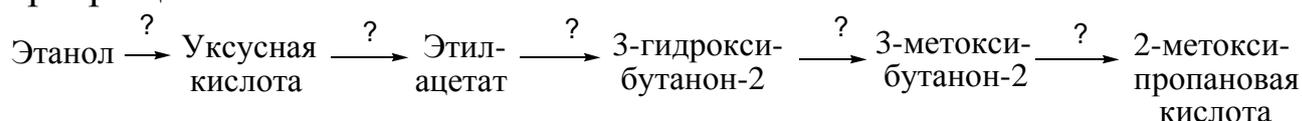
**В-2.** Выполните схему превращений:



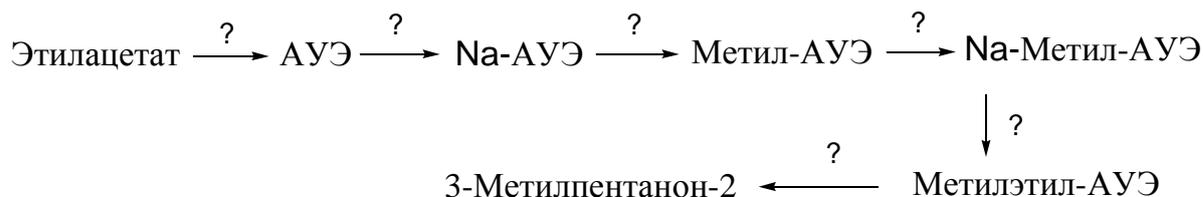
**В-3.** Выполните схему превращений:



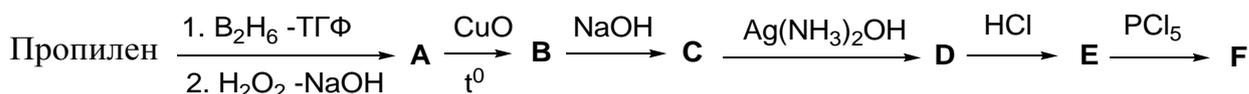
**В-4.** Проставьте реагенты и условия, необходимые для следующих превращений:



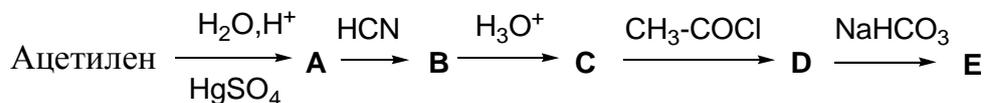
**В-5.** Проставьте реагенты и условия, необходимые для следующих превращений:



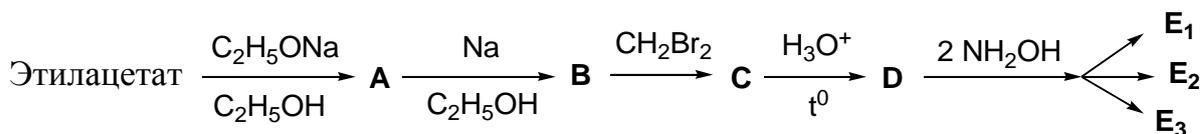
**В-6.** Выполните схему превращений:



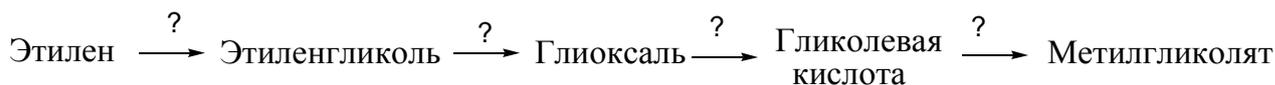
**В-7.** Выполните схему превращений:



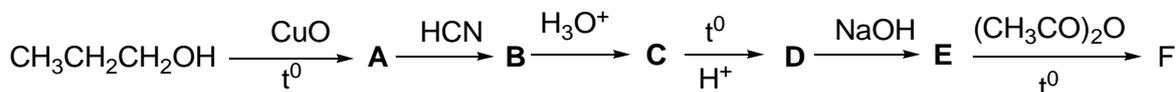
**В-8.** Выполните схему превращений:



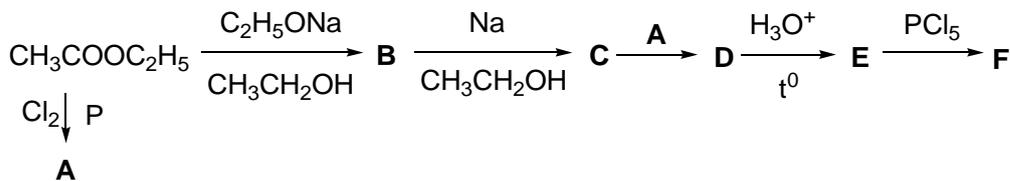
**В-9.** Проставьте реагенты и условия, необходимые для следующих превращений:



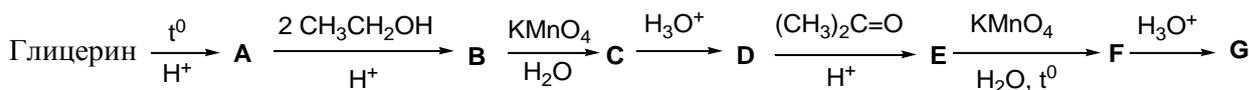
**В-10.** Выполните схему превращений:



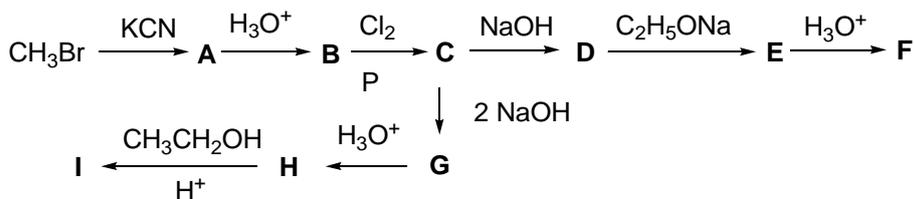
**В-11.** Выполните схему превращений:



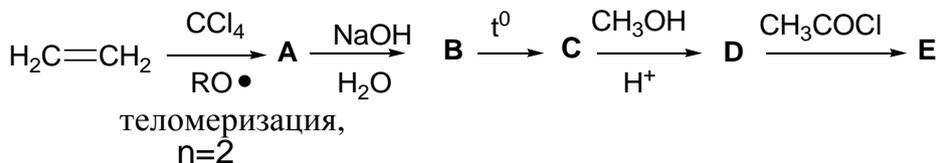
**В-12.** Выполните схему превращений:



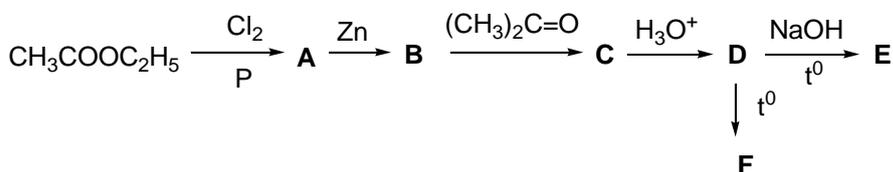
**В-13.** Выполните схему превращений:



**В-14.** Выполните схему превращений:

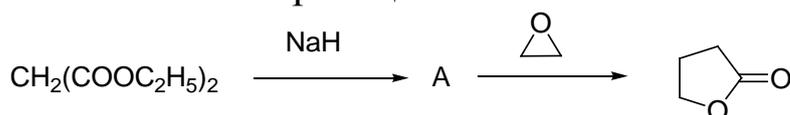


**В-15.** Выполните схему превращений:



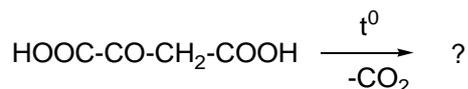
## Раздел Г. Механизмы реакций

**Г-1.** Объясните результат следующего превращения, используя представления о механизме реакции:

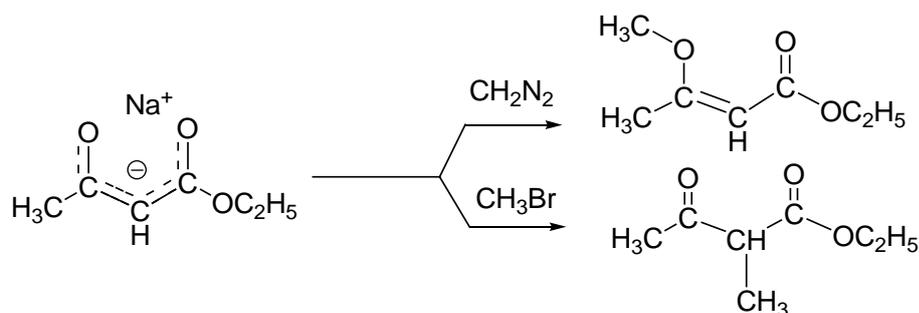


**Г-2.** Используя представления о механизме реакции, объясните, почему пировиноградная кислота декарбоксилируется при более высокой температуре, чем ацетоуксусная кислота.

На основании своих аргументов укажите структуру продукта, образующегося в результате декарбоксилирования оксалилуксусной кислоты.



**Г-3.** Объясните различные результаты взаимодействия Na-АУЭ со следующими соединениями:



**Г-4.** При алкилировании Na-АУЭ алкилбромидами скорость реакции уменьшается в последовательности: метилбромид > этилбромид > изопропилбромид > третбутилбромид.

Какие выводы о механизме реакции позволяет сделать этот факт?

**Г-5.** Гидролиз L- $\alpha$ -бромпропионовой кислоты в сильнощелочной среде проходит с полной инверсией. Гидролиз в присутствии влажной окиси серебра идет с сохранением конфигурации.

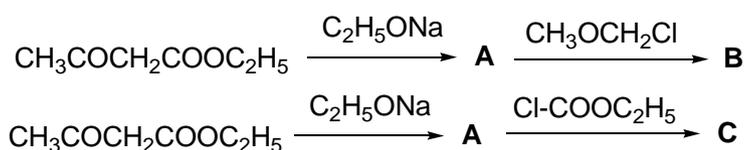
Какое заключение можно сделать о механизмах реакций?

**Г-6.** Напишите уравнение реакции сложноэфирной конденсации диэтилового эфира щавелевой кислоты с этилацетатом. Рассмотрите ее механизм.

**Г-7.** Разберите механизм взаимного превращения кетонной и енольной форм АУЭ:

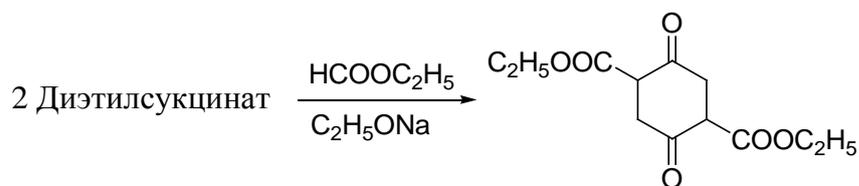
- под влиянием оснований;
- под влиянием кислот.

**Г-8.** Укажите, какие продукты образуются в качестве основных в следующих реакциях, дайте пояснения:

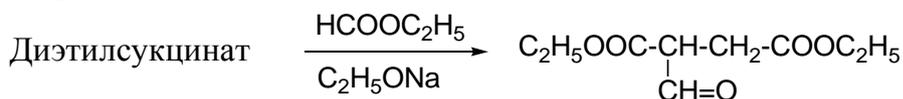


**Г-9.** При действии избытка синильной кислоты на ацетилацетон и последующем гидролизе образуются три стереоизомера: **A** – не обладает оптической активностью, **B** и **C** – энантиомеры. При нагревании в присутствии кислоты соединение **A** образует монолактон **I**.

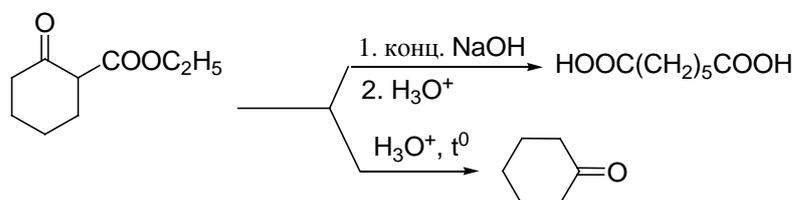




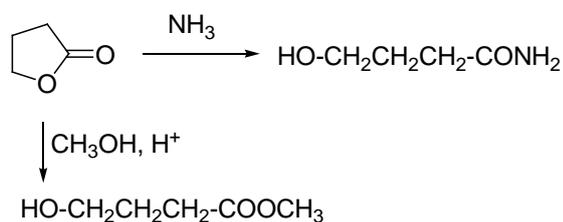
**Г-13.** Предложите механизм, объясняющий следующее превращение:



**Г-14.** Предложите механизм, объясняющий следующие превращения:



**Г-15.** Объясните результаты реакций, используя представления о механизме:



## Раздел Д. Целевые синтезы

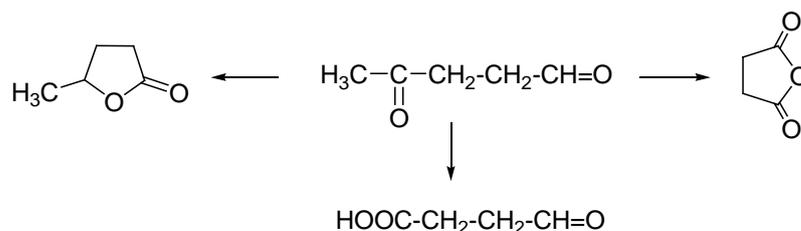
**Д-1.** Используя АУЭ, получите следующие соединения:

- а) изомасляную кислоту;
- б) янтарную кислоту;
- в) 2,5-гександион.

**Д-2.** Используя АУЭ, получите следующие соединения:

- а) глутаровую кислоту;
- б) 3,4-диметилгександион-2,5;
- в) 2,2-дибромпентан.

**Д-3.** Предложите пути синтеза следующих соединений из 4-оксопентанала:



**Д-4.** Из глицерина получите следующие соединения:

- а) глицериновую кислоту;
- б) пировиноградную кислоту;
- в)  $\beta$ -оксипропионовую кислоту.

**Д-5.** Предложите пути превращения этанола в следующие соединения:

- а) этиллактат;
- б) этилпируват;
- в)  $\beta$ -оксобутановую кислоту.

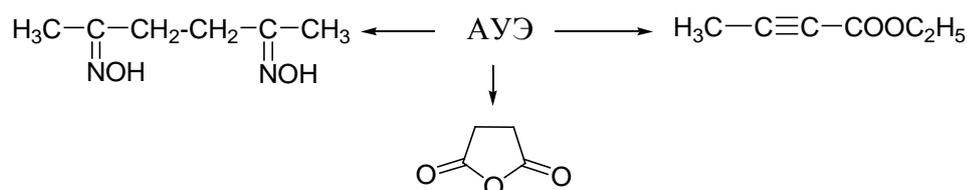
**Д-6.** Предложите пути превращения этиленгликоля в следующие соединения:

- а) гликолевую кислоту;
- б) винную кислоту;
- в) пировиноградную кислоту.

**Д-7.** Предложите пути синтеза из уксусного альдегида следующих соединений:

- а)  $\beta$ -оксимасляная кислота;
- б) формилуксусная кислота;
- в) яблочная кислота.

**Д-8.** Предложите пути синтеза следующих соединений из ацетоуксусного эфира:



**Д-9.** Из ацетона синтезируйте следующие соединения:

- а) глиоксиловую кислоту;
- б) этиловый эфир 3-окси-3-метилбутановой кислоты;
- в) 2-окси-2-метилпропановую кислоту.

**Д-10.** Предложите пути превращения этанола в следующие соединения:

- а) ацетоуксусный эфир;
- б) лактид молочной кислоты;
- в) этиловый эфир 2,3-дигидроксибутановой кислоты.

**Д-11.** Предложите пути синтеза из глиоксаля следующих веществ:

- а) малоновой кислоты;
- б) винной кислоты;
- в) лактида гликолевой кислоты.

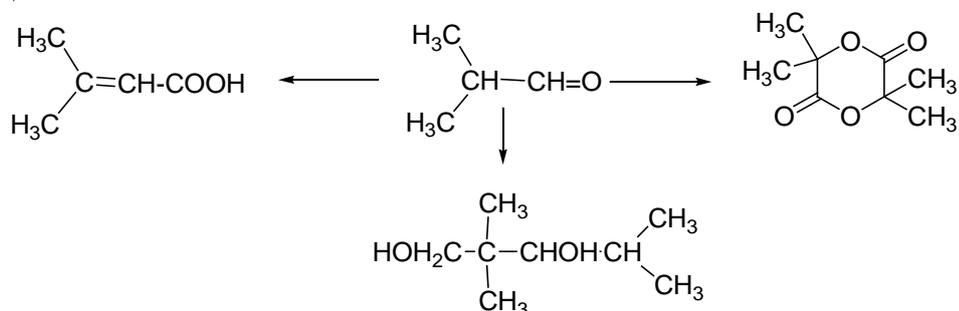
**Д-12.** Получите из ацетоуксусного эфира следующие соединения:

- а) формилуксусную кислоту;
- б) яблочную кислоту;
- в) 2,3-дибромянтарную кислоту.

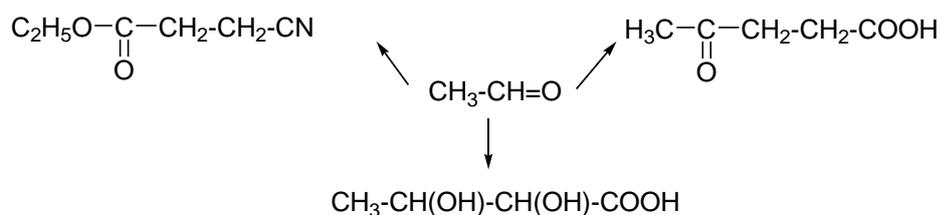
**Д-13.** Предложите пути превращения ацетона в следующие соединения:

- а) лимонную кислоту;
- б) глиоксиловую кислоту;
- в) 3-окси-3-метилбутановую кислоту.

**Д-14.** Предложите пути, позволяющие осуществить следующие превращения:



**Д-15.** Предложите пути превращения:



## Раздел Е. Определение структуры по свойствам

**Е-1.** Какому химическому превращению был подвергнут ацетоуксусный эфир, если полученный продукт при нагревании с разбавленной кислотой образует 2,6-гептандион.

**Е-2.** Установите строение  $\beta$ -кетозэфира  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ , если при нагревании с разбавленной кислотой он образует диэтилкетон. Получите этот эфир сложноэфирной конденсацией.

**Е-3.** Вещество  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$  не реагирует с раствором соды и не дает цветной реакции с хлоридом железа (III). При нагревании с концентрированной щелочью подвергается расщеплению, одним из продуктов которого является изомасляная кислота. Установите строение исходного соединения.

**Е-4.** Какому химическому превращению был подвергнут ацетоуксусный эфир, если полученный продукт при нагревании с концентрированной щелочью образует наряду с другими продуктами глутаровую кислоту.

**Е-5.** Какое производное одной из винных кислот является оптически активным, но превращается в оптически неактивное соединение при метилировании его диазометаном или при гидролизе?

**Е-6.** Установите структуру природного соединения **A**, которое широко используется в пищевой промышленности, является важным метаболитом в центральном метаболическом цикле.

При нагревании с разбавленной серной кислотой соединение **A** отщепляет муравьиную кислоту, превращаясь в соединение **B** с симметричной структурой, которое в свою очередь при высокой температуре подвергается декарбоксилированию, образуя

соединение **С** ( $C_3H_6O$ ) (известный растворитель, продукт крупнотоннажного органического синтеза).

**Е-7.** Озонолиз вещества **А** ( $C_{10}H_{16}O_4$ ) приводит к единственному продукту окисления **В** ( $C_5H_8O_3$ ). Гидролиз соединения **В** дает кислоту **С** ( $C_3H_4O_3$ ), являющуюся конечным метаболитом при гликолизе углеводов и спирт **Д**, использующийся в качестве исходного сырья в производстве синтетического каучука.

Если провести гидролиз вещества **А**, то образуется кислота **Е**, которая при длительном нагревании дает вещество **Г** ( $C_6H_6O_3$ ), лишенное кислотных свойств. Это вещество может реагировать с водой, образуя кислоту **Н** – изомер кислоты **Е**, отличающийся по температуре плавления и не изменяющейся при нагревании. Обе кислоты обесцвечивают водный раствор перманганата калия, превращаясь в диастереомерные соединения **И** и **Ж**.

Напишите структуры всех указанных соединений и уравнения приведенных реакций. Укажите, будут ли соединения **И** и **Ж** обладать оптической активностью?

**Е-8.** Бесцветная жидкость **А** ( $C_6H_{12}O_3$ ) при нагревании с серной кислотой в качестве единственного продукта образует вещество **В** с плотностью ( $C_2H_4O$ ). Действие на вещество **А** диоксида селена в диоксане в присутствии 50%-ной уксусной кислоты приводит к желтой жидкости **С**. Последовательное действие на **С** крепкой щелочи и 2М соляной кислоты дает вещество **Д** ( $C_2H_4O_3$ ), которое при нагревании с разбавленной серной кислотой расщепляется на вещества **Е** и **Е**, каждое из которых дает реакцию "серебряного зеркала".

Приведите структурные формулы веществ **А** – **Е**, напишите уравнения всех реакций.

**Е-9.** Кислота **А** - важный продукт жизнедеятельности животных организмов. При кипячении **А** с разбавленной соляной кислотой образуются соединения **В** и **С**, причем как **В**, так и **С** дают реакцию "серебряного зеркала". Нагревание **А** до  $150^0$  C приводит к веществу **Д** состава  $C_6H_8O_4$ . Взаимодействие **Д** с избытком эфирного раствора метилмагнийбромида с последующим подкислением приводит к веществу **Е**, которое является продуктом

гидроксилирования триметилэтилена щелочным раствором перманганата калия.

Приведите структурные формулы веществ **A** – **E**, напишите уравнения всех реакций.

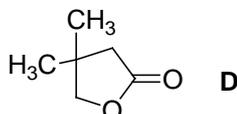
**E-10.** Пиролиз паров ацетона при  $600-700^{\circ}\text{C}$  приводит преимущественно к образованию двух соединений: **A**- простейшего алкана и **B**, которое в процессе конденсации димеризуется с образованием жидкости **C**, последняя при взаимодействии с этанолом превращается в соединение **D**, широко используемое в органическом синтезе. Нагревание **D** с раствором кислоты приводит к образованию углекислого газа, этанола и ацетона.

Если **D** последовательно обработать этилатом натрия, затем неким первичным бромалканом **X** с нормальной цепью (в мольных соотношениях 1 : 1 : 1), а продукт реакции **Y** прокипятить с 10%-ной соляной кислотой, то из реакционной смеси можно выделить соединение **Z** состава  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$ , используемое в парфюмерии.

Установите структурные формулы соединений **A**, **B**, **C**, **D**, **X**, **Y** и **Z**. Напишите схемы проведенных реакций.

**E-11.** Определите структуру соединения **A** ( $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ ), которое не проявляет кислотных свойств, не реагирует с реактивом Толленса, не дает иодоформной реакции. При нагревании с водной щелочью соединение **A** превращается в соединение **B** ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ ), которое реагирует с раствором соды выделяя газ. При нагревании с водной кислотой соединение **A** образует продукт **C** ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ ), растворяющийся в водном растворе щелочи, не дающий реакции "серебряного зеркала" и образующий оксим с гидроксиламином. Напишите уравнения всех указанных реакций.

**E-12.** Определите структуру соединения **A** ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$ ), которое является структурным фрагментом биологически важного вещества – *пантотеновой кислоты*, если при нагревании в различных условиях оно может образовать смесь двух продуктов **B** и **C** ( $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ ), оба они дают реакцию "серебряного зеркала". В другом случае соединение **A** превращается в циклическое производное **D**.



Пантотеновая кислота образуется при взаимодействии соединения **A** и  $\beta$ -аминопропионовой кислоты. Напишите уравнения всех указанных реакций.

**E-13.** При взаимодействии вещества **X** ( $C_4H_6O_3$ ) с алюмогидридом лития в пиридине образуется соединение **A** ( $C_4H_{10}O_2$ ). Если же предварительно растворить алюмогидрид лития в пиридине и полученный раствор выдержать в течение суток, то при добавлении **X** продуктом восстановления будет соединение **B** ( $C_4H_8O_3$ ). Ни один из продуктов восстановления не может существовать в виде оптических изомеров. При кислотной дегидратации **A** в зависимости от условий может отщеплять либо одну, либо две молекулы воды, что приводит к образованию широко используемых соединений **C** ( $C_4H_8O$ ) и **D** ( $C_4H_6$ ), соответственно. Вещество **B** при нагревании легко дегидратируется, теряя одну молекулу воды и превращаясь в соединение **E** ( $C_4H_6O_2$ ).

Напишите структурные формулы соединений **A** – **E**, **X**. Напишите схемы всех перечисленных в условиях задачи реакций.

**E-14.** Определите структуру соединения **A** ( $C_5H_8O_3$ ), которое растворяется в водной щелочи, не дает реакции "серебряного зеркала", при нагревании декарбоксилируется, образуя соединение **B**. Соединение **B** дает реакцию "серебряного зеркала", а при действии сильных оснований превращается в 3-окси-2,2,4-триметилпентаналь. Напишите уравнения всех реакций.

**E-15.** Определите структуру соединения **X** ( $C_{12}H_{18}O_6$ ), имеющего симметричное строение, если известно, что при нагревании с концентрированной щелочью оно образует смесь трех продуктов: **A** ( $C_2H_6O$ ), **B** ( $C_2H_4O_2$ ) и **C** ( $C_4H_6O_4$ ) в соотношении 2 : 2 : 1. При нагревании с разбавленной кислотой соединение **X** выделяет углекислый газ (2 моля) и образует смесь двух продуктов **A** и **D** ( $C_6H_{10}O_2$ ) в соотношении 2 : 1. Как соединение **X**, так и продукт **D** дают положительную иодоформную реакцию, продукт **C** при нагревании легко отщепляет воду, превращаясь в циклическое производное **E**. Напишите уравнения всех реакций, перечисленных в условиях задачи.