

Органическая ХИМИЯ

Типовые задачи Алгоритм решений

Учебное пособие

Под редакцией профессора И.П. Яковлева

Министерство образования и науки РФ

Рекомендовано ГБОУ ВПО «Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова» в качестве учебного пособия для студентов образовательных организаций высшего профессионального образования, обучающихся по направлению «Фармация» по дисциплине «Органическая химия»

Регистрационный номер рецензии 148 от 14 апреля 2015 года
ФГАУ «Федеральный институт развития образования»



Москва
ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ГРУППА
«ГЭОТАР-Медиа»
2018

Часть I

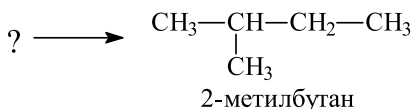
АЛИФАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

АЛКАНЫ

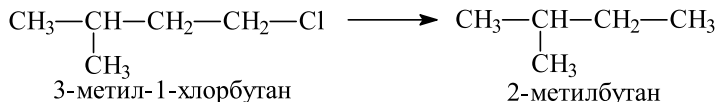
Задача 1. Написать схему синтеза 2-метилбутана (изопентана) из соответствующего галогеноалкана.

Решение.

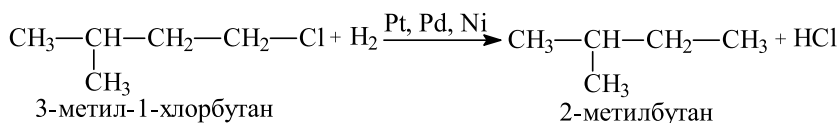
1. Записываем условие задачи:



2. Условие «соответствующий галогеноалкан» означает, что длины и строение углеродных цепей исходного и конечного соединений совпадают, а галоген может быть связан с любым атомом углерода. Например, в качестве исходного галогеноалкана может быть выбран 3-метил-1-хлорбутан (изопентилхлорид):



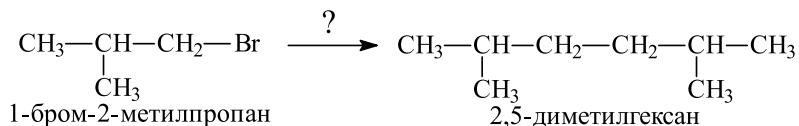
3. Замену атома галогена атомом водорода осуществляем реакцией восстановления:



Задача 2. Написать схему синтеза 2,5-диметилгексана из 1-бром-2-метилпропана (изобутилбромида).

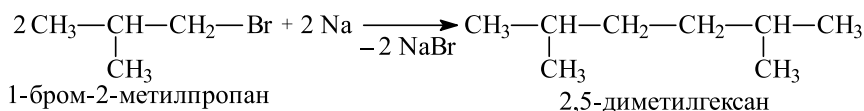
Решение.

1. Записываем условие задачи:



2. Углеродная цепь целевого продукта имеет плоскость симметрии, содержит в два раза больше атомов углерода по сравнению с исходным соединением. Удобным методом получения таких алканов является реакция Вюрца.

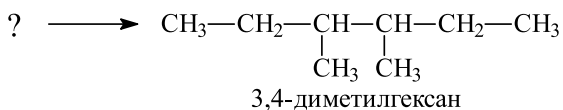
В реакции Вюрца используют первичные галогеноалканы, в нашем случае им может быть 1-бром-2-метилпропан (изобутилбромид):



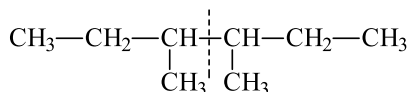
Задача 3. Написать схему синтеза 3,4-диметилгексана, используя реакцию Кольбе.

Решение.

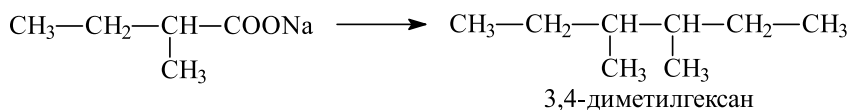
1. Записываем условие задачи:



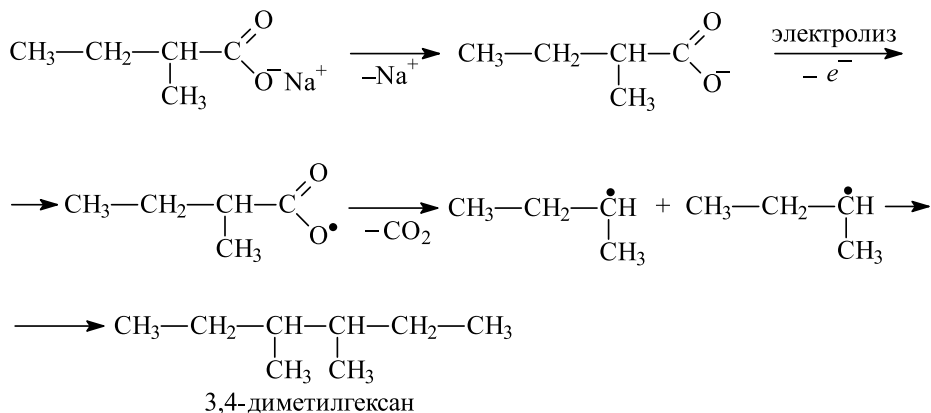
2. Метод Кольбе, как и метод Вюрца, часто используют для получения алканов, содержащих четное число углеродных атомов и обладающих плоскостью симметрии. Однако вместо галогеноалканов в методе Кольбе используют натриевую соль соответствующей карбоновой кислоты. Структурную формулу получаемого алкана условно разбиваем плоскостью симметрии:



3. Таким образом, условие задачи следует записать:



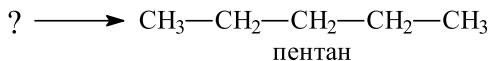
4. Решение задачи представляется:



Задача 4. Предложить схемы синтеза пентана.

Решение.

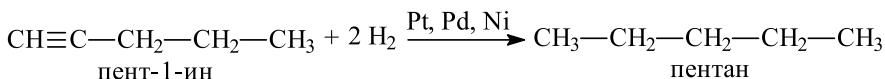
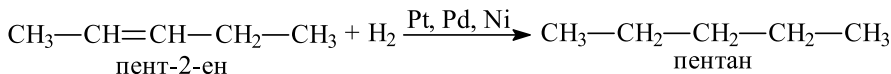
1. Записываем условие задачи:



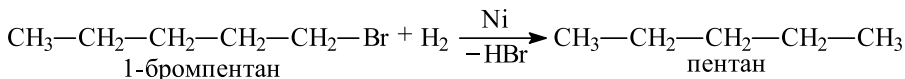
2. Основные способы получения алканов можно разделить на синтезы без изменения и с изменением длины углеродной цепи.

3. Синтез пентана без изменения углеродной цепи исходных соединений можно представить следующими схемами:

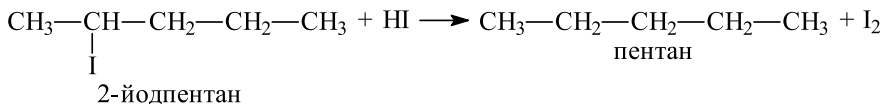
• Из соответствующих алкенов и алкинов;



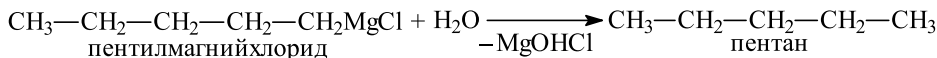
• Восстановление соответствующих галогеноалканов:



При использовании йодалканов восстановление осуществляют йодоводородом:



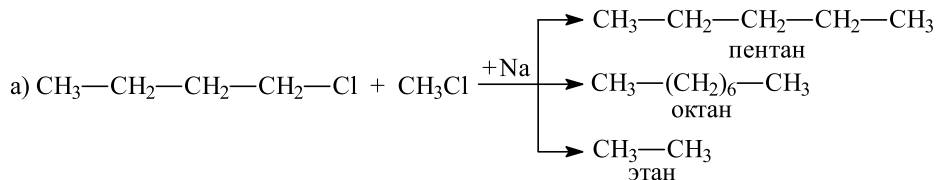
• Гидролиз соответствующих магнийорганических соединений:

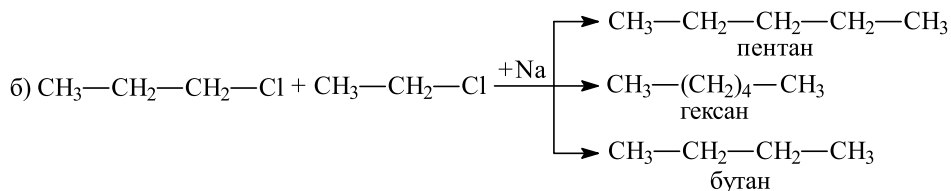


4. Для синтеза пентана по реакции Вюрца необходимо использовать первичные галогеноалканы с числом углеродных атомов меньше пяти. Пентан является несимметричным алканом, поэтому потребуются два разных исходных галогеноалкана. Структура их может быть выбрана из двух вариантов:



В обоих вариантах образуется смесь из трех углеводородов, содержащая целевой пентан:





Образующаяся смесь углеводородов является трудноразделимой из-за близких физических констант. Поэтому получение индивидуальных алканов несимметричного строения с использованием реакции Вюрца нецелесообразно.

Задания для самоподготовки

1. Написать схему синтеза 2,3-диметилбутана из соответствующего магнийорганического соединения.
2. Привести схему получения 2-метилгексана из соответствующего алкена.
3. Предложить структурную формулу йодаalkана для получения 2,2-диметилпентана. Привести схему реакции.
4. Привести схему получения 2,2,3,3-тетраметилбутана, используя исходные соединения с меньшим числом углеродных атомов.
5. Написать схему синтеза гексана из пропилхлорида.
6. Предложить методы получения октана.

Рекомендуемая литература

Органическая химия : учебник для вузов : в 2 кн. / В.Л. Белобородов, С.Э. Зубарян, А.П. Лузин и др. ; под ред. Н.А. Тюкавкиной. М. : Дрофа, 2002. Кн. 1 : Основной курс. С. 157–170.

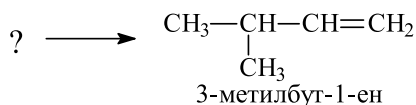
Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия : учебник для вузов. СПб. : Иван Федоров, 2002. С. 52–71.

АЛКЕНЫ

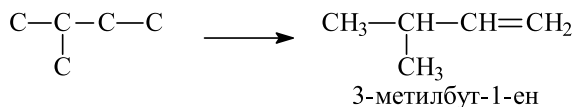
Задача 1. Написать схему синтеза 3-метилбут-1-ена из соответствующего галогеноалкана.

Решение.

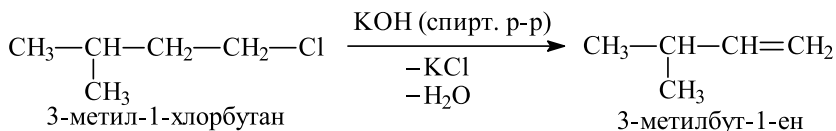
1. Записываем условие задачи:



2. Условие «соответствующий галогеноалкан» означает, что длины и строение углеродной цепи исходного и конечного соединений совпадают. Следовательно, можно записать:



3. При получении целевого соединения необходимо учесть, что образование кратной связи происходит согласно правилу Зайцева (атом водорода отщепляется от соседнего наименее гидрогенизированного атома углерода). Поэтому соответствующим галогеноалканом должен быть 3-метил-1-хлорбутан (изопентилхлорид).

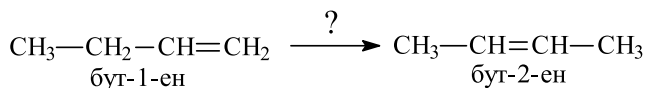


Отщепление галогеноводорода осуществляется твердым гидроксидом калия или его спиртовым раствором.

Задача 2. Написать схему синтеза бут-2-ена из бут-1-ена.

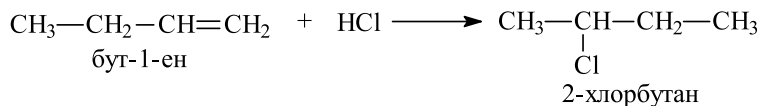
Решение.

1. Записываем условие задачи:



2. Для перемещения двойной связи в углеводородной цепи часто используют последовательность реакций гидрогалогенирования и дегидрогалогенирования.

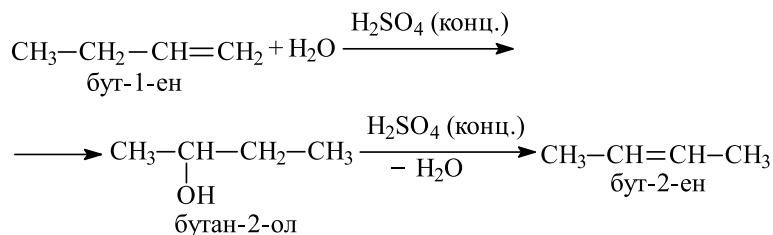
Например: получают 2-хлорбутан гидрохлорированием бут-1-ена, реакция протекает по правилу Марковникова, механизм — электрофильное присоединение (A_E):



3. Затем полученный 2-хлорбутан обрабатывают твердым КОН или его спиртовым раствором, получая в качестве основного продукта целевое соединение.



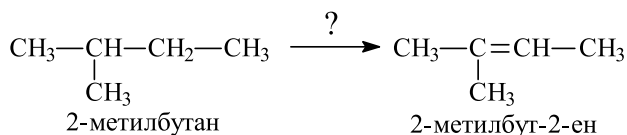
Аналогичного результата можно достичь, используя последовательность реакций гидратации и дегидратации в кислой среде по схеме:



Задача 3. Написать схему синтеза 2-метилбут-2-ена из 2-метилбутана (изопентана).

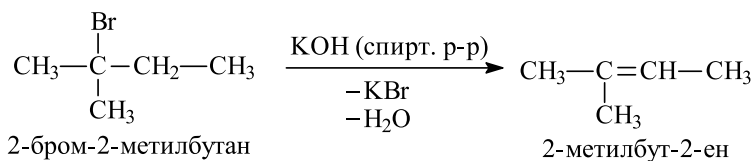
Решение.

1. Записываем условие задачи:

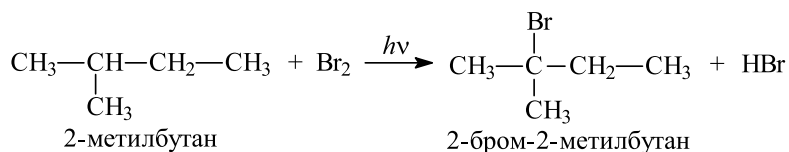


2. Отмечаем, что длины и строение углеродной цепи исходного и конечного соединений совпадают. Применение реакции дегидрирования приведет к получению смеси алкенов, однако по условию задачи необходимо получить индивидуальное вещество.

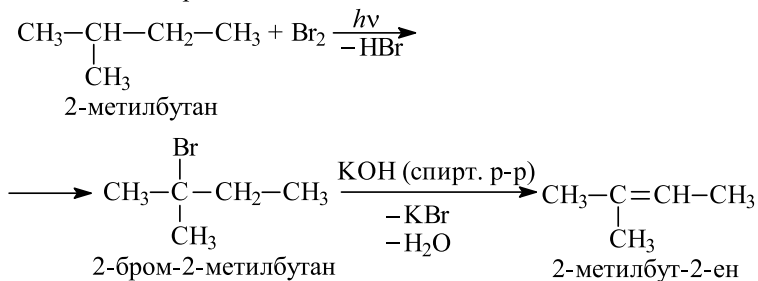
Для получения 2-метилбут-2-ена необходимо иметь третичный галогеноалкан, дегидрогалогенирование которого происходит по правилу Зайцева:



3. Третичный галогеноалкан получаем из 2-метилбутана (изопентана) реакцией бромирования на свету (механизм — радикальное замещение S_R):



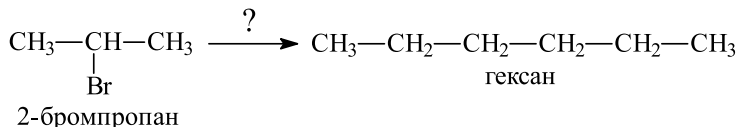
4. Общая схема решения задачи:



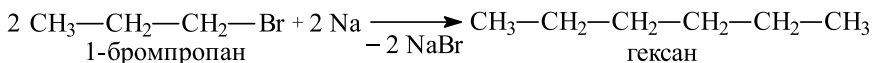
Задача 4. Привести схему получения гексана из 2-бромпропана.

Решение.

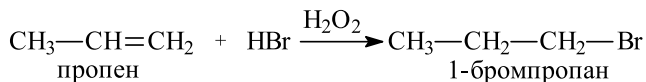
1. Записываем условие задачи:



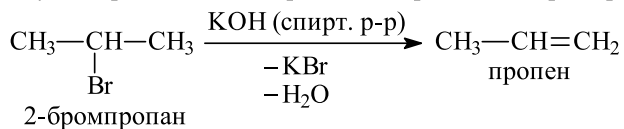
2. Для получения симметричного алкана с удвоением углеродной цепи рационально использовать реакцию Вюрца. В качестве исходного соединения нужно применить 1-бромпропан:



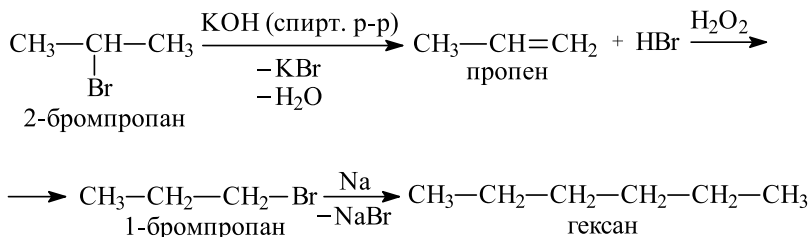
3. Первичный галогеноалкан получаем реакцией гидрогалогенирования алкена в присутствии катализатора H_2O_2 (перекисный эффект Караша, механизм радикального присоединения A_R):



4. Пропен получаем реакцией дегидрогалогенирования 2-бромпропана:



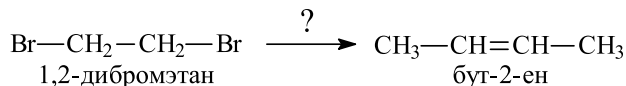
5. Таким образом, решение задачи выражается схемой:



Задача 5. Привести схему синтеза бут-2-ена из 1,2-дибромэтана.

Решение.

1. Записываем условие задачи:

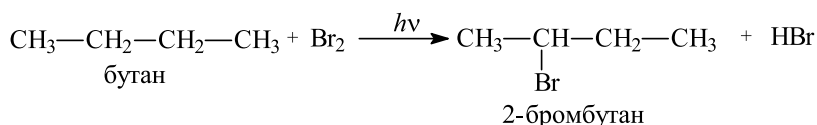


2. Отмечаем, что углеродную цепь потребуется увеличивать в два раза.

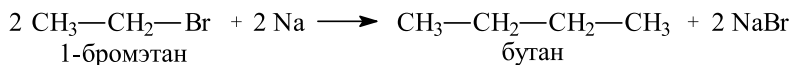
Бут-2-ен удобно получать из вторичного галогеноалкана — 2-бромбутана (реакция дегидрогалогенирования)



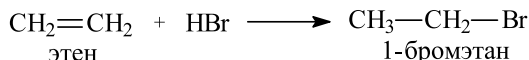
3. 2-Бромбутан (как основной продукт) получаем бромированием бутана (радикальное замещение S_R):



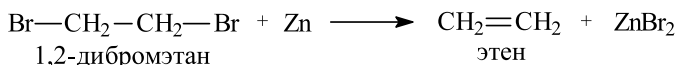
4. Для получения симметричного алкана, в нашем случае бутана, можно использовать реакцию Вюрца. В качестве исходного соединения нужно применить 1-бромэтан:



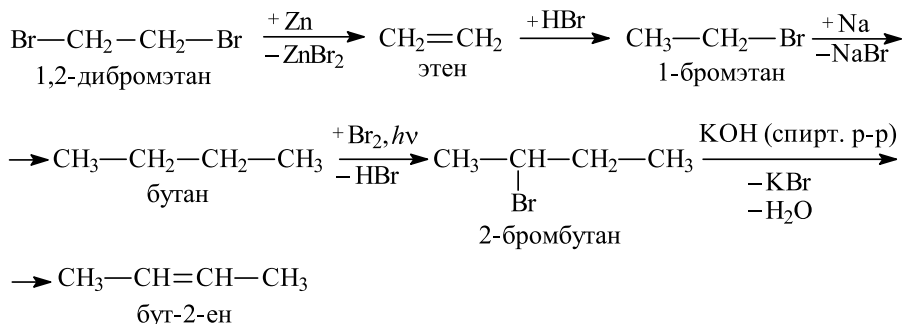
5. 1-Бромэтан получают из этена реакцией гидробромирования:



6. Получают этен дегалогенированием исходного 1,2-дибромэтана.



7. Окончательный вариант решения можно представить следующей схемой:



Задания для самоподготовки

1. Привести схему получения 2-метилбут-2-ена из соответствующего галогеноалкана.
2. Привести схему получения 2-метилбут-2-ена из 3-метилбут-1-ена.
3. Привести схему получения гекс-2-ена из 1,2-дибромпропана.

Рекомендуемая литература

Органическая химия : учебник для вузов : в 2 кн. / В.Л. Белобородов, С.Э. Зубарян, А.П. Лузин и др. ; под ред. Н.А. Тюкавкиной. М. : Дрофа, 2002. Кн. 1 : Основной курс. С. 182–205.

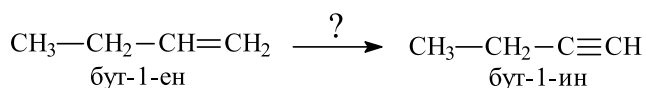
Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия : учебник для вузов. СПб. : Иван Федоров, 2002. С. 72–91.

АЛКИНЫ

Задача 1. Написать схему получения бут-1-ина из бут-1-ена.

Решение.

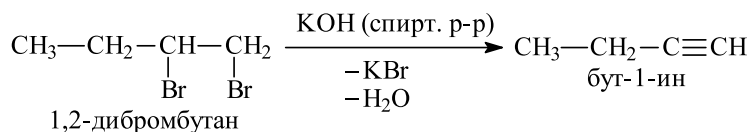
1. Записываем условие задачи:



2. Длины и строение углеродной цепи исходного и конечного соединений совпадают.

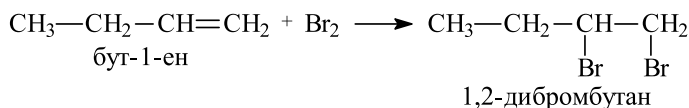
3. При превращении алкена в алкин не следует пользоваться реакцией дегидрирования, которая может приводить к изомеризации углеродного скелета и изменению положения кратной связи.

4. Соответствующий алкин может быть получен из вицинального дигалогеналкана, содержащего атомы галогена у атомов углерода, между которыми должна образоваться тройная связь:

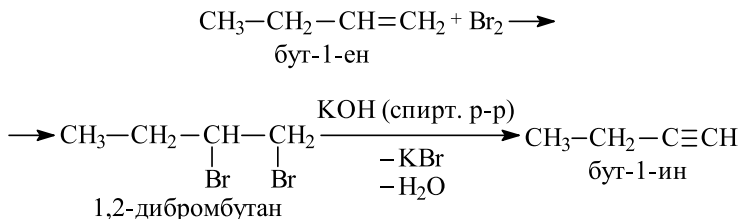


Отщепление галогеноводорода осуществляется по правилу Зайцева.

5. 1,2-Дибромбутан получаем взаимодействием исходного бут-1-ена с водным раствором брома (бромной водой):



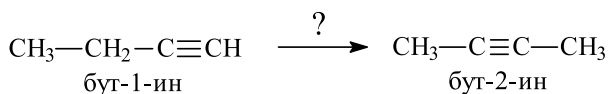
6. Общая схема решения задачи:



Задача 2. Привести схему синтеза бут-1-ина из бут-2-ина.

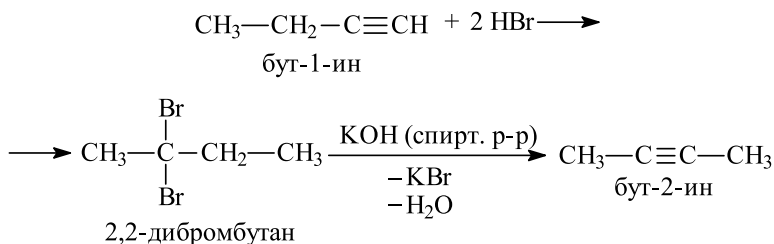
Решение.

1. Записываем условие задачи:



2. Для решения этой задачи не требуется изменять длину и строение углеродной цепи.

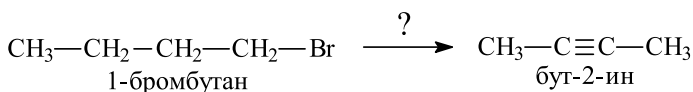
3. Перемещение тройной связи по углеродной цепи осуществляется аналогично приему, используемому для перемещения двойной связи: реакцией гидрогалогенирования избытком галогеноводорода, протекающей по правилу Марковникова, с последующим дегидрогалогенированием по правилу Зайцева:



Задача 3. Написать схему синтеза бут-2-ина из 1-бромбутана.

Решение.

1. Записываем условие задачи:



2. Длины и строение углеродной цепи исходного и конечного соединений совпадают.

3. Целевое соединение рационально получать из 2,2-дибромбутана:

