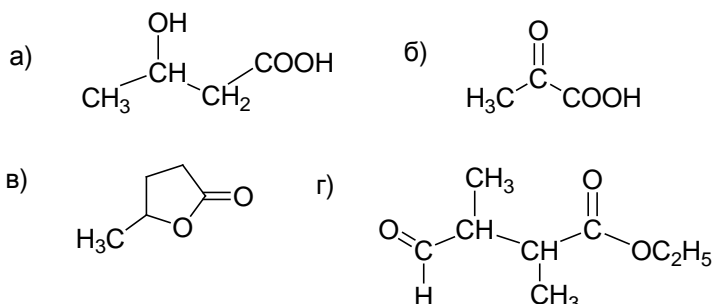


ОКСИ- И ОКСОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Раздел А. Изомерия и номенклатура

А-1. Назовите следующие соединения:



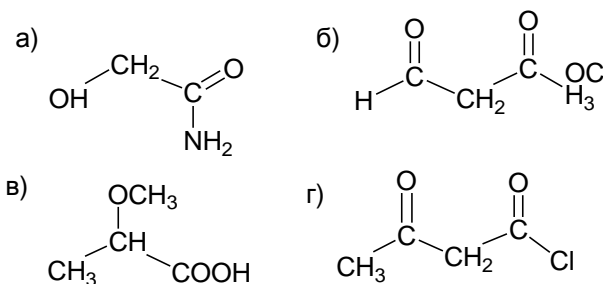
Укажите среди них те, которые могут быть оптически активными. Изобразите их в виде проекционных формул.

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.

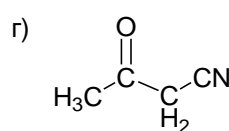
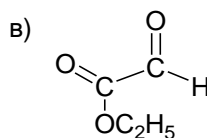
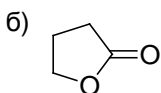
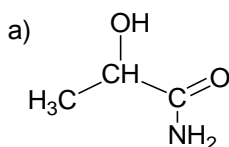
А-4. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 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) α,α -диметил- γ -кетовалериановой кислоты;
 в) амида молочной кислоты;
 г) диметилового эфира яблочной кислоты.

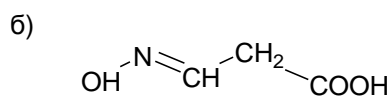
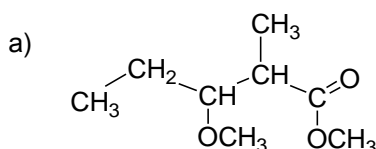
Для соединений а) и б) приведите названия по номенклатуре IUPAC.

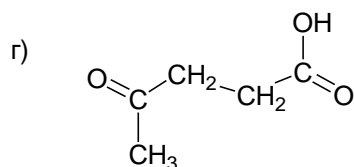
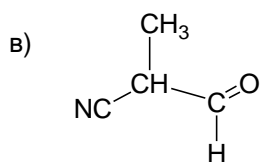
A-7. Приведите структурные формулы:

- а) простейшей дигидроксикарбоновой кислоты;
 б) простейшей альдегидокислоты;
 в) простейшей α -кетокислоты;
 г) простейшей дикарбоновой кетокислоты, являющейся одновременно α - и β -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;
- α,γ -диметил- β -кетовалериановой кислоты;
- лактона γ -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 β -кетомасляной кислоты;
- диметилтартрата.

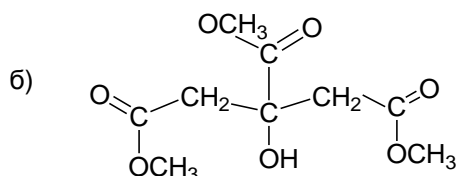
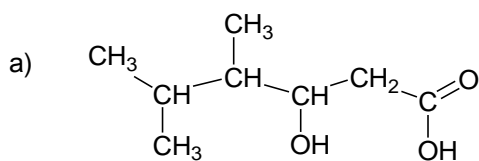
Укажите соединения, которые могут быть оптически активными. Изобразите их стереоизомеры с помощью проекционных формул Фишера.

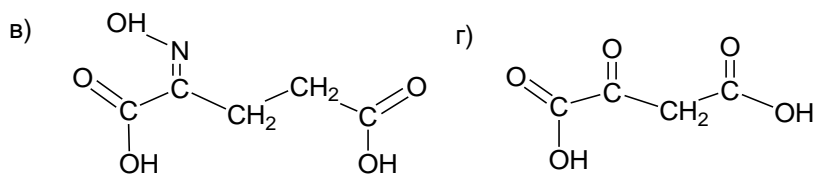
A-11. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 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:





Выберите соединение с асимметрическим атомом. Изобразите его стереоизомеры в виде проекционных формул.

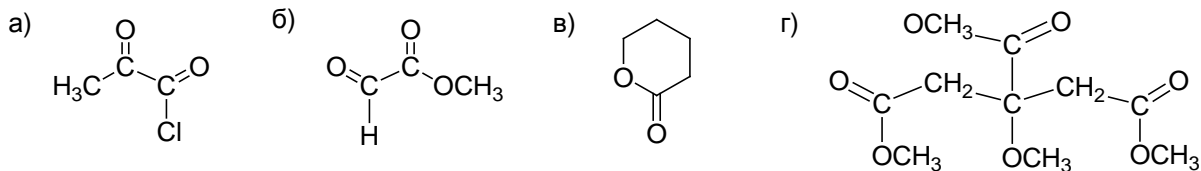
А-13. Напишите структурные формулы всех изомерных гидроксидных и оксокислот нециклического строения состава $C_4H_6O_3$. Назовите их по номенклатуре IUPAC.

А-14. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) щавелевоуксусной кислоты;
- б) метилпирувата;
- в) тартрата натрия;
- г) триметилцитрата.

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

А-15. Назовите следующие соединения:



Раздел Б. Структура и реакционная способность

Б-1. Расположите по убыванию кислотности следующие соединения, аргументируйте свой ответ:

- а) глиоксиловая кислота;
- б) уксусная кислота;
- в) гликолевая кислота;
- г) муравьиная кислота.

Б-2. Объясните изменения кислотности альдегидо- и кетокислот по сравнению с пропионовой кислотой:

- а) пировиноградная кислота ($pK_a = 2,51$);
- б) ацетоуксусная кислота ($pK_a = 3,58$);

- 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 α -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?

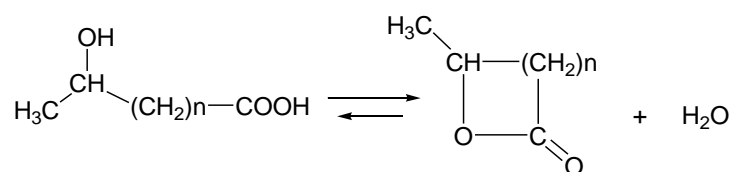
Б-11. Предложите химические реакции, позволяющие отличить α-, β- и γ-гидроксимасляные кислоты.

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:



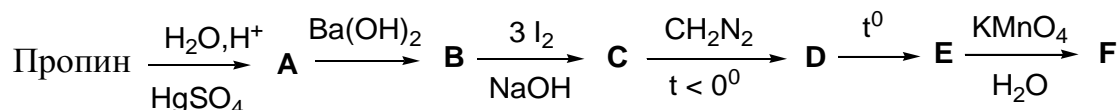
Б-15. Какие реакции позволят отличить следующие вещества:

- а) γ-бутиролактон;

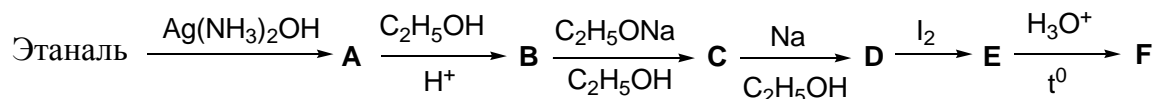
- б) молочную кислоту;
- в) пировиноградную кислоту
- г) ацетоуксусный эфир.

Раздел В. Способы получения и химические свойства

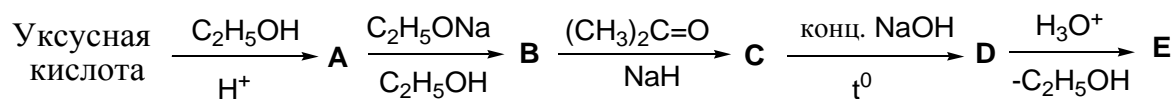
В-1. Выполните схему превращений:



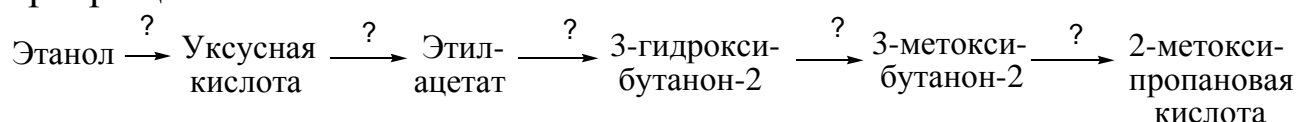
В-2. Выполните схему превращений:



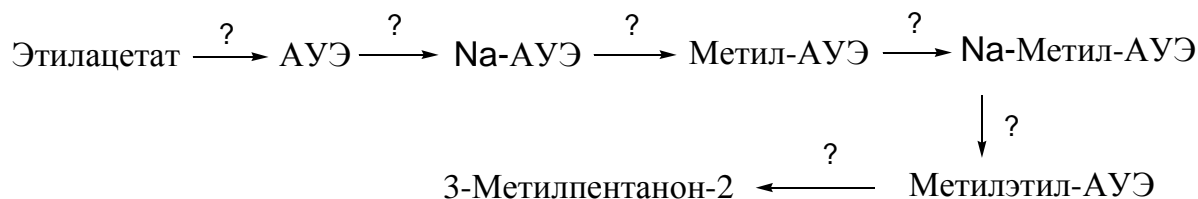
В-3. Выполните схему превращений:



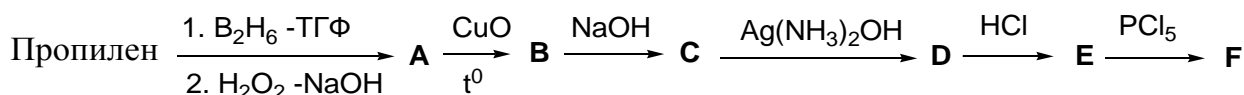
В-4. Проставьте реагенты и условия, необходимые для следующих превращений:



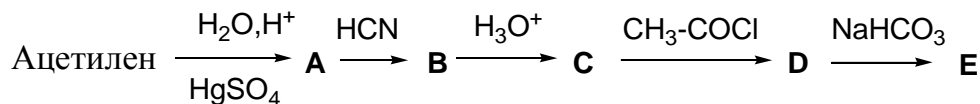
В-5. Проставьте реагенты и условия, необходимые для следующих превращений:



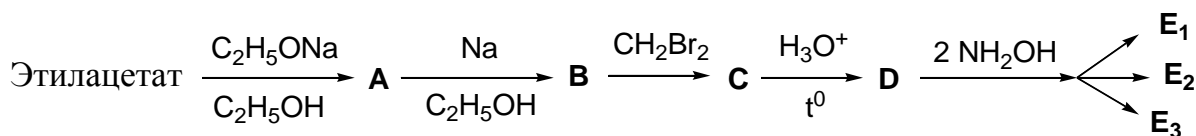
В-6. Выполните схему превращений:



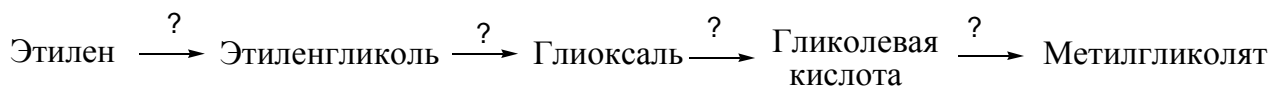
В-7. Выполните схему превращений:



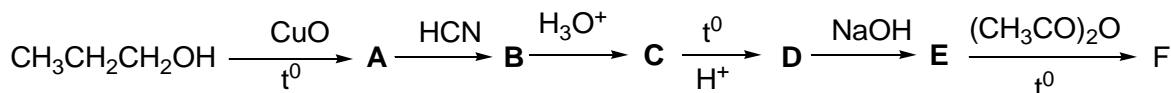
В-8. Выполните схему превращений:



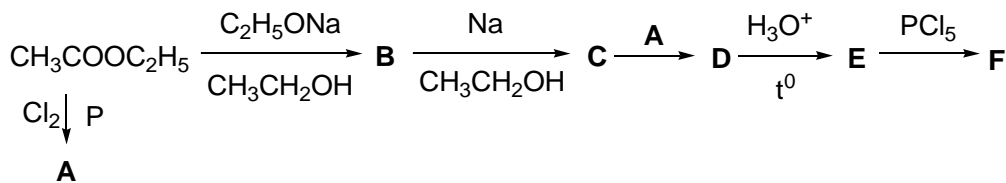
В-9. Проставьте реагенты и условия, необходимые для следующих превращений:



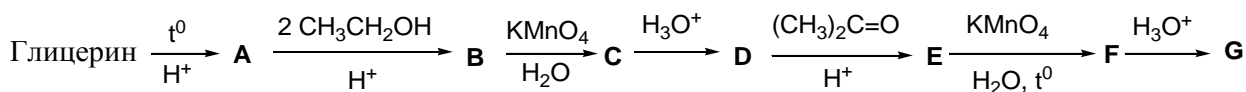
В-10. Выполните схему превращений:



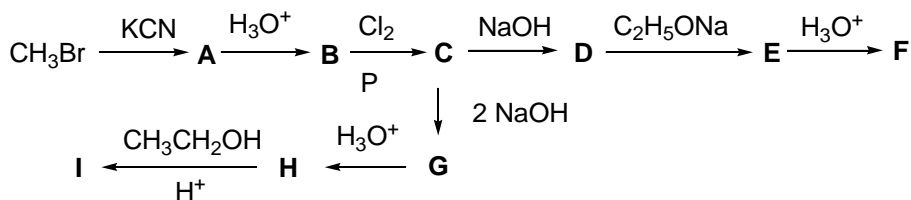
В-11. Выполните схему превращений:



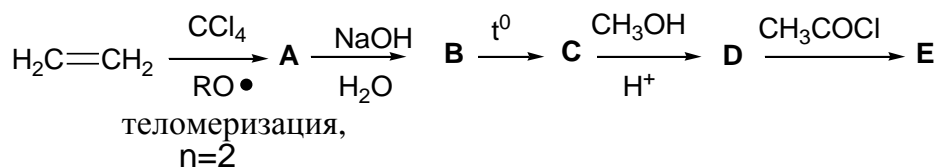
В-12. Выполните схему превращений:



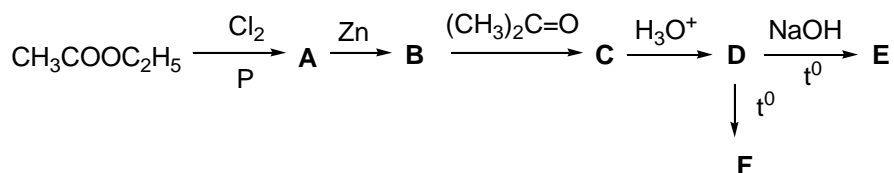
В-13. Выполните схему превращений:



В-14. Выполните схему превращений:

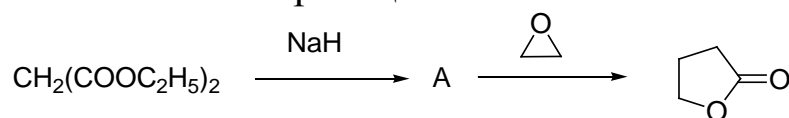


В-15. Выполните схему превращений:



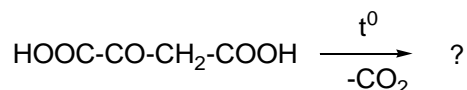
Раздел Г. Механизмы реакций

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

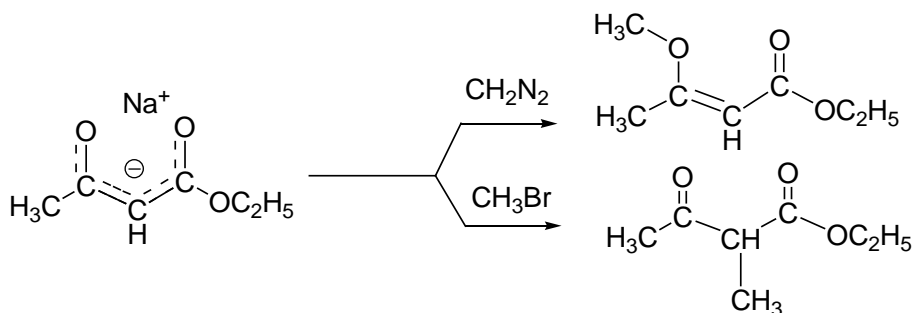


Г-2. Используя представления о механизме реакции, объясните, почему пировиноградная кислота декарбоксилируется при более высокой температуре, чем ацетоуксусная кислота.

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- α -бромпропионовой кислоты в сильнощелочной среде проходит с полной инверсией. Гидролиз в присутствии влажной окиси серебра идет с сохранением конфигурации.

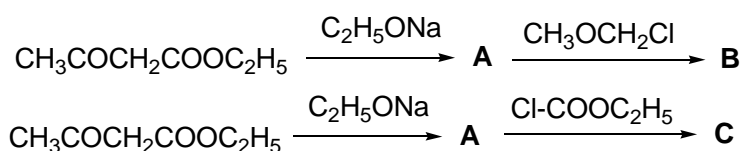
Какое заключение можно сделать о механизмах реакций?

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

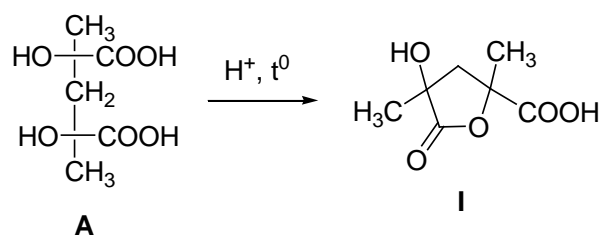
Г-7. Разберите механизм взаимного превращения кетонной и енольной форм АУЭ:

- под влиянием оснований;
- под влиянием кислот.

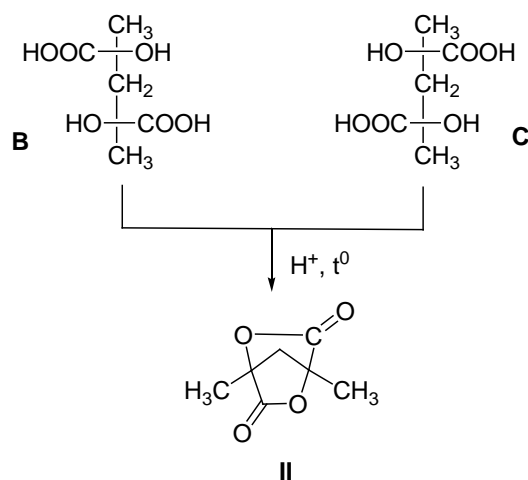
Г-8. Укажите, какие продукты образуются в качестве основных в следующих реакциях, дайте пояснения:



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**.



Энанτιомеры **B** и **C** в аналогичных условиях превращаются в один и тот же дилактон **II**.

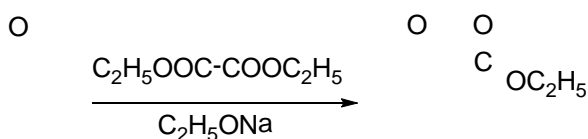


Объясните эти результаты, используя представления о пространственном строении соединений **A – C**.

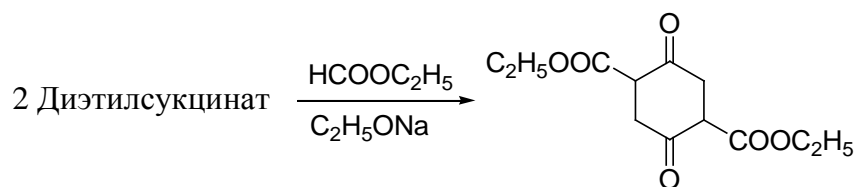
Г-10. При гидроксилировании по Вагнеру малеиновой кислоты образуется *мезо*-винная кислота. При эпоксицировании малеиновой кислоты по Прилежаеву и последующей обработке водной кислотой образуется рацемическая смесь двух энантиомерных винных кислот.

Объясните этот результат, используя представления о механизмах реакций. Какие соединения получатся, если те же реакции провести с фумаровой кислотой?

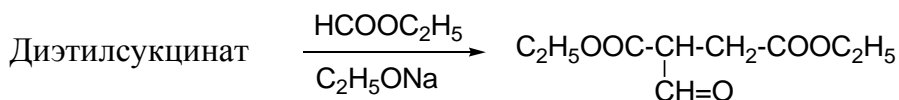
Г-11. Объясните результат реакции, используя представления о механизме:



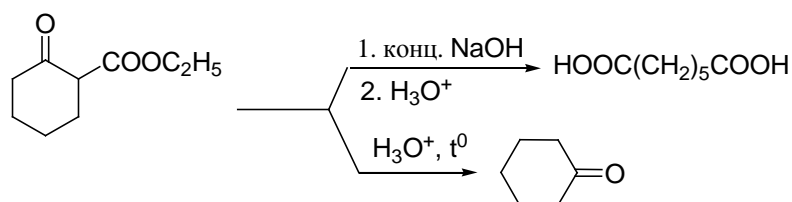
Г-12. Предложите механизм, объясняющий следующее превращение:



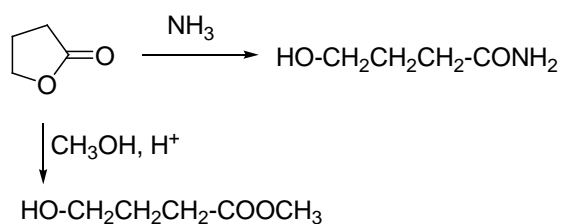
Г-13. Предложите механизм, объясняющий следующее превращение:



Г-14. Предложите механизм, объясняющий следующие превращения:



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



Раздел Д. Целевые синтезы

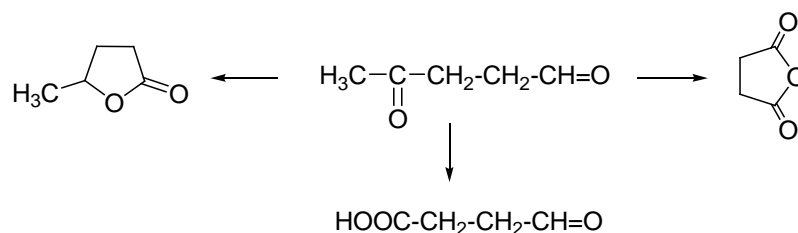
Д-1. Используя АУЭ, получите следующие соединения:

- изомасляную кислоту;
- янтарную кислоту;
- 2,5-гександион.

Д-2. Используя АУЭ, получите следующие соединения:

- глутаровую кислоту;
- 3,4-диметилгександион-2,5;
- 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) β -оксипропионовую кислоту.

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

- а) этиллактат;
- б) этилпируват;
- в) β -оксобутановую кислоту.

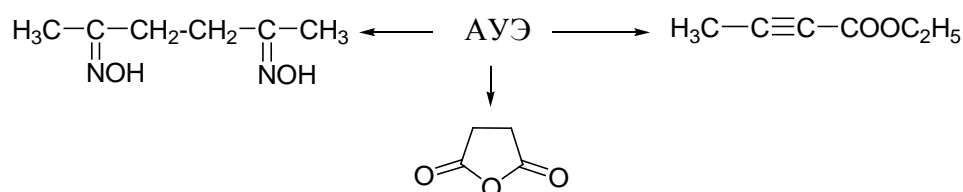
Д-6. Предложите пути превращения этиленгликоля в следующие соединения:

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

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

- а) β -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.

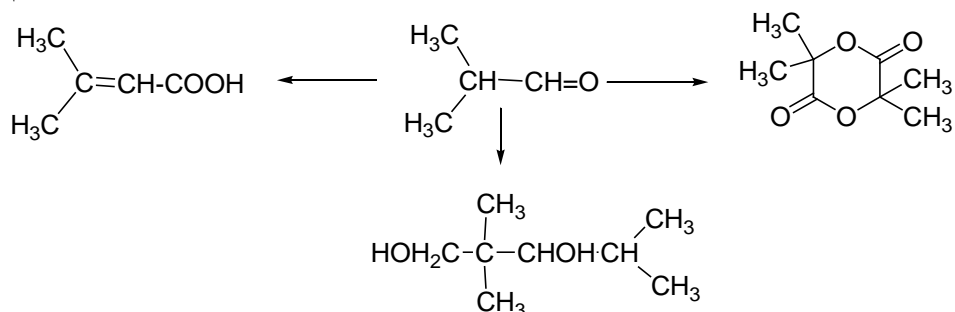
Д-12. Получите из ацетоуксусного эфира следующие соединения:

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

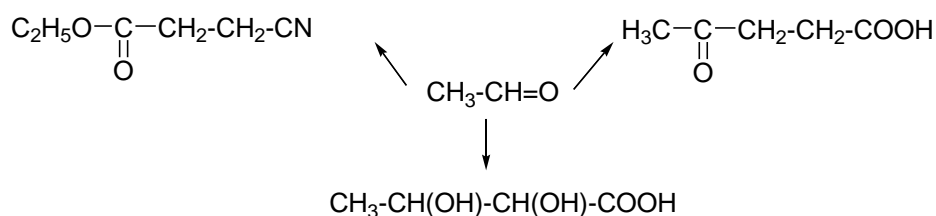
Д-13. Предложите пути превращения ацетона в следующие соединения:

- 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 β -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 **Г**, 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 **Г**, 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 **Г**, 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 $150^{\circ}C$ 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.

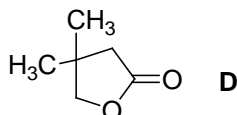
E-10. Пиролиз паров ацетона при 600-700⁰ С приводит преимущественно к образованию двух соединений: **A**- простейшего алкана и **B**, которое в процессе конденсации димеризуется с образованием жидкости **C**, последняя при взаимодействии с этанолом превращается в соединение **D**, широко используемое 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 C₁₁H₂₂O, 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** (C₇H₁₂O₄), 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** (C₅H₈O₄), которое реагирует с раствором соды выделяя газ. При нагревании с водной кислотой соединение **A** образует продукт **C** (C₃H₄O₃), 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** (C₆H₁₂O₄), которое является структурным фрагментом биологически важного вещества – *пантотеновой кислоты*, если при нагревании в различных условиях оно может образовать смесь двух продуктов **B** и **C** (C₅H₁₀O₂), оба они дают реакцию "серебряного зеркала". В другом случае соединение **A** превращается в циклическое производное **D**.



Пантотеновая кислота образуется при взаимодействии соединения **A** и β -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.