

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего профессионального
образования
**«НАЦИОНАЛЬНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Л.В. Тимощенко

СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ
Сборник задач с решениями

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Томск 2012

УДК 547.42 + 547.56(076.5)

ББК 24.23я73

T417

Тимощенко Л.В.

- T417 Сборник задач по органической химии, «Спирты и фенолы / Л. В. Тимощенко; Томский политехнический университет. – Томск: 2012. –58 с.

Сборник задач с решениями «Спирты и фенолы» предназначен для аудиторной и самостоятельной работы студентов химических специальностей технических и государственных университетов. В домашнем задании содержится семь типовых задач. Любая задача содержит 25 вариантов, обозначенными буквами алфавита. Таким образом, студент получает индивидуальное задание. Кроме типовых задач предложены задачи повышенной сложности, олимпиадные задания. Все задачи снабжены решениями. Для каждой типовой задачи приводится подробное решение одного из вариантов, для остальных 24-х вариантов даны ответы. Для сложных задач приведены подробные решения и необходимые комментарии.

УДК 547.42 + 547.56(076.5)

ББК 24.23я73

Рецензенты

Зав. кафедрой химии Сибирского медицинского университета,
профессор, доктор химических наук

М. С. Юсубов

Профессор Томского государственного университета, доктор
химических наук

А. Г. Филимошкин

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Номенклатура и способы получения.....	4
2. Химические свойства	5
3. Задачи на установление строения.....	14
4. Задачи повышенной сложности	17
Ответы	18
1. Номенклатура и способы получения.....	18
2. Химические свойства.....	25
3. Задачи на установление строения.....	53
4. Задачи повышенной сложности	56

1. Номенклатура и способы получения

Задача.1.

Напишите структурные формулы следующих соединений:

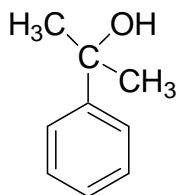
- | | |
|---|----------------------------------|
| а) 3,5-диметил-3-гексанол | б) 2-фенил-2-бутанол |
| в) 1,3-дифенил-2-пропанол | г) <i>трет</i> -бутиловый спирт |
| д) <i>n</i> -гидрокситолуол | е) резорцин |
| ж) пирогаллол | з) 2,2-диметил-3-этил-1-гексанол |
| и) флюороглуцин | к) <i>n</i> -бромфенол |
| л) 2-метилциклопентанол | м) <i>втор</i> -пентиловый спирт |
| н) <i>o</i> -крезол | о) β -нафтол |
| п) аллиловый спирт | р) пирокатехин |
| с) <i>m</i> -крезол | т) винилкарбинол |
| у) <i>o</i> -дигидроксибензол | ф) метилциклогексилкарбинол |
| х) пропаргиловый спирт | ц) α -нафтол |
| ч) метил- <i>втор</i> -бутил-изобутилкарбинол | ш) 4-пентен-1-ол |
| щ) этиленгликоль | э) глицерин |
| ю) 1,2,3-пропантриол | |

Задача.2.

Получите следующие спирты реакцией Гриньяра. Назовите их всеми известными способами.

- а) изопропилметилэтилкарбинол б) 3-метил-3-пентанол

в)

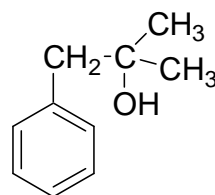


д) 4,5-диметил-4-гептанол

ж) изопропилэтилкарбинол

и) бензилпропилкарбинол

г)

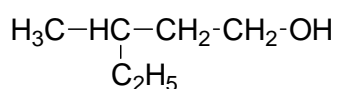


е) метилдиэтилкарбинол

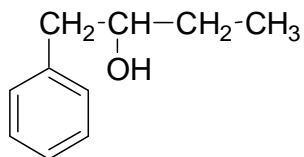
з) *втор*-бутилметилэтилкарбинол

к) 3-метил-1-бутанол

л)



н)



п) бензилметилкарбинол

с)

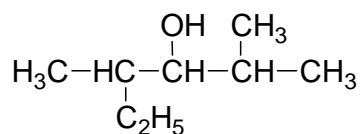
изопропилметилфенилкарбинол

у) 3-метил-3-пентанол

х) втор-бутиловый спирт

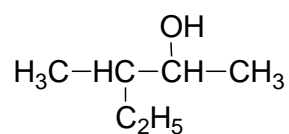
ч) 3,3-диметил-2-бутанол

щ)

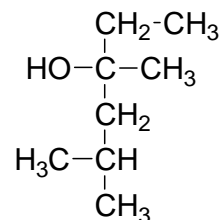


ю) метилциклогексилкарбинол

м)



о)



р) бензилдиметилкарбинол

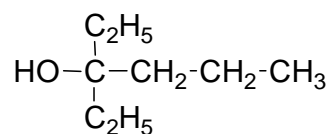
т) трет-бутилэтилкарбинол

ф) изопентиловый спирт

ц) диизобутилкарбинол

ш) бензиловый спирт

э)

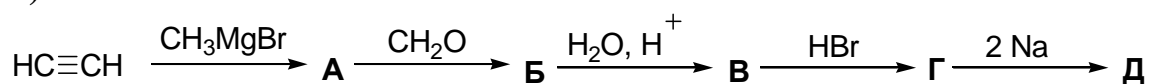


2. Химические свойства

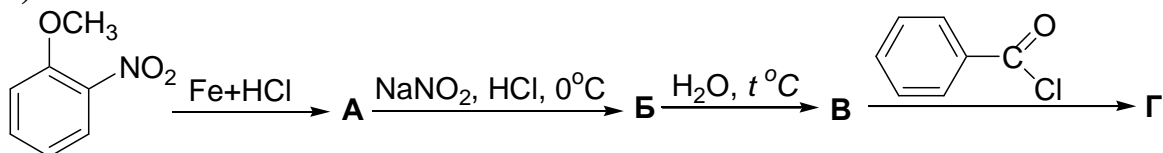
Задача 3.

Расшифруйте следующие схемы превращений. Назовите полученные соединения.

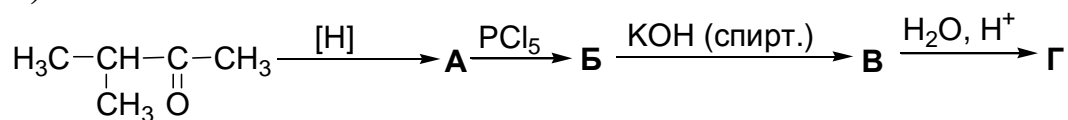
а)



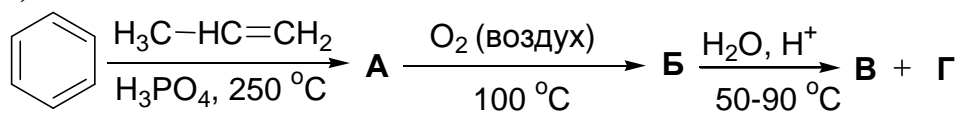
б)



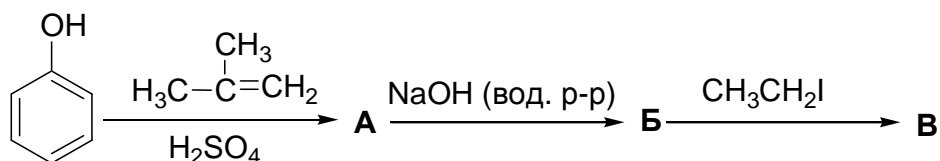
в)



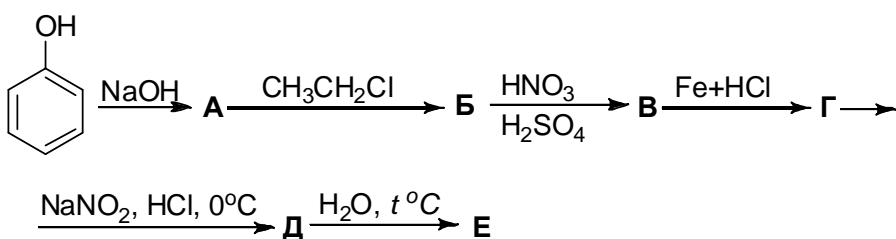
г)



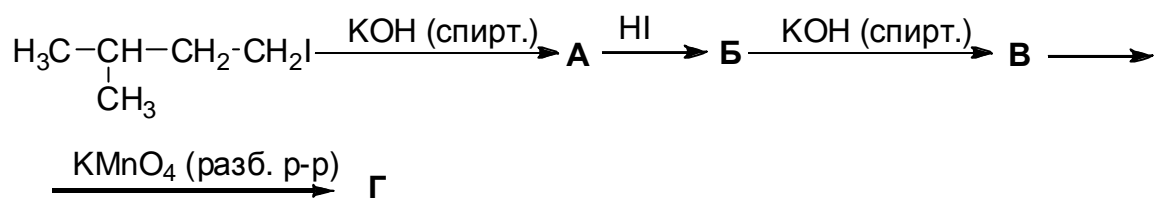
д)



е)



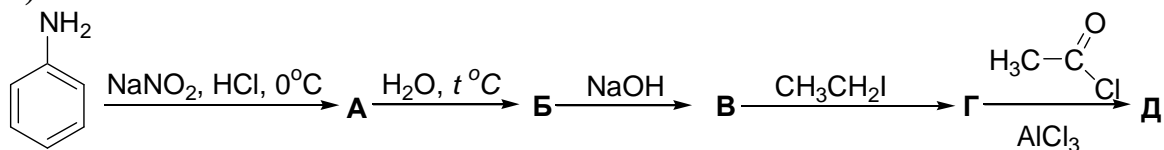
ж)



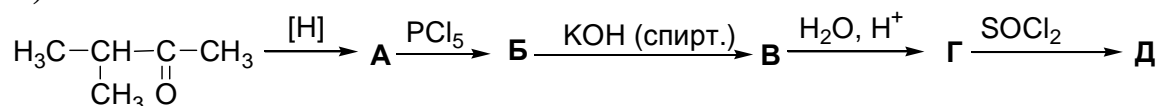
з)



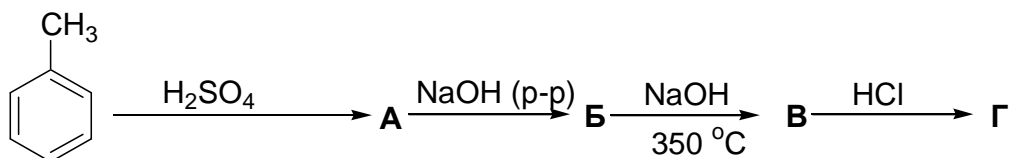
и)



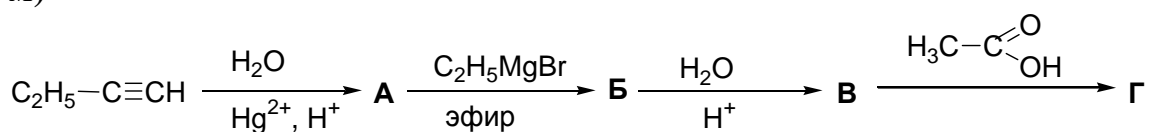
к)



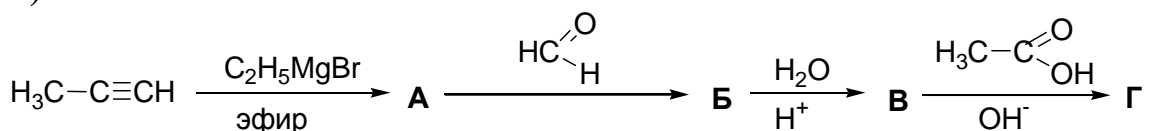
л)



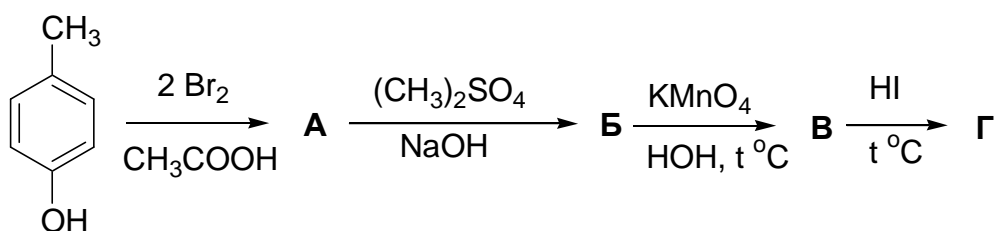
м)



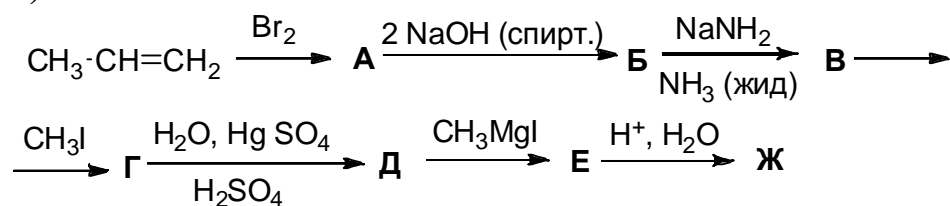
н)



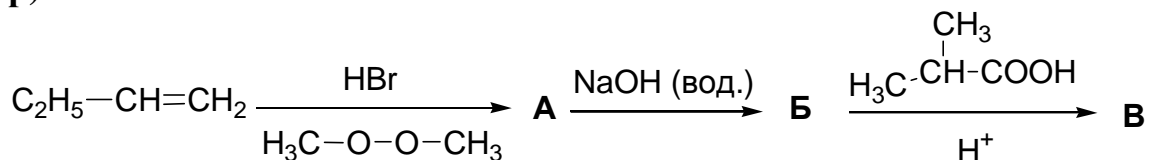
о)



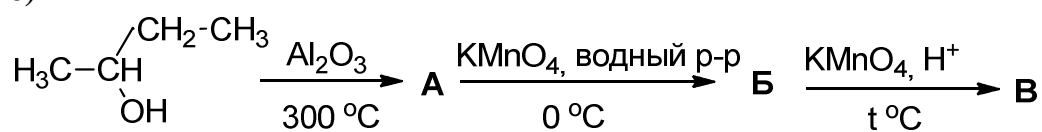
п)



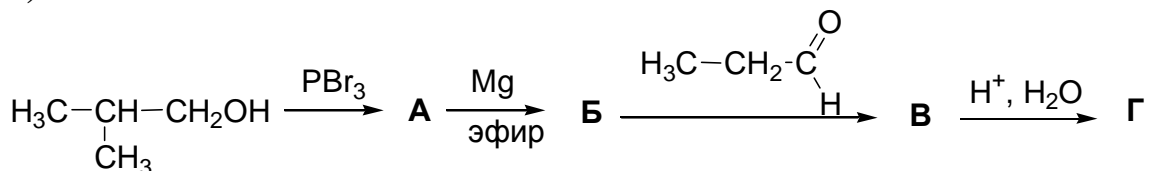
р)



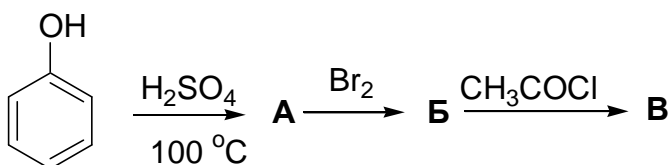
с)



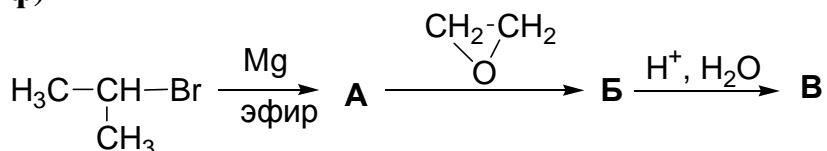
г)



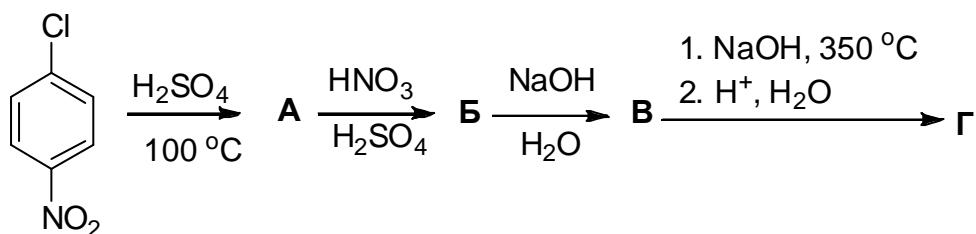
у)



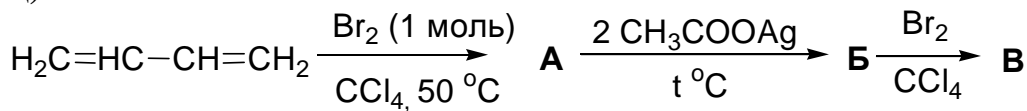
ф)



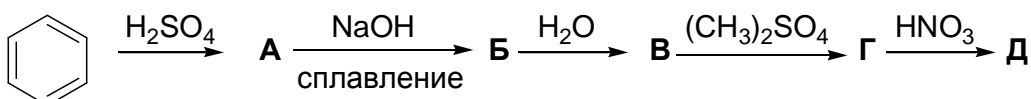
х)



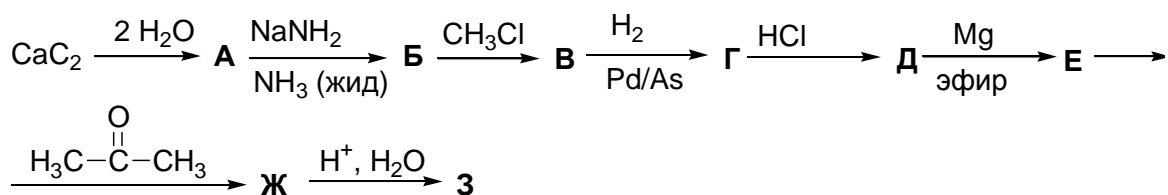
ц)



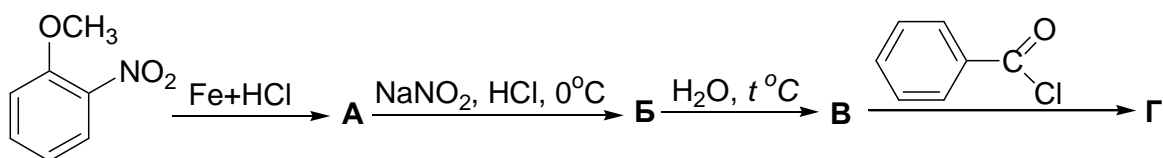
ч)



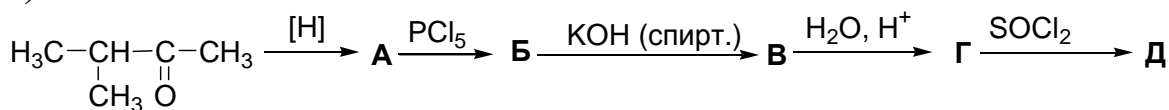
ш)



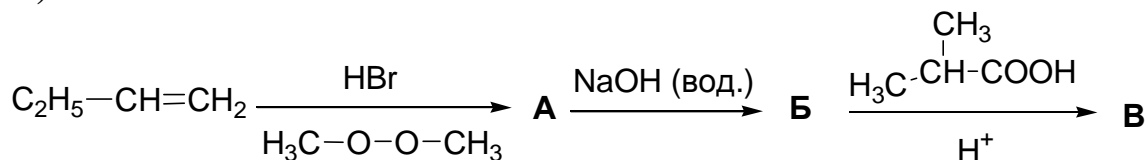
щ)



э)



ю)



Задача 4.

Осуществите следующие превращения, назовите типы химических реакций:

а)

1. бензол \longrightarrow *m*-хлорфенол
2. 1,1-дибромбутан \longrightarrow 2-бутанон
3. пропилен \longrightarrow глицерин

б)

1. бензол \longrightarrow *m*-нитрофенол
2. хлористый бутил \longrightarrow 2-бутанол
3. ацетилен \longrightarrow этиловый спирт

в)

1. толуол \longrightarrow *n*-гидроксибензойная кислота
2. изобутиловый спирт \longrightarrow *трет*-бутиловый спирт
- 3.. ацетилен \longrightarrow аллиловый спирт

г)

1. бензол → фенол
2. бензол → бензиловый спирт
3. метилэтилкетон → соответствующий спирт

д)

1. бензол → пикриновая кислота
2. хлористый изопентил → *трет*-пентиловый спирт
3. ацетилен → пропаргиловый спирт

е)

1. бензол → *м*-хлорфенол
2. изоамиловый спирт → диметилэтилкарбинол
3. ацетилен → 2-бутанол

ж)

1. бензол → 2,4,6-трибромфенол
2. 1,1-дибромбутан → 2-бутанол
3. пропилен → глицерин

з)

1. бензол → 4-хлор-3-нитрофенол
2. 1-хлорпентан → 2-пентанол
3. этилен → этиленгликоль

и)

1. нитробензол → *м*-нитрофенол
2. 2-бром-3-метилпентан → 3-метил-3-пентанол
3. ацетилен → глицерин

к)

1. бензол → резорцин (*м*-дигидроксибензол)
2. хлористый изоамил → метилизопропилкарбинол
3. ацетилен → этиловый спирт

л)

1. *о*-хлортолуол → *о*-крезол
2. соответствующий альдегид → бензиловый спирт
3. этилен → этиловый спирт

м)

1. бензол → *m*-бромфенол
2. 3-метил-1-бутанол → 2-метил-2-бутанол
3. пропаргиловый спирт → глицерин

н)

1. бензол → *o*-бромфенол
2. соответствующий кетон → изопропиловый спирт
3. ацетилен → пропаргиловый спирт

о)

1. *n*-толуолсульфокислота → *n*-крезол
2. бромистый этил → этиловый спирт
3. ацетилен → 3-этил-1-пентин-3-ол

п)

1. бензолсульфокислота → резорцин
2. дипропилкетон → соответствующий спирт
3. ацетилен → глицерин

р)

1. бензолсульфокислота → *m*-нитрофенол
2. соответствующий алкен → 3,3-диметил-2-бутанол
3. толуол → бензиловый спирт

с)

1. бензол → *m*-аминофенол
2. метилизобутилкетон → соответствующий спирт
3. хлористый пентил → метилпропилкарбинол

т)

1. бензол → 2,4,6-тринитрофенол
2. 2-бром-3-метилпентан → 3-метил-3-пентанол
3. пропилен → аллиловый спирт

у)

1. бензол → бензиловый спирт
2. 3-метил-1-бутанол → метилизопропилкарбинол
3. соответствующий алкен → 3-метил-2-гексанол

ф)

1. бензол → *m*-гидроксибензойная кислота
2. пропилен → диметилизопропилкарбинол
3. пропилен и этилен → 2-метил-2-бутанол

х)

1. толуол → бензиловый спирт
2. соответствующий альдегид → изопентиловый спирт
3. пропилен и этилен → 3-метил-2-бутанол

ц)

1. хлорбензол → *n*-хлорфенол
2. 3-метил-1-бутанол → 3-метил-2-бутанол
3. пропилен → глицерин

ч)

1. нитробензол → *m*-нитрофенол
2. диэтилкетон → соответствующий спирт
3. бутилен → 3,4-диметил-3-гексанол

ш)

1. бензол → *m*-хлорфенол
2. 1,1-дибромбутан → 2-бутанол
3. пропилен → глицерин

щ)

1. бензол → *m*-нитрофенол
2. хлористый бутил → 2-бутанол
3. фенол → *n*-метокси-*трет*-бутилбензол

э)

1. толуол → *n*-гидроксибензойная кислота
2. изобутиловый спирт → *трет*-бутиловый спирт
3. ацетилен → пропиловый спирт

ю)

1. бензол → пикриновая кислота
2. хлористый изопентил → *трет*-пентиловый спирт
3. ацетилен → 1-бутанол

Задача 5.

Расположите соединения в ряд по увеличению их кислотности. Дайте объяснения на основании знаний об электронных эффектах в молекуле.

- а) *n*-крезол, *n*-нитрофенол, фенол, *n*-хлорфенол;
- б) изобутиловый, *трет*-амиловый, *втор*-бутиловый спирты;
- в) карбинол, триметилкарбинол, диметилкарбинол, метилкарбинол;
- г) фенол, циклогексанол, *n*-хлорфенол, вода;
- д) бензиловый спирт, *о*-нитрофенол, *о*-крезол, бензойная кислота;
- е) вода, фенол, фенилкарбинол, *о*-бромфенол;
- ж) фенол, этанол, *о*-крезол, *о*-хлорфенол;
- з) 2-метил-2-пропанол, этанол, 2-пропанол, вода;
- и) *n*-хлорфенол, этанол, фенол, триметилкарбинол;
- к) 2,4,6-тринитрофенол, 2,4-динитрофенол, *n*-аминофенол, фенол;
- л) *о*-бромфенол, вода, пропанол, фенол, *о*-крезол;
- м) *о*-этилфенол, 2-нитро-4-хлорфенол, фенол, метилпропилкарбинол;
- н) 2,2-диметилпропанол, угольная кислота, вода, фенол;
- о) циклопентилкарбинол, вода, диметилкарбинол, карбинол;
- п) *n*-пентанол, 2-пропанол, 2-метил-2-пропанол, вода;
- р) вода, метиловый, пропиловый, изопропиловый спирты;
- с) вода, фенол, *о*-бромфенол, 2,4-динитрофенол;
- т) 2-нитро-4-хлорфенол, 2-нитрофенол, 4-аминофенол, фенол;
- у) *о*-аминофенол, *м*-нитрофенол, *о*-нитрофенол, этанол;
- ф) 2,4,6-триметилфенол, 2,4,6-трихлорфенол, фенол, 2-нитрофенол;
- х) *n*-метоксифенол, фенол, *n*-нитрофенол, 2,4-динитрофенол;
- ц) бензилметилкарбинол, фенол, *о*-изопропилфенол, вода;
- ч) фенол, вода, 1-пропанол, *м*-изопропилфенол;
- ш) *n*-пентанол, 2-пропанол, 2-метил-2-пропанол, вода;
- щ) 2,2-диметилпропанол, вода, фенол, *о*-этилфенол;
- э) угольная кислота, вода, фенол, циклопентилкарбинол;
- ю) вода, диметилкарбинол, карбинол, фенилкарбинол.

3. Задачи на установление строения

Задача 6.

а) Какова структурная формула вещества состава C_7H_8O , если известно, что оно растворимо в водной щелочи, дает окрашивание с хлорным железом, реагирует с хлористым ацетилом, при окислении образует вещество состава $C_7H_6O_3$, при нитровании которого образуется два изомера? Напишите уравнения всех реакций.

б) Определите строение вещества состава $C_5H_{10}O$, которое обесцвечивает раствор брома и марганцовокислого калия, реагирует с металлическим натрием с выделением водорода, при гидролизе его озонида образуется смесь уксусного альдегида и 2-гидроксипропанала $CH_3CH(OH)COH$. Напишите уравнения всех реакций.

в) Вещество состава C_7H_8O растворимо в водной щелочи, дает окрашивание с хлорным железом, устойчиво к действию бромистого водорода, при окислении дает вещество состава $C_7H_6O_3$, при нитровании которого получается только один изомер. Предложите структуру соединения C_7H_8O . Напишите уравнения всех реакций.

г) Напишите структурную формулу вещества состава $C_5H_{12}O$, если известно, что оно реагирует с металлическим натрием с выделением водорода, при окислении образует кетон состава $C_5H_{10}O$, при дегидратации – 2-метил-2-бутен. Все реакции напишите.

д) Вещество состава $C_5H_{12}O$ было получено по реакции Гриньяра из галогенида C_4H_9Br и соответствующего альдегида. Это вещество не дает положительной реакции с реактивом Лукаса. Отщепляя молекулу воды, а затем ее вновь присоединяя, это вещество переходит в соединение, дающее мгновенную положительную реакцию с реактивом Лукаса. Определите структуру исходного вещества. Напишите уравнения всех реакций.

е) Вещество состава $C_8H_{10}O$ растворимо в водной щелочи, дает окрашивание с хлорным железом, реагирует с уксусным ангидридом, при окислении образует вещество состава $C_7H_6O_3$ с совпадающей ориентацией заместителей. Предложите структуру вещества $C_8H_{10}O$. Напишите уравнения всех реакций.

ж) Определите структуру спирта состава $C_5H_{11}OH$, который при окислении превращается в кетон, а при дегидратации – в алкен, который при действии $K_2Cr_2O_7$ образует смесь ацетона и уксусной кислоты.

з) Два спирта состава $C_5H_{12}O$ (I) и (II) образуют соответствующие моноиодпроизводные при реакции с PI_3 ; при дегидроиодировании

последних образуется один и тот же 2-метил-2-бутен. Определите структуры спиртов (I) и (II). Какую качественную реакцию можно использовать, чтобы отличить их?

и) Вещество состава $C_5H_{12}O$ реагирует с CH_3MgBr , выделяя метан, при дегидратации образует симметричный метилэтилэтилен, а при окислении – диэтилкетон. Определите структуру этого вещества. Получите его из 1) соответствующего галогенида; 2) реакцией Гриньяра.

к) Установите структурную формулу вещества состава $C_4H_{10}O$, если известно, что оно реагирует с металлическим натрием с выделением водорода, при дегидратации образует 2-бутен и при окислении – кетон состава C_4H_8O . Напишите все реакции.

л) Какова структурная формула вещества состава C_7H_7OCl , который не дает окрашивания с хлорным железом, при действии PCl_5 превращается в соединение $C_7H_6Cl_2$, а при окислении образует *n*-хлорбензойную кислоту? Напишите уравнения всех реакций.

м) Какова структурная формула вещества состава $C_5H_{12}O$, если известно, что при дегидрировании его на медном катализаторе образуется альдегид, при взаимодействии с C_2H_5MgBr выделяется этан, а при дегидратации – 2-метил-1-бутен? Напишите уравнения всех реакций.

н) Определите структуру вещества состава $C_8H_{10}O$, которое дает соли со щелочами, метилируется диметилсульфатом в щелочной среде. При окислении продукта метилирования образуется *m*-метоксибензойная кислота. Получите исходное соединение из соответствующей толуолсульфо кислоты.

о) Вещество состава $C_5H_{12}O$ не реагирует с реактивом Лукаса, при дегидратации образует алкен, при озонировании которого образуются формальдегид и метилэтилкетон. Какова структура исходного вещества? Получите его из 1) соответствующего галогенида; 2) реакцией Гриньяра.

п) Два изомерных вещества имеют общую формулу $C_4H_{10}O$. Одно вещество кипит при $118^\circ C$, реагирует с натрием с выделением водорода и превращается в *n*-бутан при действии избытка HI . Другое вещество кипит при $36^\circ C$, не реагирует с натрием и HI . Какое строение имеют эти вещества? В чем причина их различных физических свойств?

р) Вещество состава $C_5H_{12}O$ реагирует с металлическим натрием с выделением водорода. При нагревании с серной кислотой при $150^\circ C$

образует триметилэтилен и дает мгновенную положительную реакцию с реактивом Лукаса. Какова структурная формула этого вещества? Напишите уравнения всех реакций.

с) Определите структуру вещества состава C_7H_8O , который не дает окрашивания с хлорным железом, при взаимодействии с PCl_5 образует соединение состава C_7H_7Cl , окисляется концентрированным раствором $KMnO_4$ в соединение состава $C_7H_6O_2$, которое растворяется в водном растворе соды с выделением CO_2 ? Напишите уравнения всех реакций. Синтезируйте это вещество из бензола.

т) Определите структурную формулу вещества состава $C_6H_{14}O$, которое при дегидратации образует алкен, при озонировании которого образуются формальдегид и 3-метил-2-бутанон. Какова структура исходного вещества?

у) Определите структурную формулу вещества состава $C_8H_{18}O$ со следующими свойствами: 1) реагирует с металлическим натрием с выделением водорода, образуя соединение $C_8H_{16}O_2Na_2$; 2) при его окислении в жестких условиях получается только метилэтилкетон. Все реакции напишите.

ф) Определите структурную формулу вещества состава $C_7H_{16}O$ со следующими свойствами: 1) при действии метилмагнийиодида выделяет метан, 2) при дегидратации образует углеводород C_7H_{14} , который при озонировании образует смесь уксусного и изовалерианового альдегидов. Напишите уравнения всех реакций.

х) Соединение состава $C_6H_6SO_4$ дает фиолетовое окрашивание с $FeCl_3$, при сплавлении со щелочью и последующем подкислении образует вещество состава $C_6H_6O_2$, которое легко окисляется в *n*-хинон ($C_6H_4O_2$). Напишите уравнения всех реакций.

ц) Окисление вещества состава $C_5H_{12}O$ приводит к веществу состава $C_5H_{10}O$, которое реагирует с фенилгидразином и дает положительную иодоформную реакцию. Исходное вещество при дегидратации образует углеводород C_5H_{10} , одним из продуктов окисления которого является ацетон.. Какова структура соединения $C_5H_{12}O$? Напишите уравнения всех реакций.

ч) Вещество состава $C_6H_6SO_4$ дает фиолетовое окрашивание с хлоридом железа, а при сплавлении со щелочью и последующем подкислении превращается в резорцин. Напишите уравнения всех реакций. Получите резорцин из бензола другим методом.

ш) Вещество состава $C_5H_{12}O$ реагирует с металлическим натрием с выделением водорода. При нагревании с серной кислотой при $150\text{ }^\circ\text{C}$ образует триметилэтилен и дает мгновенную положительную реакцию с реактивом Лукаса. Какова структурная формула этого вещества? Напишите уравнения всех реакций.

щ) Соединение состава $C_8H_{10}O_2$ не растворяется в щелочи и не дает окрашивания с $FeCl_3$. При нагревании с иодистоводородной кислотой образуется вещество $C_6H_6O_2$, которое легко окисляется до 1,4-бензохинона. Установите строение исходного соединения.

э) Определите строение углеводорода состава C_5H_{10} , если известно, что при каталитическом гидрировании его получается 2-метилбутан, а при взаимодействии с HCl – вещество, которое, гидролизуясь, превращается в спирт; при окислении спирта образуется кетон. Напишите схемы реакций.

ю) Определите строение вещества состава C_7H_8O , если известно, что оно не дает цветной реакции с хлоридом железа (III), при взаимодействии с бромоводородом образует соединение состава C_7H_7Br , окисляется сильным окислителем в вещество состава $C_7H_6O_2$.

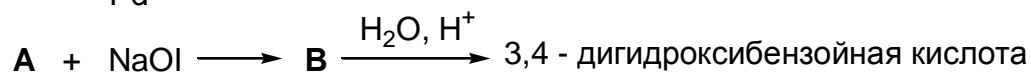
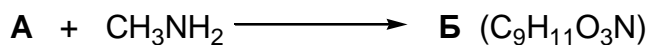
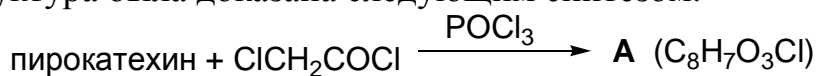
4. Задачи повышенной сложности

Задача 7.

а) При глубоком окислении оптически активного спирта **А** образуются две органические кислоты, а при мягком окислении – вещество **Б** состава $C_5H_{10}O$, не восстанавливающее фелингову жидкость. При обработке **Б** гидроксиламином образуется вещество **В**, восстановление которого приводит к веществу **Г**. Если на вещество **Г** подействовать нитритом натрия в избытке HCl , то получается вещество **Д** того же состава, что и спирт **А**. Приведите уравнения происходящих реакций. Назовите все вещества.

б) Поли-[2,2-бис-(4-фенилен)]-пропанкарбонат, известный под названием *лексан*, впервые был синтезирован в 1953 г. Этот полимер обладает удивительными свойствами: он прозрачен, как стекло, а по своей прочности не уступает стали. Из лексана изготавливают небьющееся стекло. Представьте структуру лексана в соответствии с приведенным систематическим названием и предложите путь его синтеза, используя в качестве исходных соединений фенол, ацетон и фосген.

в) (-) Адреналин – гормон, выделяемый корой надпочечников, был первым выделенным и первым синтезированным гормоном. Его структура была доказана следующим синтезом:



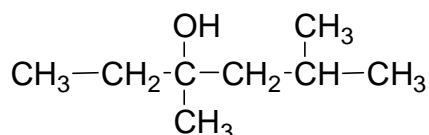
Какова структура адреналина?

Ответы

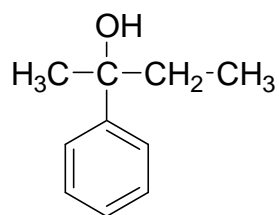
1. Номенклатура и способы получения

Задача 8.1.

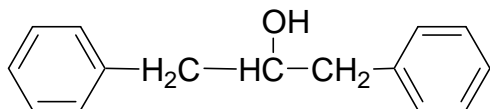
а)



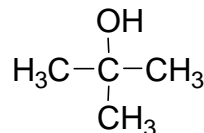
б)



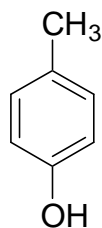
в)



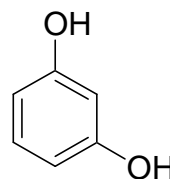
г)



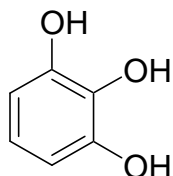
д)



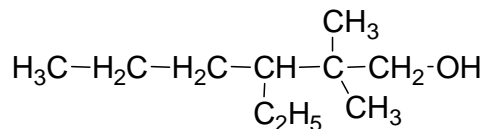
е)



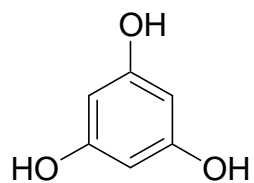
ж)



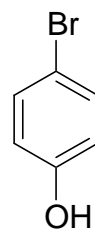
з)



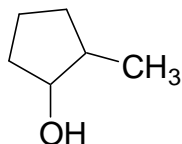
и)



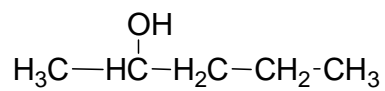
к)



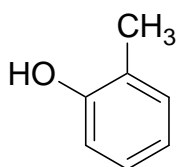
л)



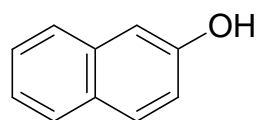
м)



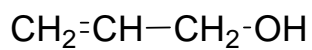
н)



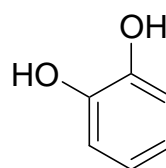
о)



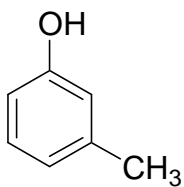
п)



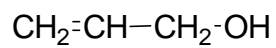
р)



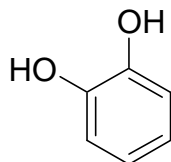
с)



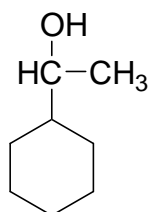
т)



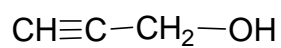
у)



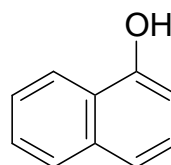
ф)

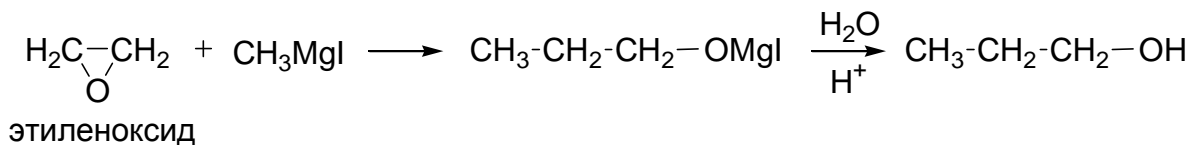
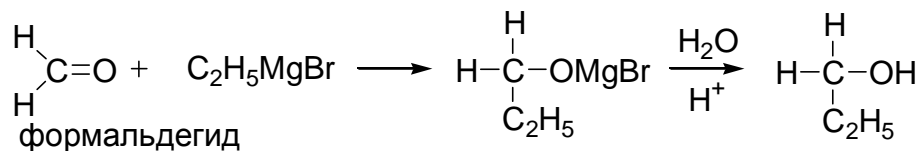


х)

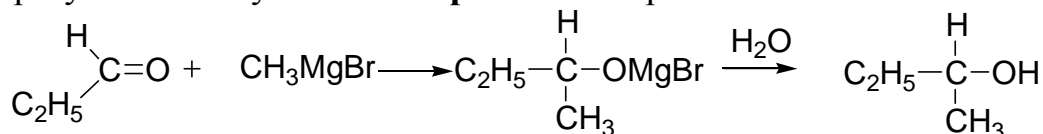


ц)

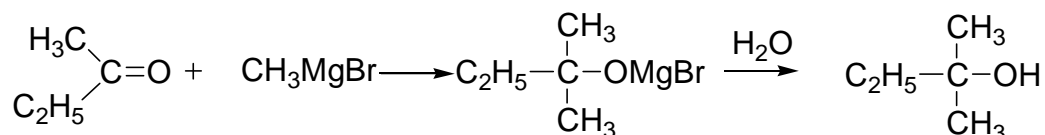




2. Если реактив Гриньяра реагирует с любым другим альдегидом, то в результате получаются **вторичные** спирты:

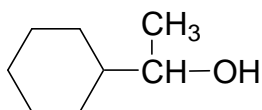


3. Если реактив Гриньяра реагирует с кетонами, то образуются **третичные** спирты:



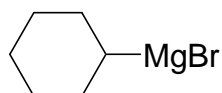
ю) Решение:

Метилциклогексилкарбинол – это вторичный спирт, следовательно, для его получения в качестве карбонильного соединения нужно использовать альдегид с числом атомов углерода более одного.

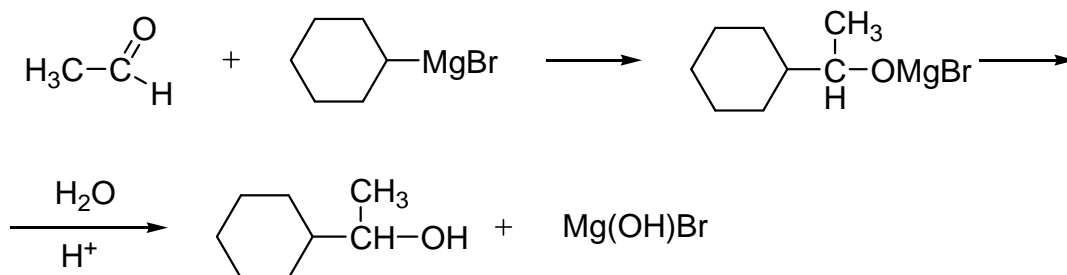


В данном случае возможно два варианта:

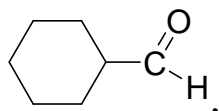
1. В качестве карбонильного соединения возьмем уксусный альдегид, тогда реактив Гриньяра, необходимый для реакции, будет иметь формулу



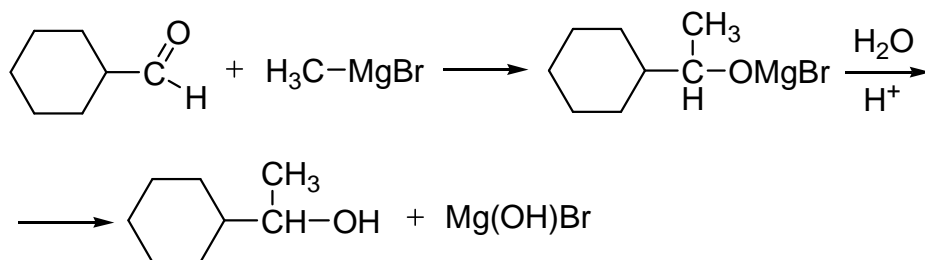
, а общая реакция будет следующая:



2. В качестве карбонильного соединения возьмем альдегид формулы

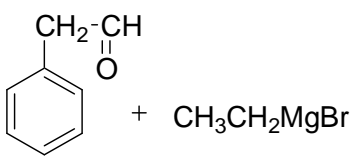
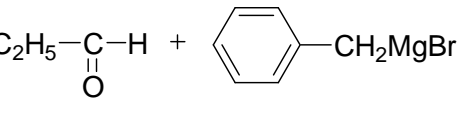
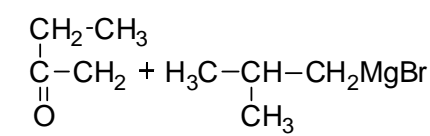
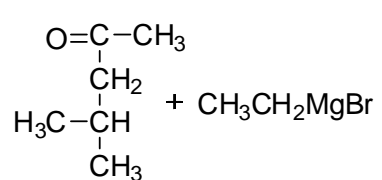
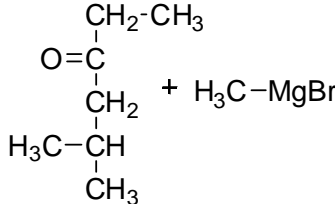
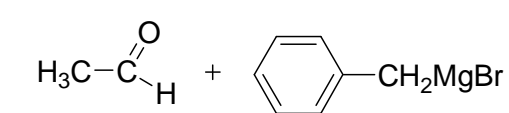
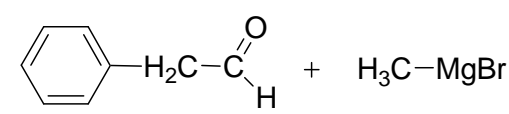
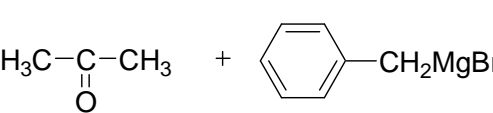
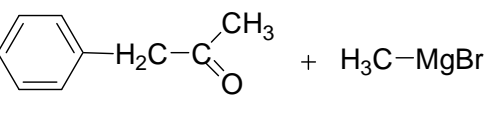
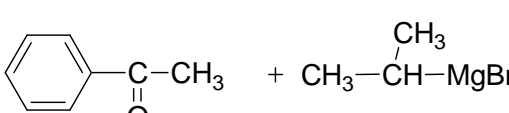
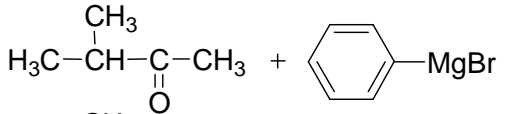
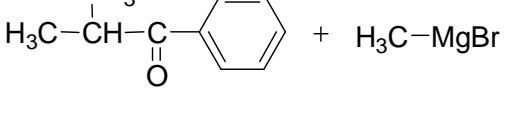
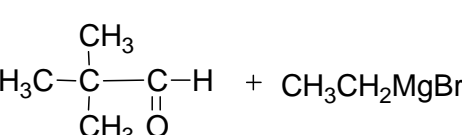
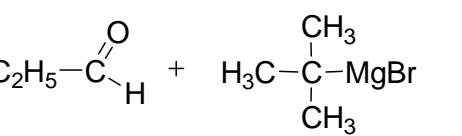
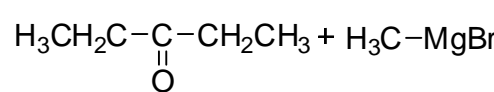
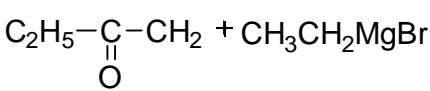
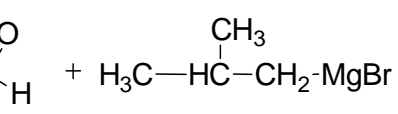


тогда реактив Гриньяра, будет иметь формулу CH_3MgBr . Общая реакция будет иметь вид:



<p>а)</p> <ol style="list-style-type: none"> $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{MgBr}$ $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_3\text{C}-\text{MgBr}$ 	<p>б)</p> <ol style="list-style-type: none"> $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5-\text{MgBr}$ $\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_3\text{C}-\text{MgBr}$
<p>в)</p> <ol style="list-style-type: none"> $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5-\text{MgBr}$ $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 + \text{H}_3\text{C}-\text{MgBr}$ 	<p>г)</p> <ol style="list-style-type: none"> $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{MgBr}$ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{H}_2\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 + \text{H}_3\text{C}-\text{MgBr}$

<p>д)</p> <ol style="list-style-type: none"> $\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}_3\text{H}_7 + \text{H}_3\text{C}-\text{MgBr}$ $\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{MgBr}$ 	<p>е)</p> <ol style="list-style-type: none"> $\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_3\text{C}-\text{MgBr}$ $\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5-\text{MgBr}$
<p>ж)</p> <ol style="list-style-type: none"> $\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{H} + \text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{MgBr}$ $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5-\text{MgBr}$ 	<p>з)</p> <ol style="list-style-type: none"> $\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_3\text{C}-\text{MgBr}$ $\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$ $\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{MgBr}$
<p>и)</p> <ol style="list-style-type: none"> $\text{C}_3\text{H}_7-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{H} + \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{MgBr}$ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{H}_2\text{C}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{H} + \text{C}_3\text{H}_7-\text{MgBr}$ 	<p>к)</p> $\text{HC}=\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{H} + \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\text{HC}}-\text{CH}_2-\text{MgBr}$
<p>л)</p> $\text{HC}=\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{H} + \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{HC}}-\text{CH}_2-\text{MgBr}$	<p>м)</p> <ol style="list-style-type: none"> $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{H} + \text{CH}_3-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{MgBr}$ $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{H} + \text{H}_3\text{C}-\text{MgBr}$

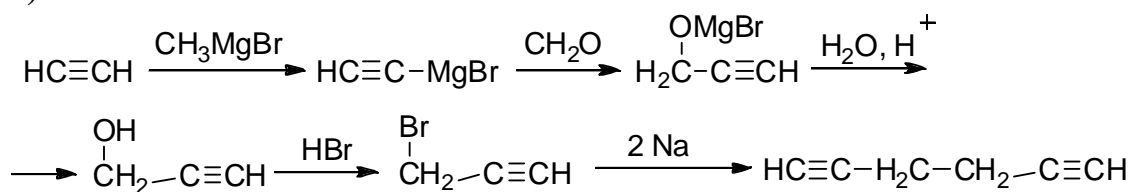
<p>h)</p> <p>1. </p> <p>2. </p>	<p>o)</p> <p>1. </p> <p>2. </p> <p>3. </p>
<p>ii)</p> <p>1. </p> <p>2. </p>	<p>p)</p> <p>1. </p> <p>2. </p>
<p>c)</p> <p>1. </p> <p>2. </p> <p>3. </p>	<p>r)</p> <p>1. </p> <p>2. </p>
<p>y)</p> <p>1. </p> <p>2. </p>	<p>φ)</p> <p></p>

<p>x)</p> <p>1. $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$</p> <p>2. $\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} + \text{H}_3\text{C}-\text{MgBr}$</p>	<p>ii)</p> <p>$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{HC}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} + \text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{HC}}-\text{CH}_2-\text{MgBr}$</p>
<p>ч)</p> <p>1. $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} + \text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{MgBr}$</p> <p>2. $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} + \text{H}_3\text{C}-\text{MgBr}$</p>	<p>iii)</p> <p>$\text{HC}=\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{H}} + \text{C}_6\text{H}_5-\text{MgBr}$</p>
<p>ш)</p> <p>1. $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{HC}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} + \text{CH}_3-\underset{\text{MgBr}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}$</p> <p>2. $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{HC}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} + \text{CH}_3-\underset{\text{MgBr}}{\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}}$</p>	<p>э)</p> <p>1. $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_7-\text{MgBr}$</p> <p>2. $\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$</p>

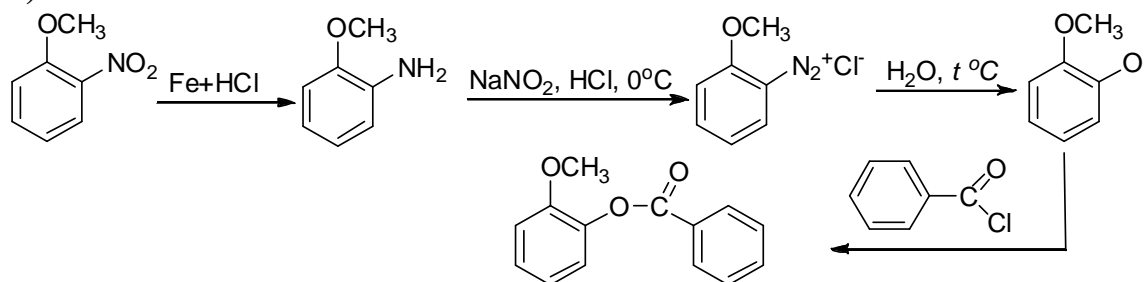
2. Химические свойства

Задача 8.3.

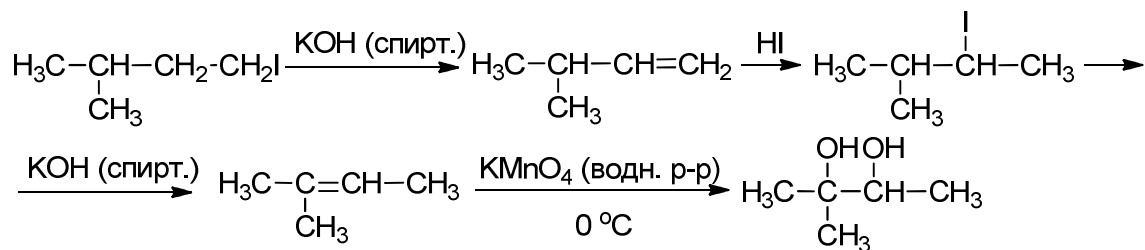
a)



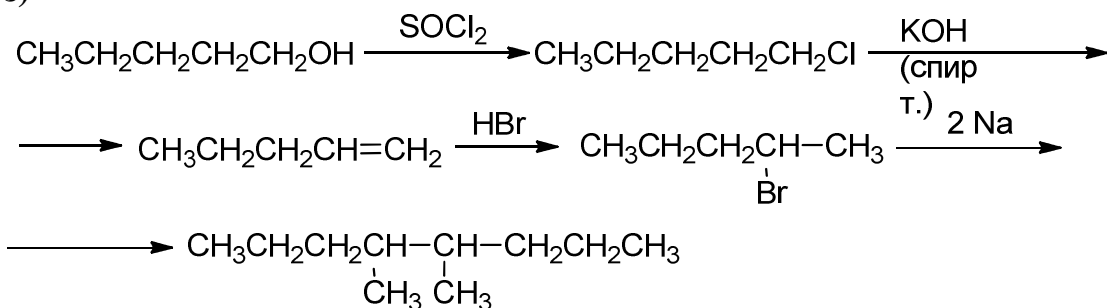
б)



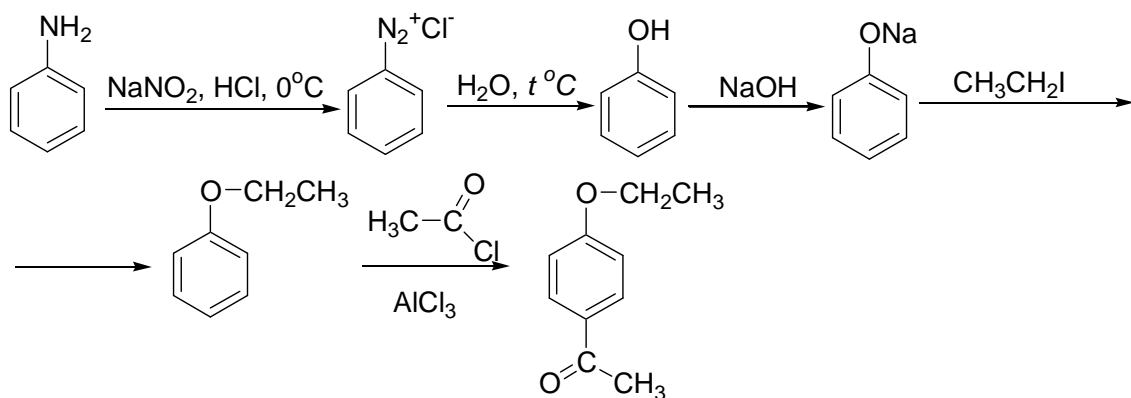
ж)



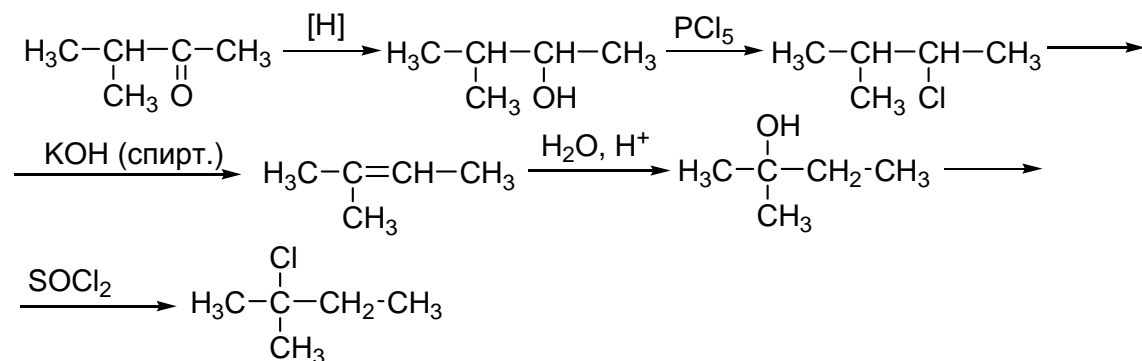
з)



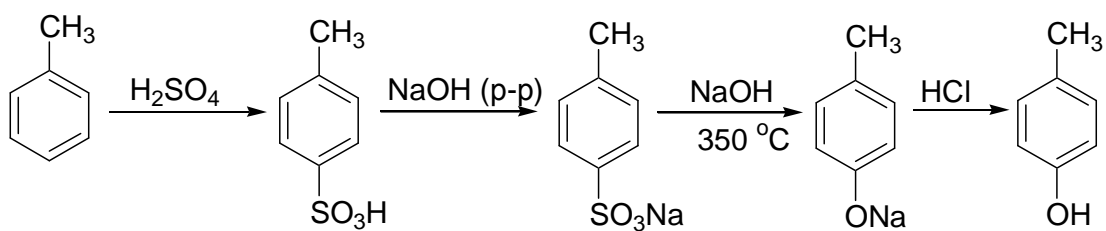
и)



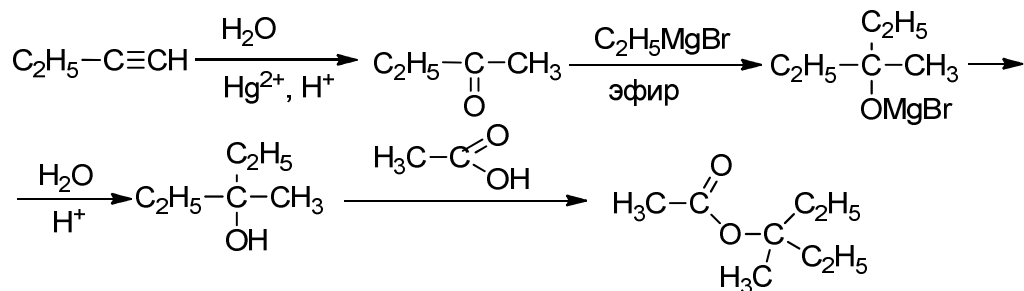
к)



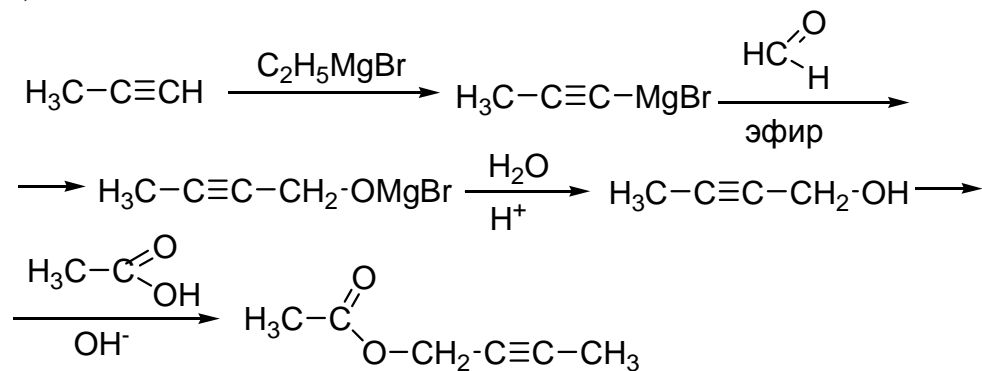
л)



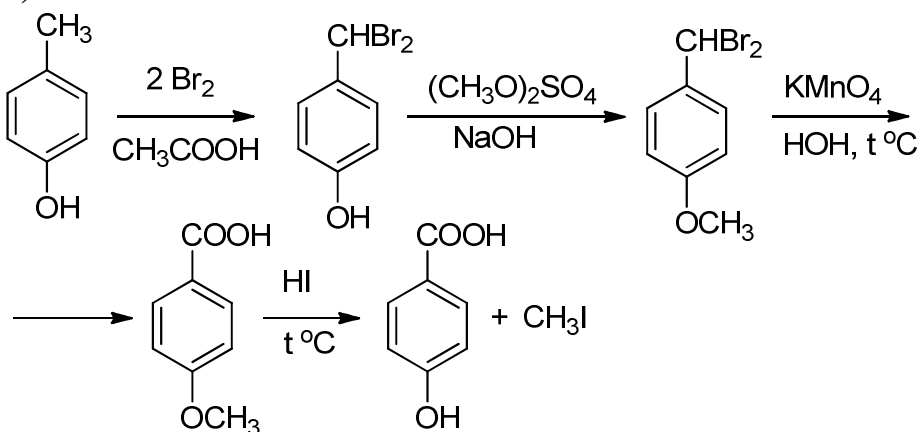
м)



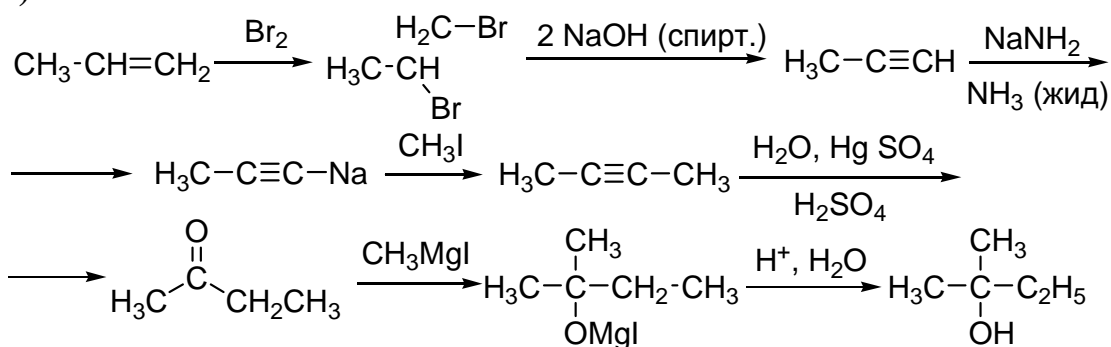
н)



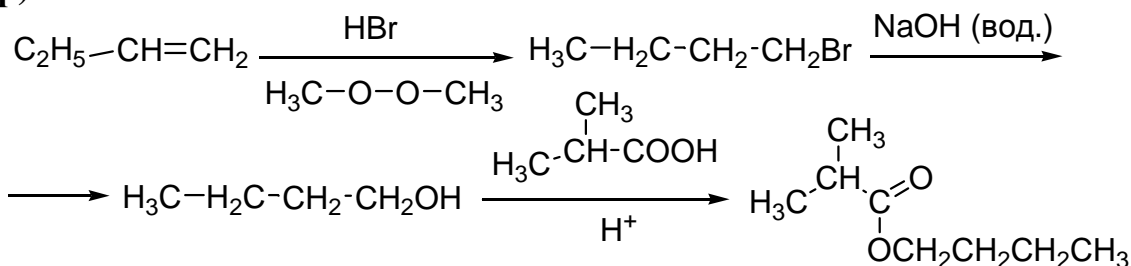
о)



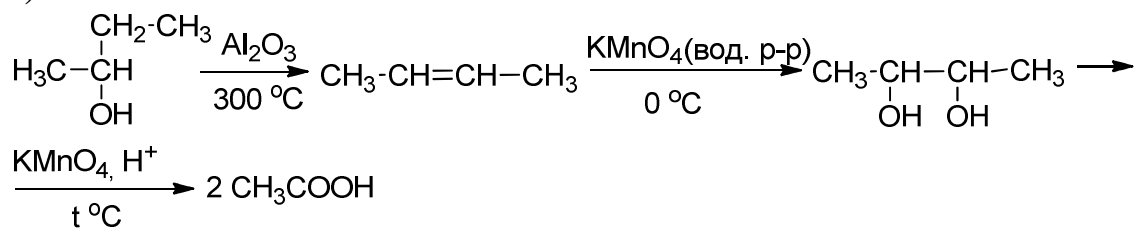
п)



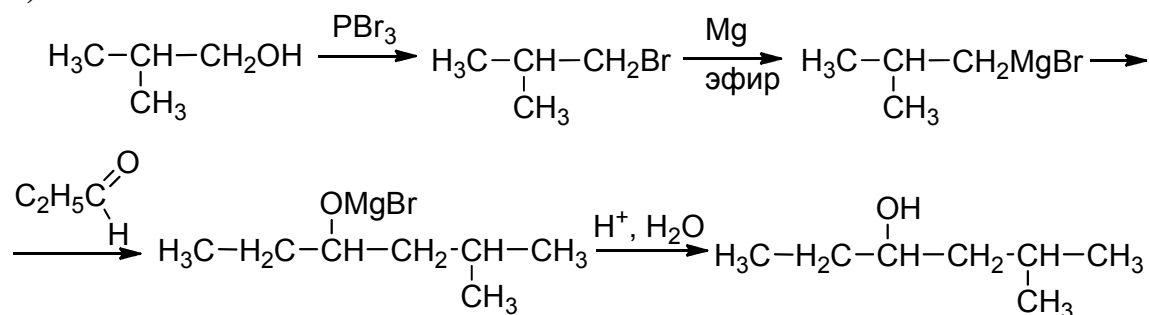
р)



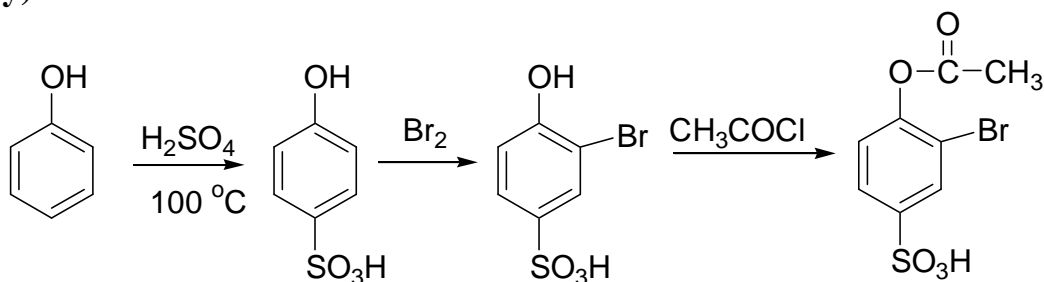
с)



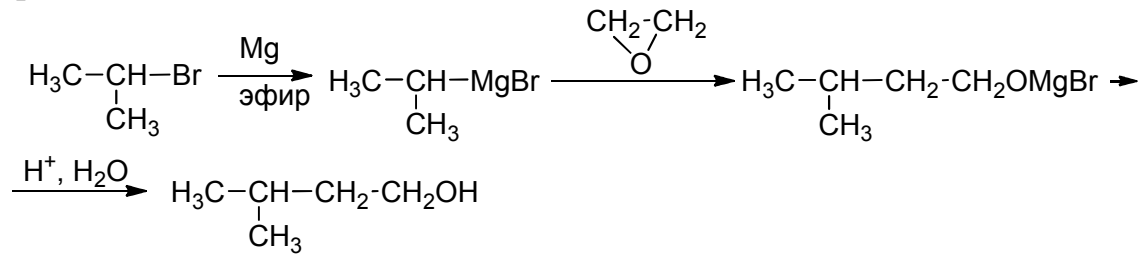
т)



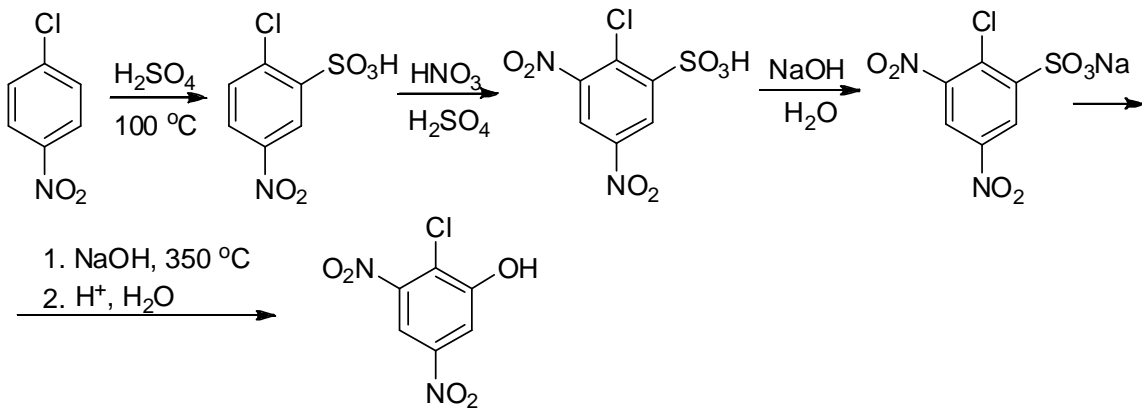
у)



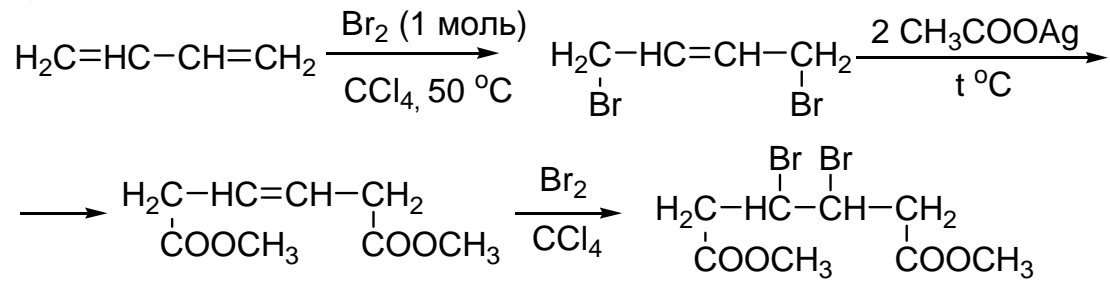
ф)



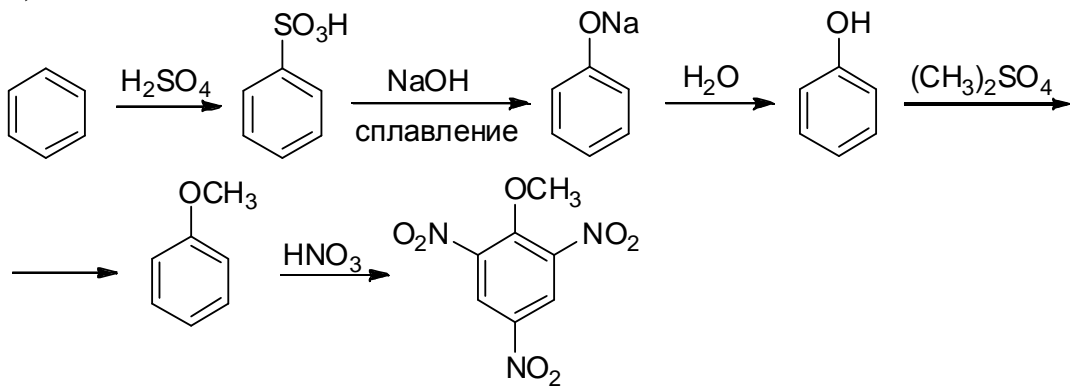
х)



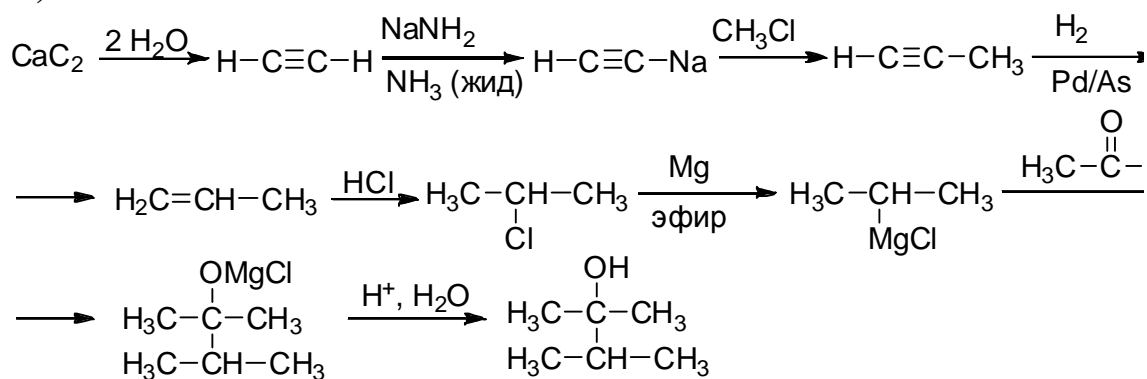
ц)



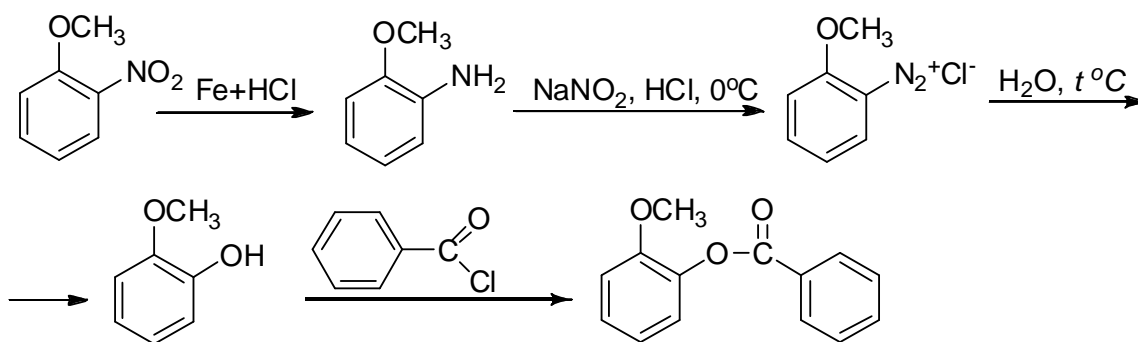
ч)



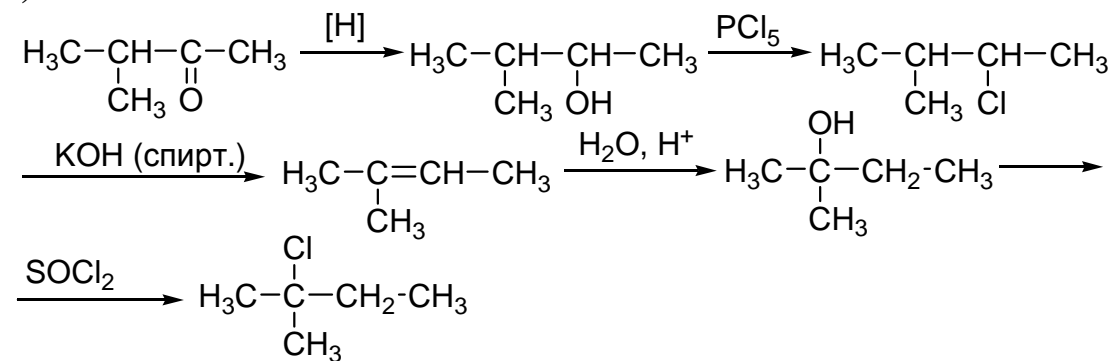
ш)



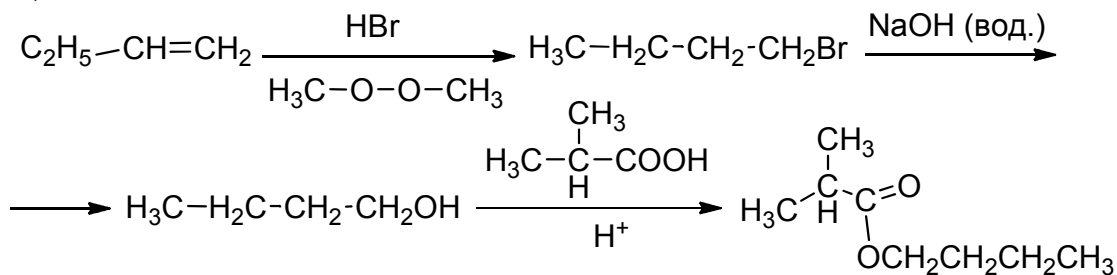
щ)



э)



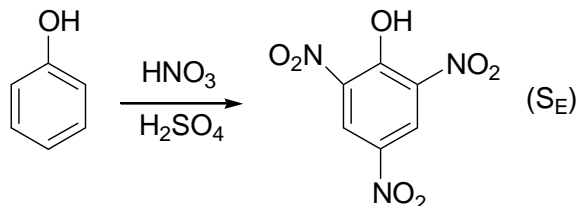
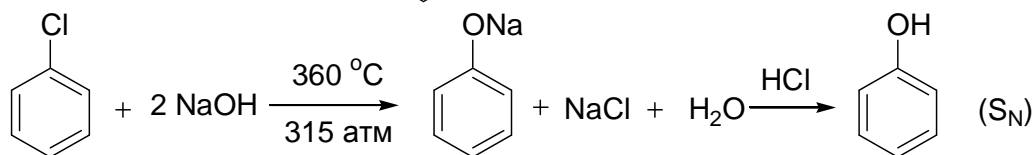
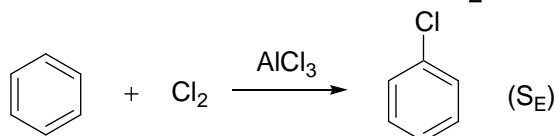
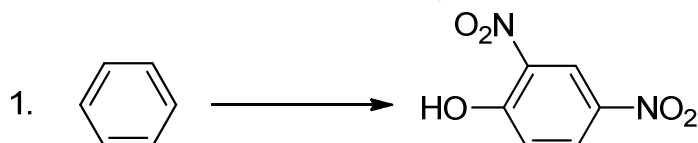
ю)



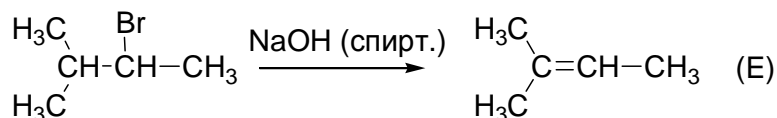
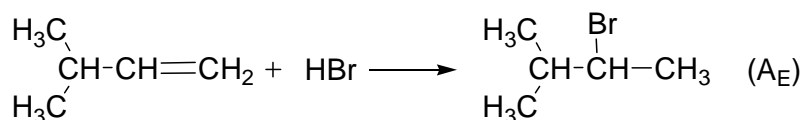
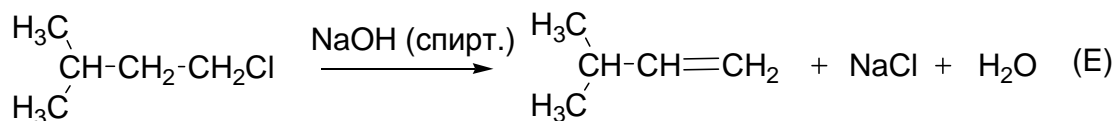
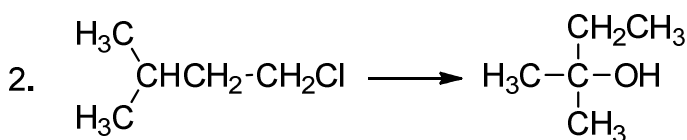
Задача 4.

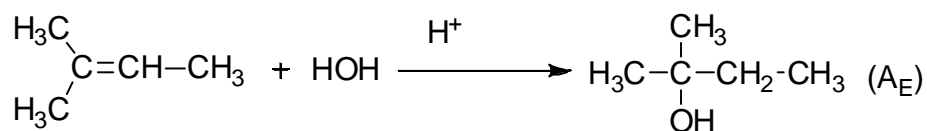
ю) Решение:

1. бензол \longrightarrow пикриновая кислота
2. хлористый изопентил \longrightarrow *трет*-пентильовый спирт
3. ацетилен \longrightarrow 2-бутанол

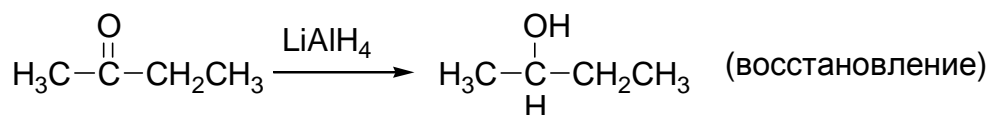
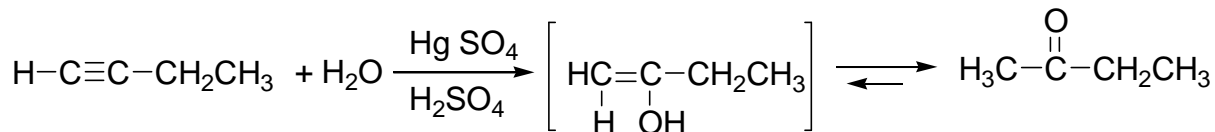
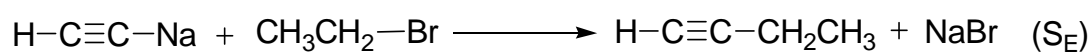
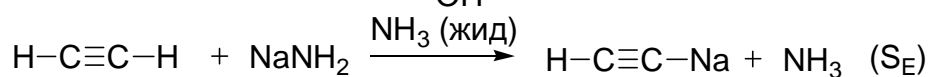
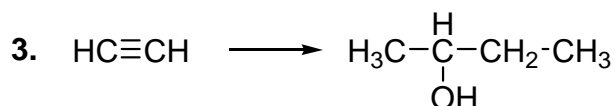


Показан один из возможных вариантов.



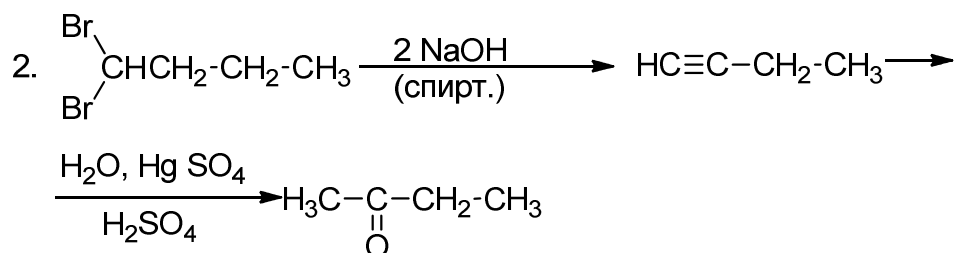
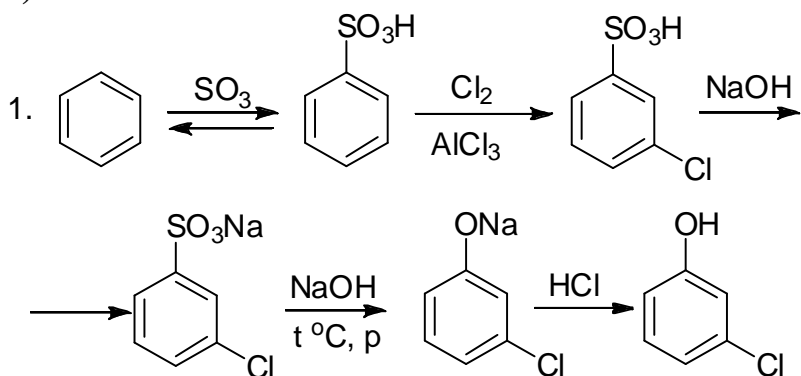


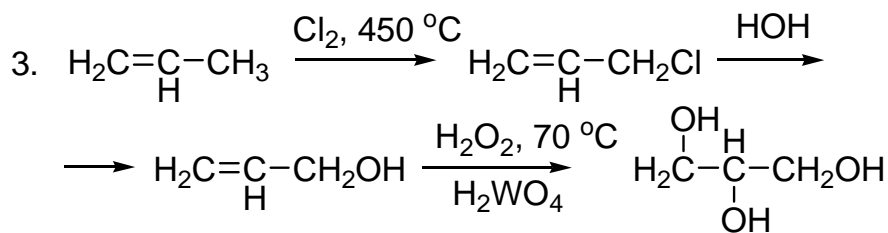
Показан один из возможных вариантов.



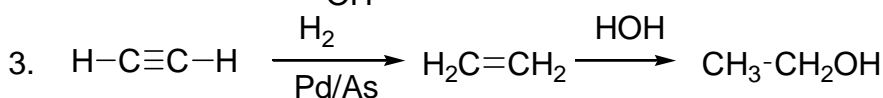
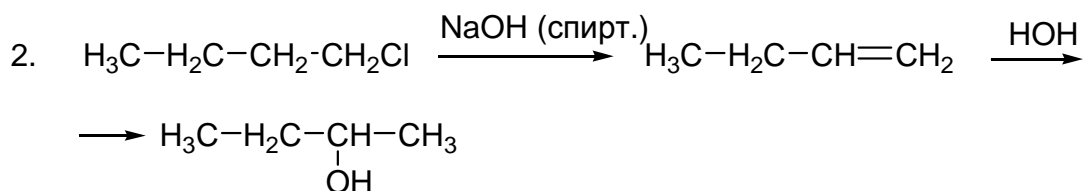
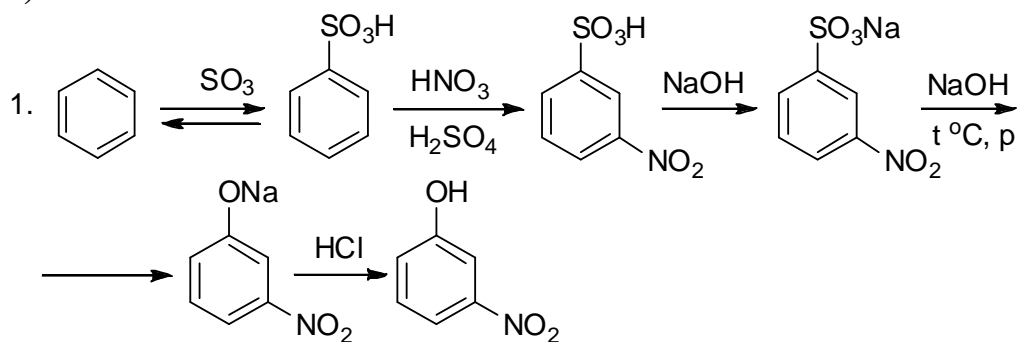
Показан один из возможных вариантов.

a)

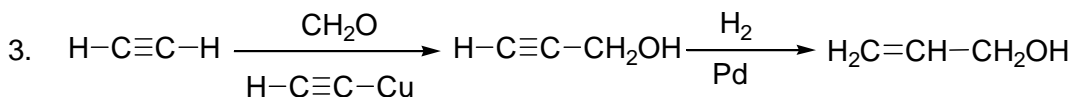
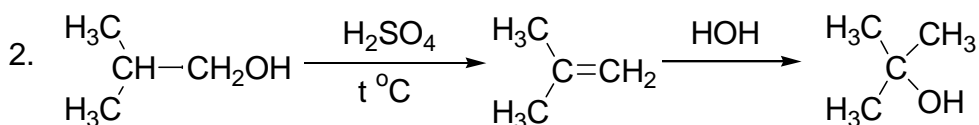
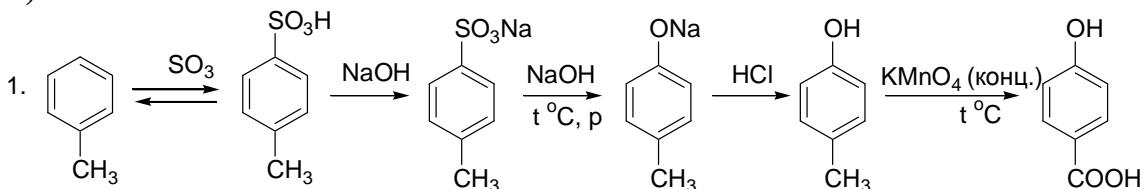




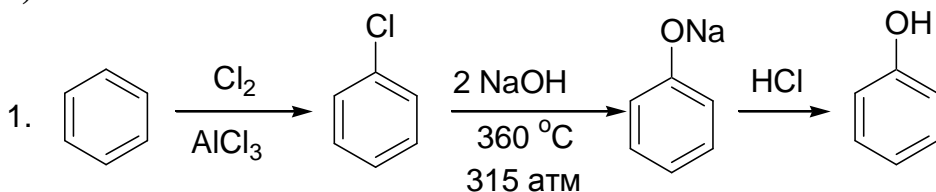
б)

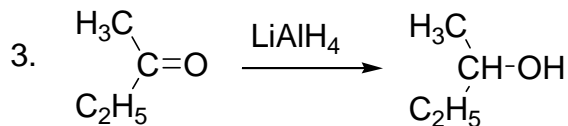
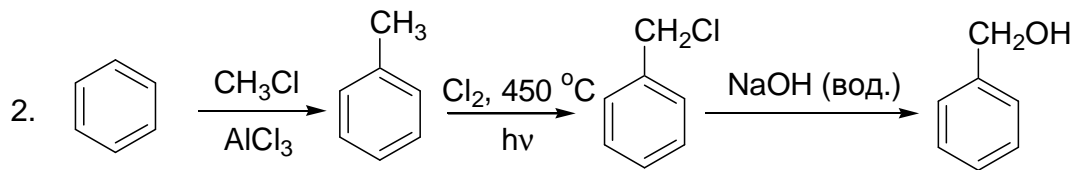


в)

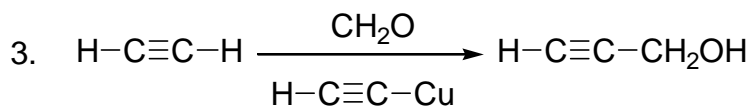
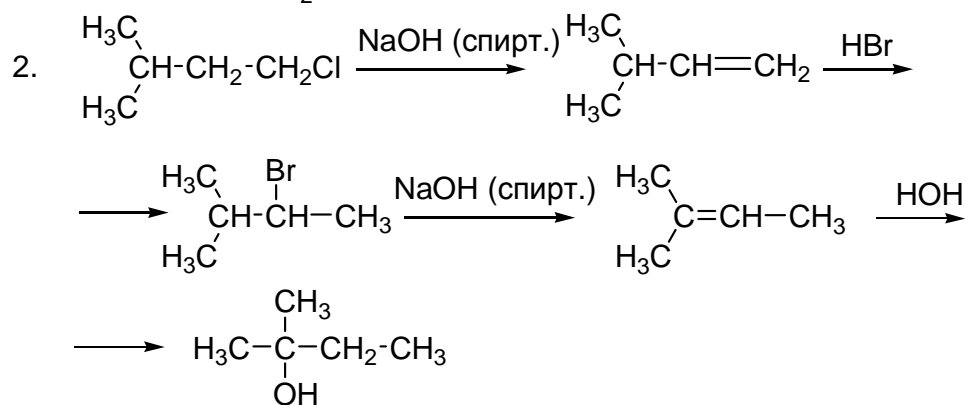
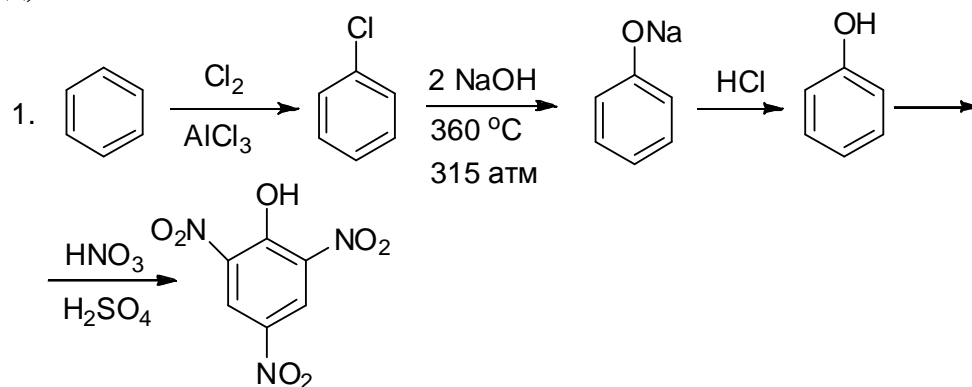


г)

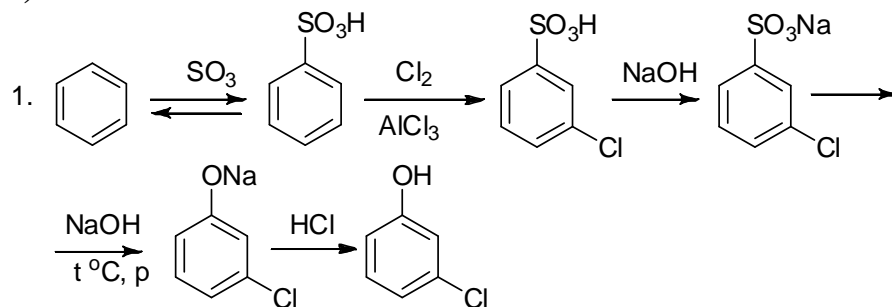


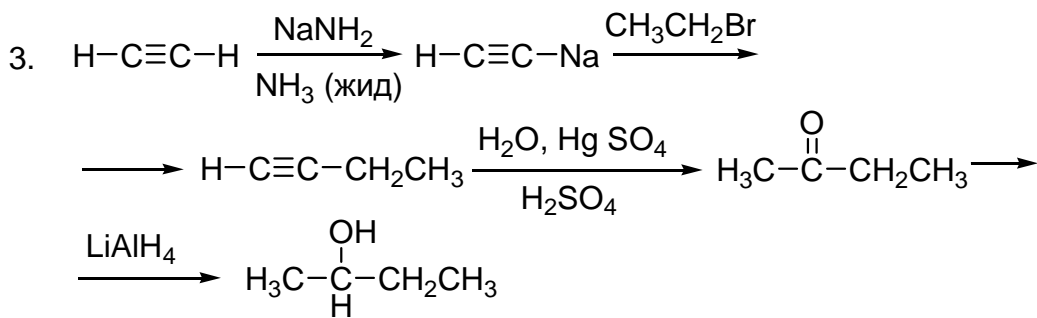
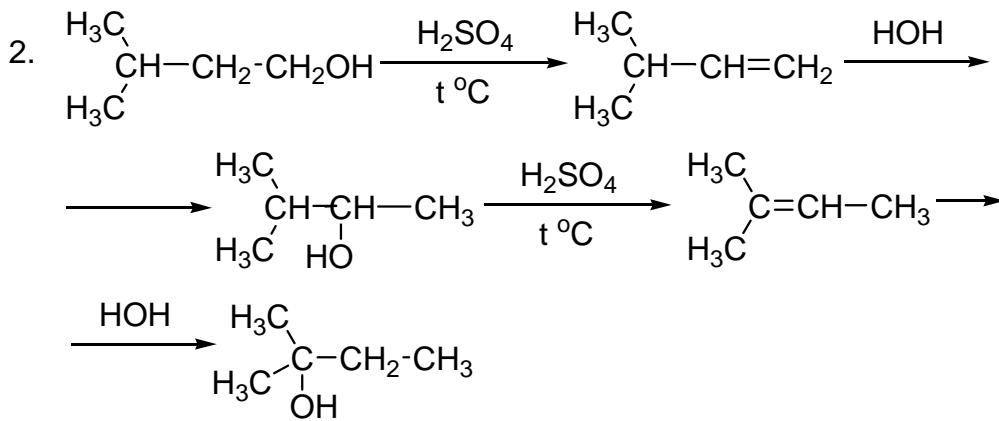


д)

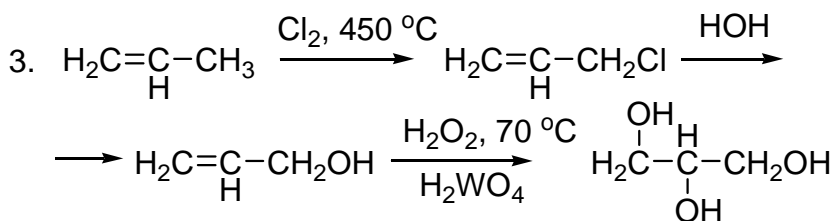
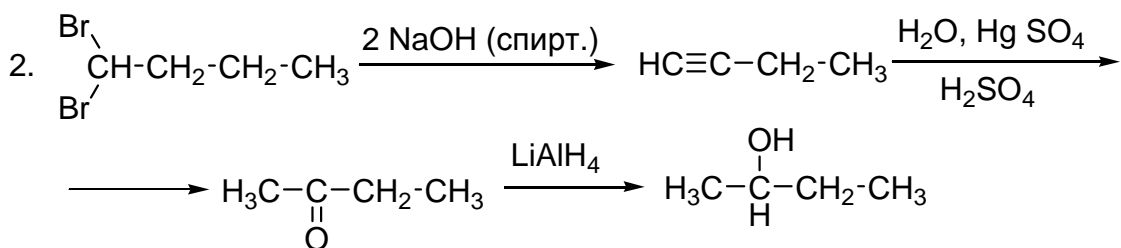
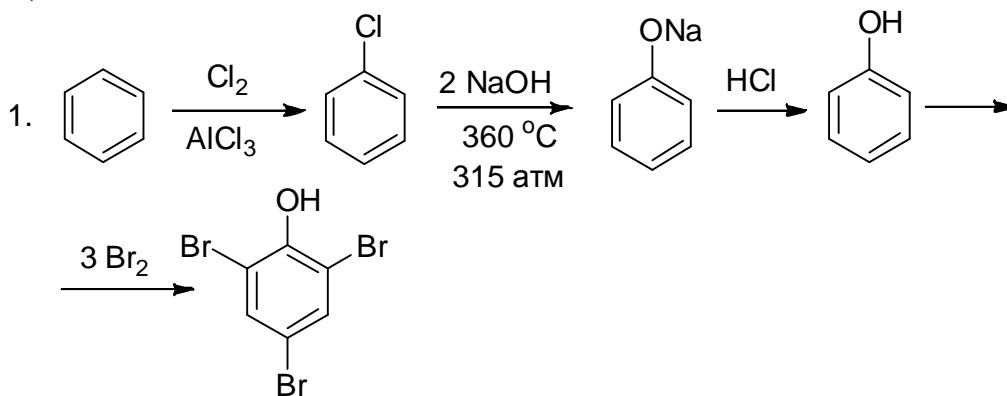


е)

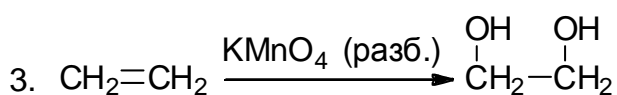
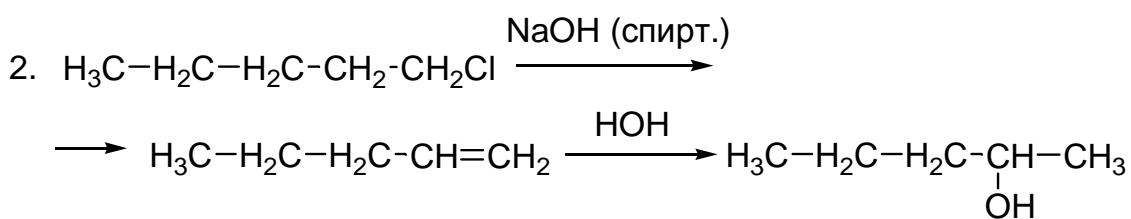
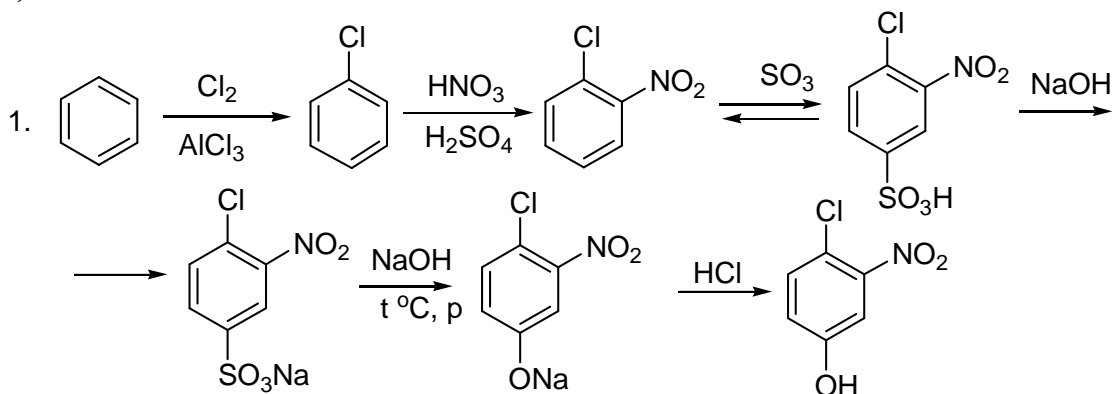




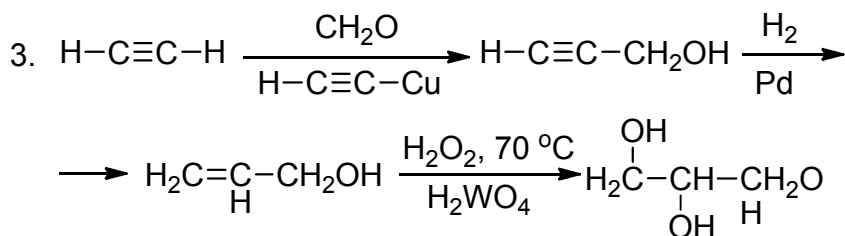
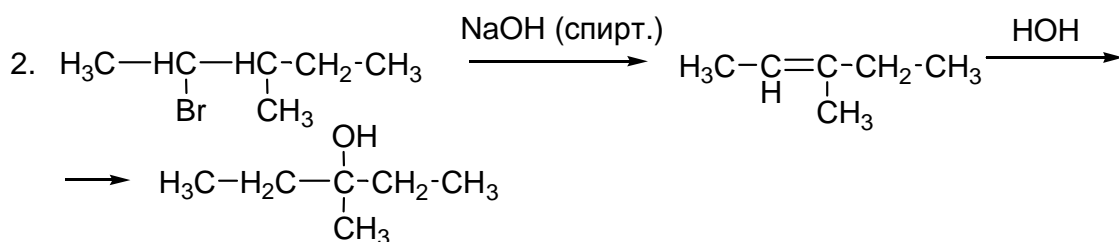
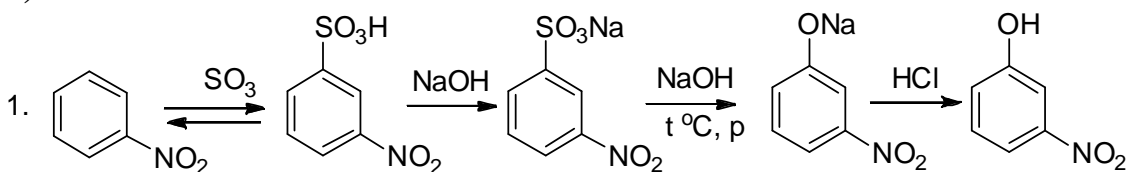
ж)



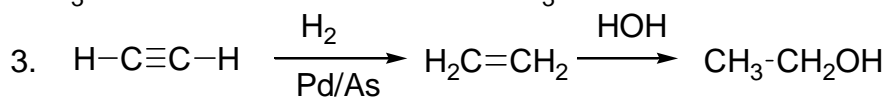
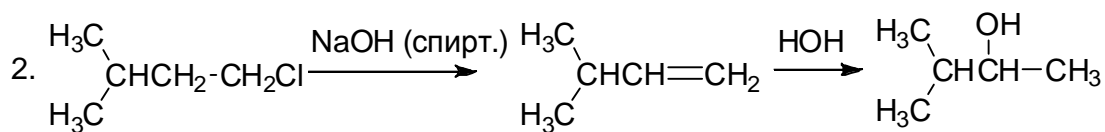
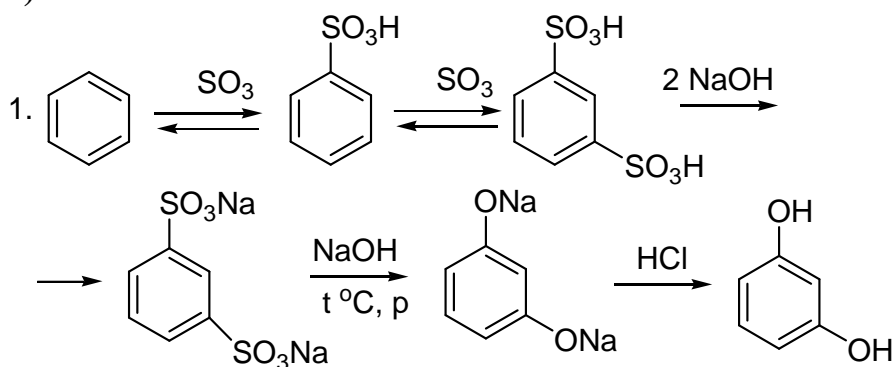
3)



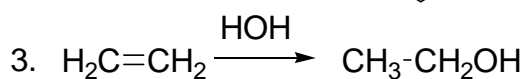
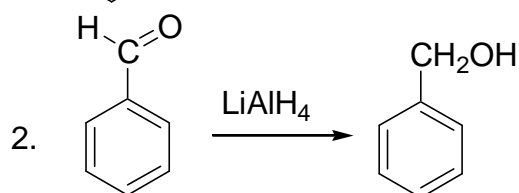
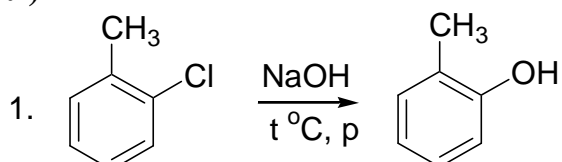
и)



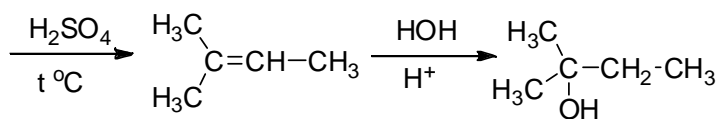
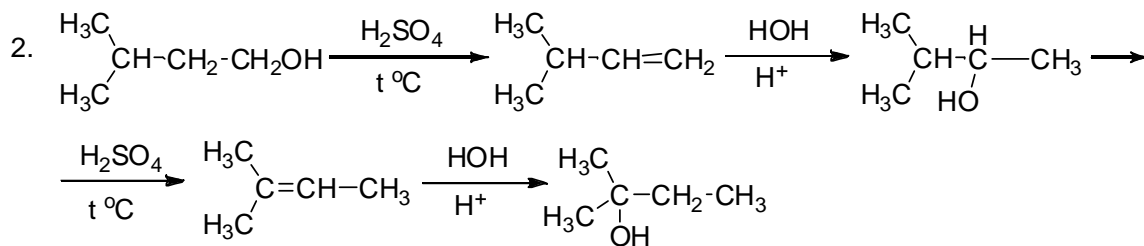
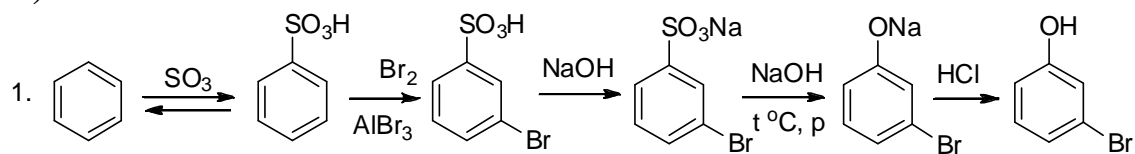
к)

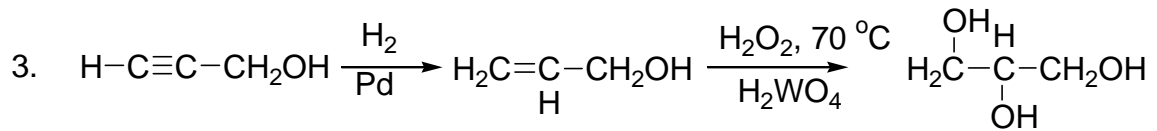


л)

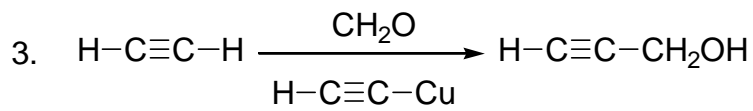
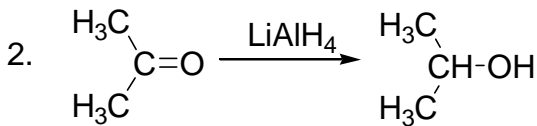
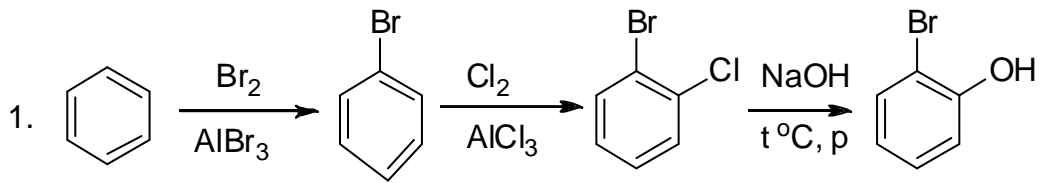


м)

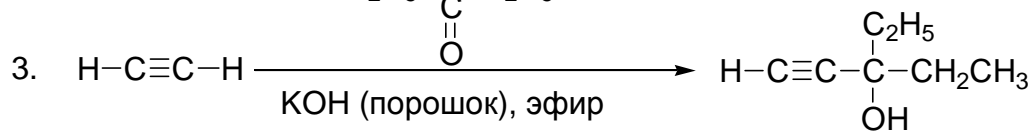
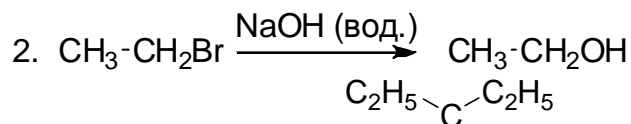
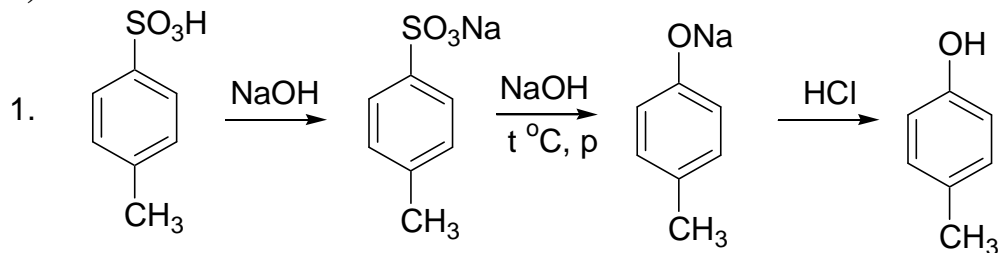




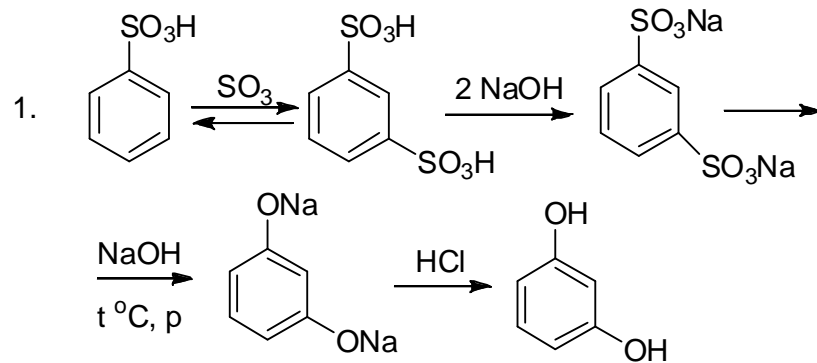
н)

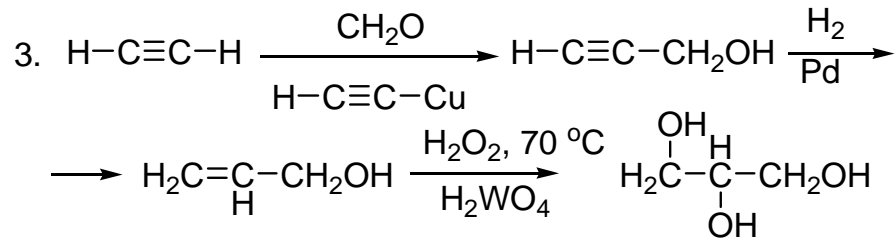
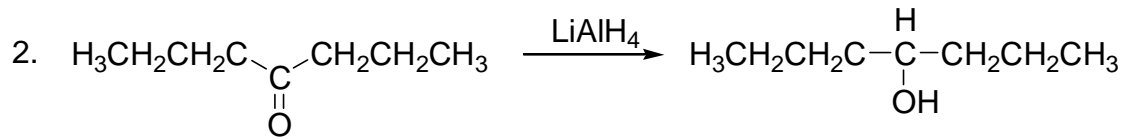


о)

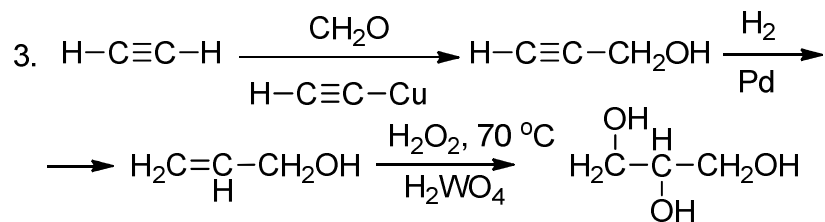
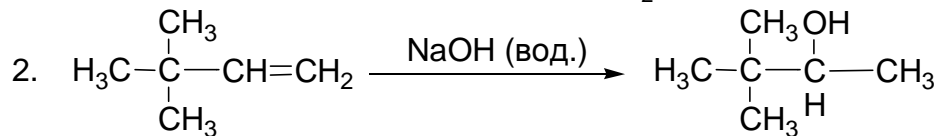
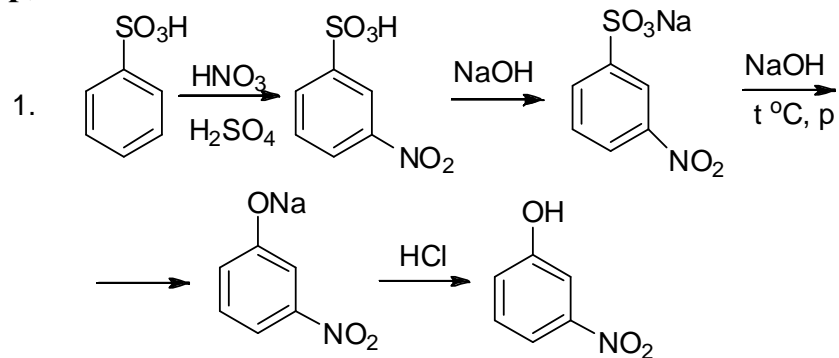


п)

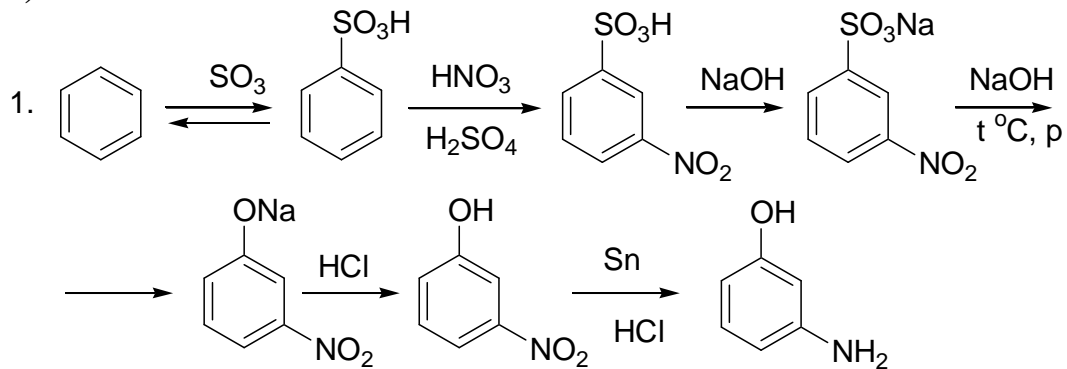


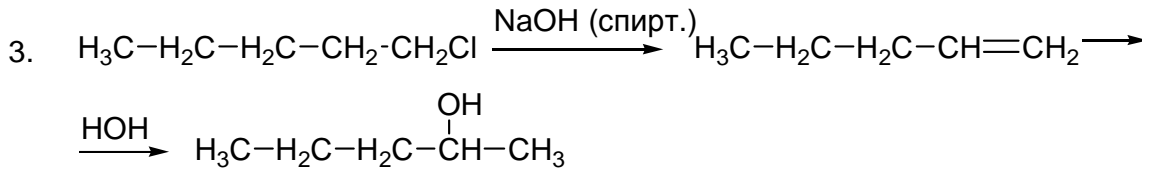
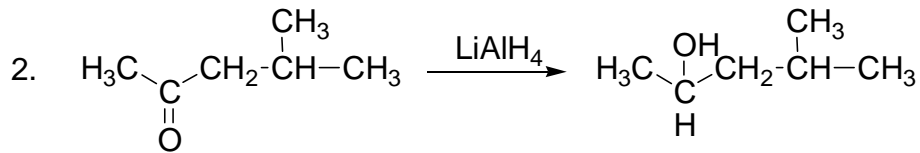


p)

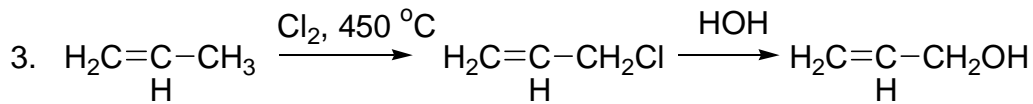
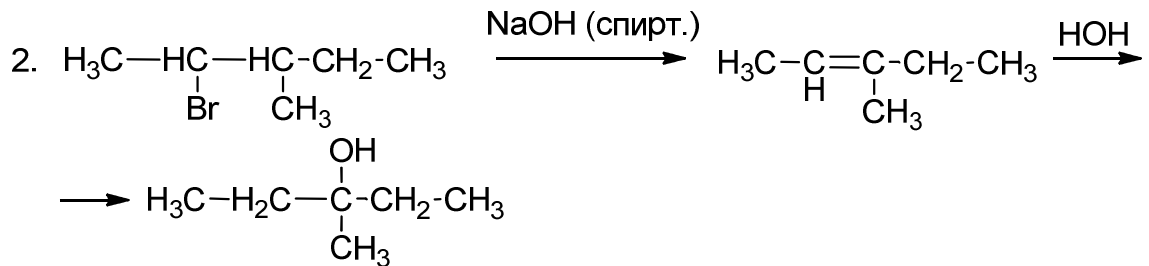
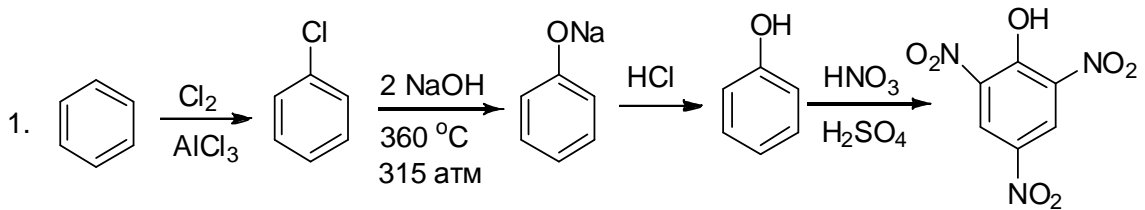


c)

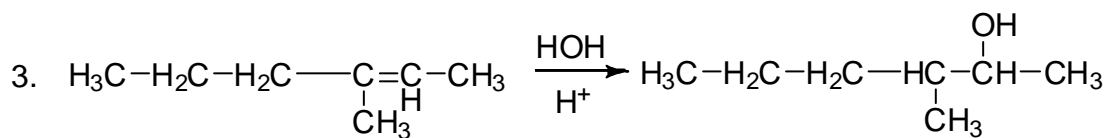
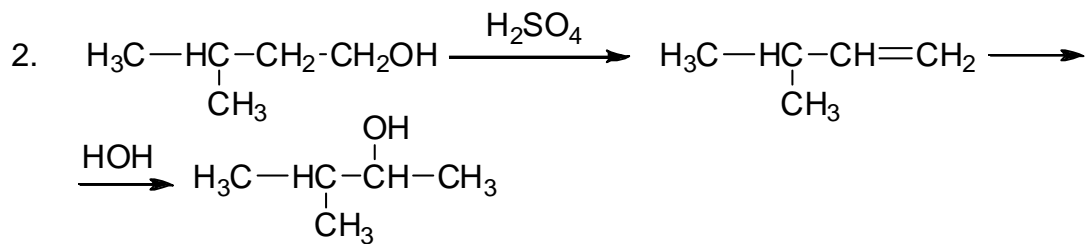
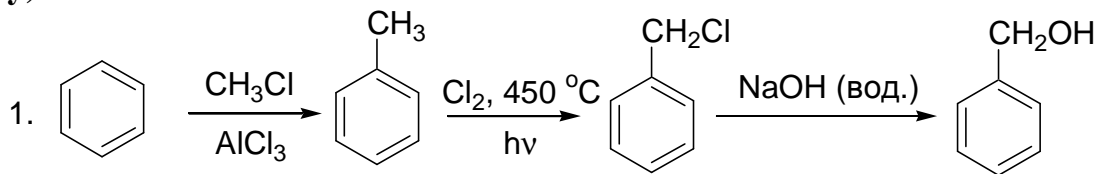




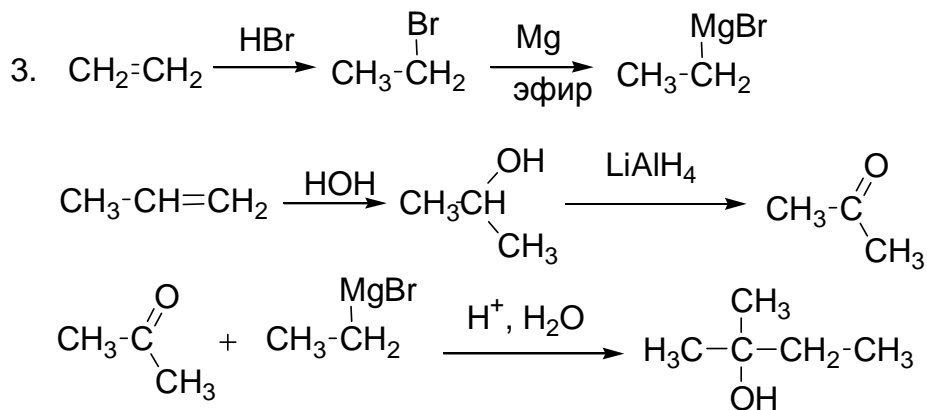
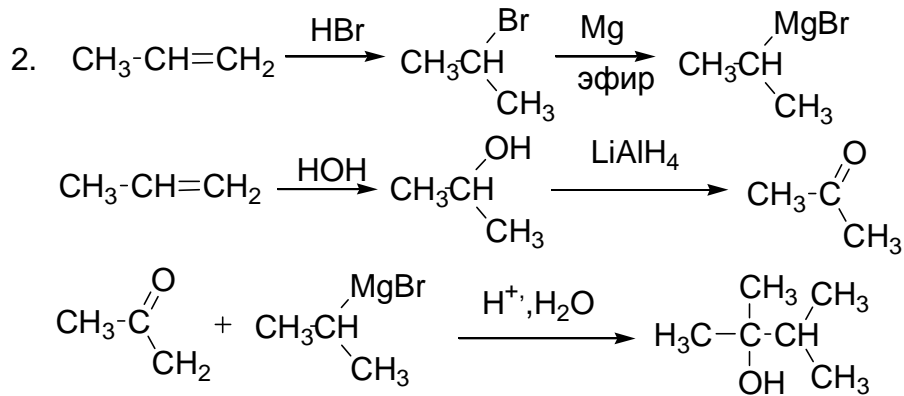
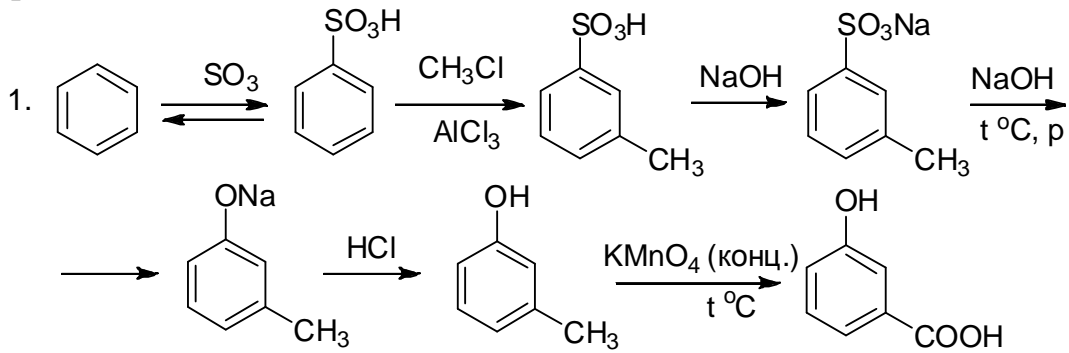
Т)



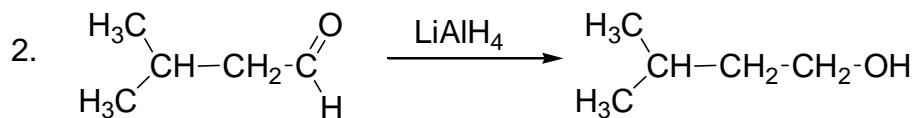
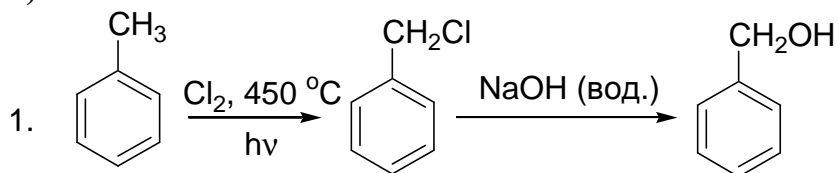
У)

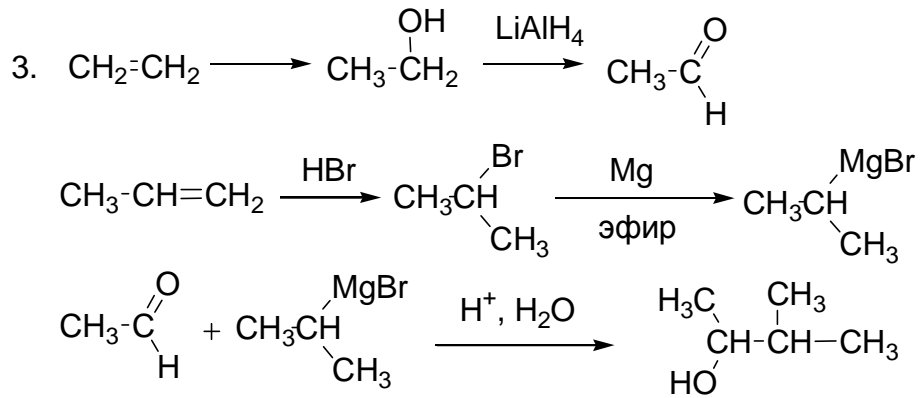


ф)

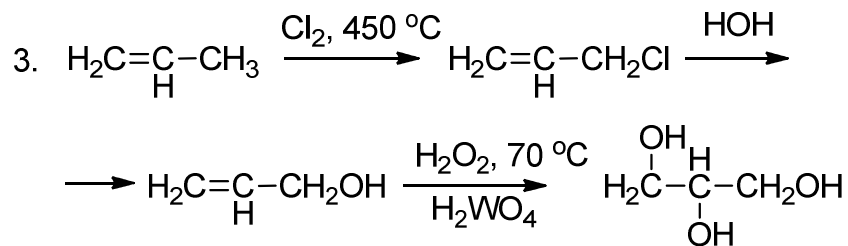
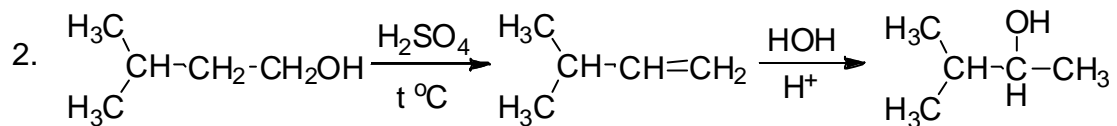
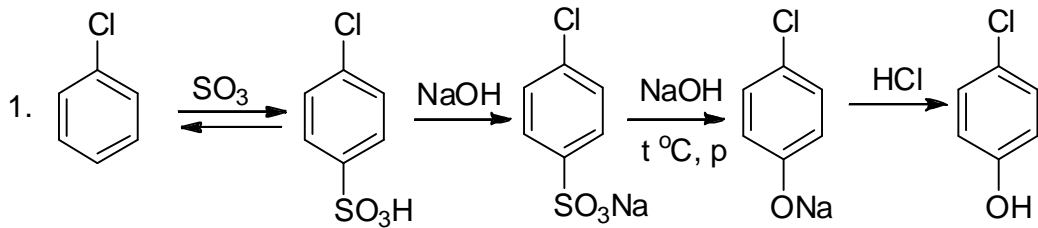


х)

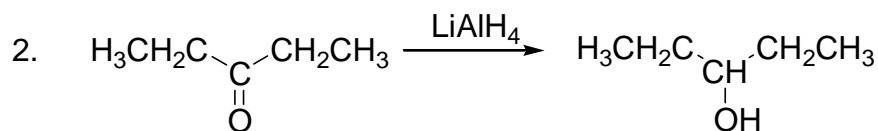
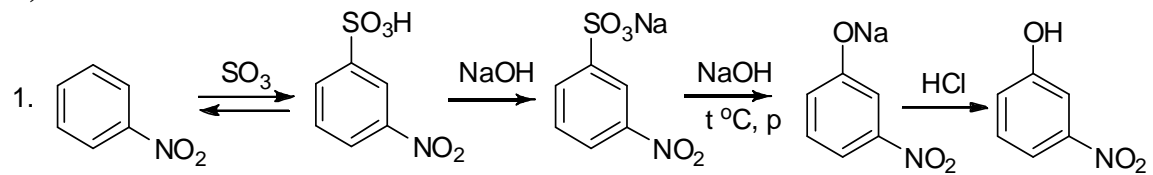


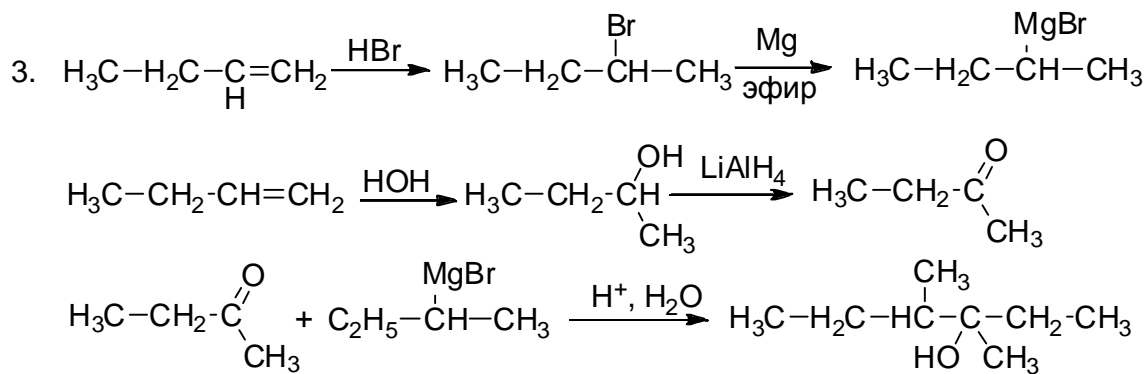


II)

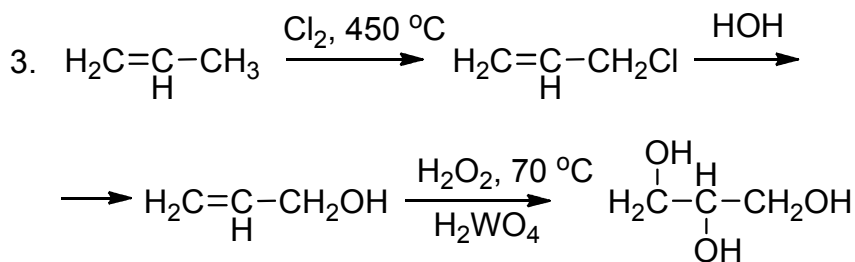
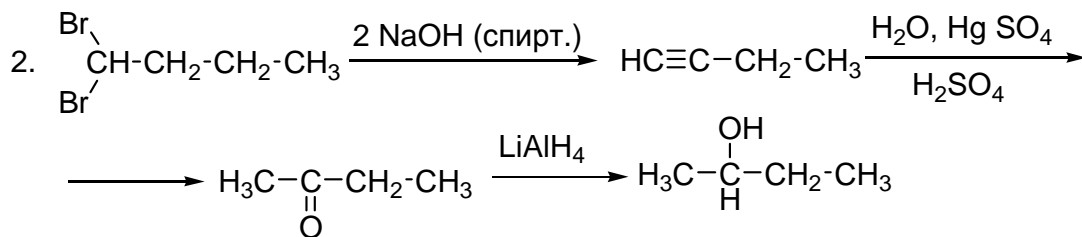
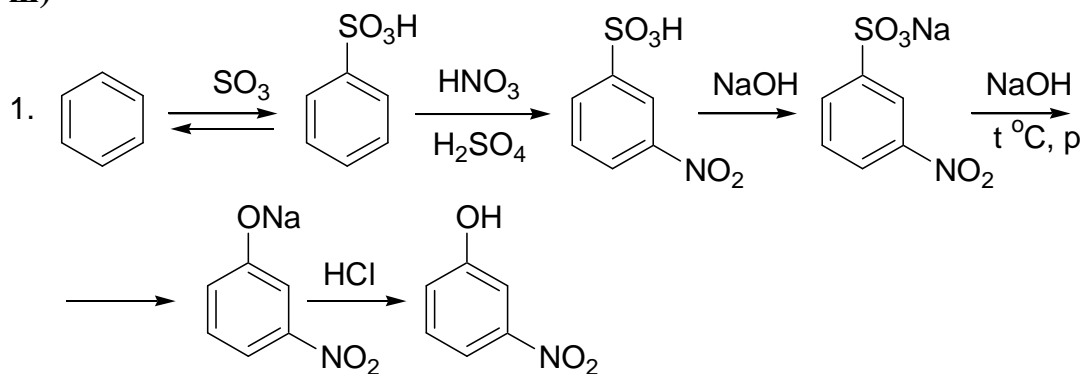


III)

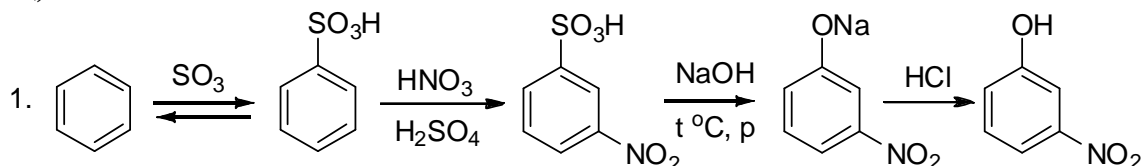


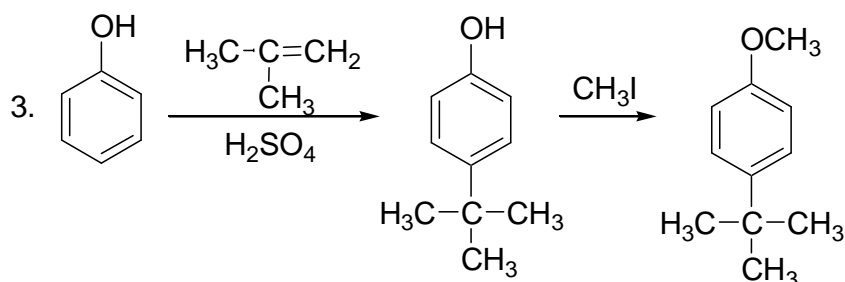
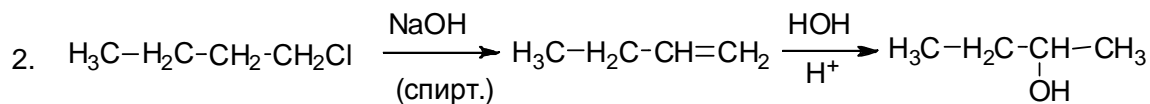


III)

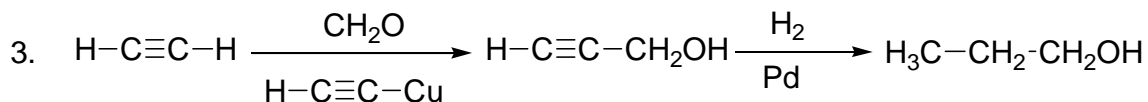
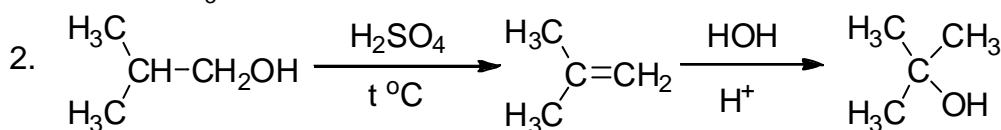
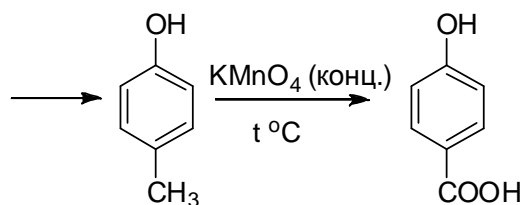
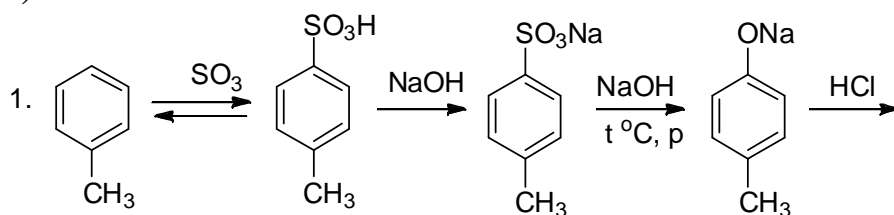


III)





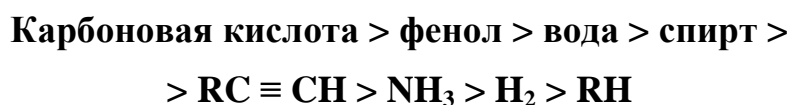
э)



Задача 5.

Фенолы – значительно более сильные кислоты, чем вода, но гораздо более слабые кислоты, чем карбоновые кислоты. Константа кислотности фенолов (K_a) составляет 10^{-11} и выше. Спирты – более слабые кислоты, чем вода, следовательно, фенолы более сильные кислоты, чем спирты.

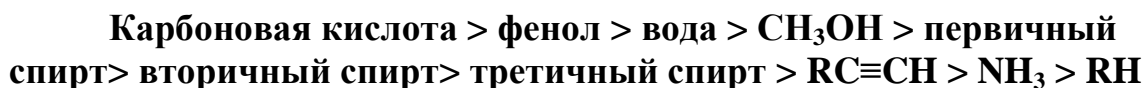
Спирты являются слабыми кислотами, константа кислотности (K_a) большинства спиртов находится в пределах 10^{-18} . Это означает, что спирты гораздо более слабые кислоты, чем вода ($K_a \sim 10^{-16}$), но более сильные кислоты, чем алкины и аммиак:



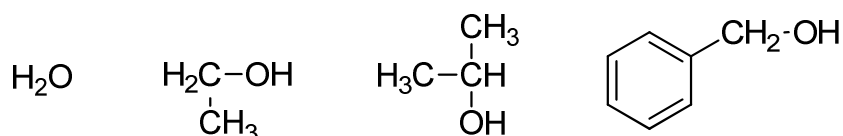
Кроме того, кислотность спиртов в зависимости от строения алкильной группы изменяется в следующем порядке:



Следовательно, ряд изменения кислотности разных классов соединений можно записать в следующем виде:

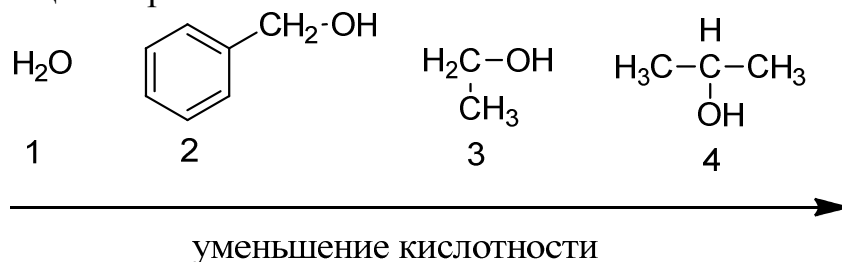


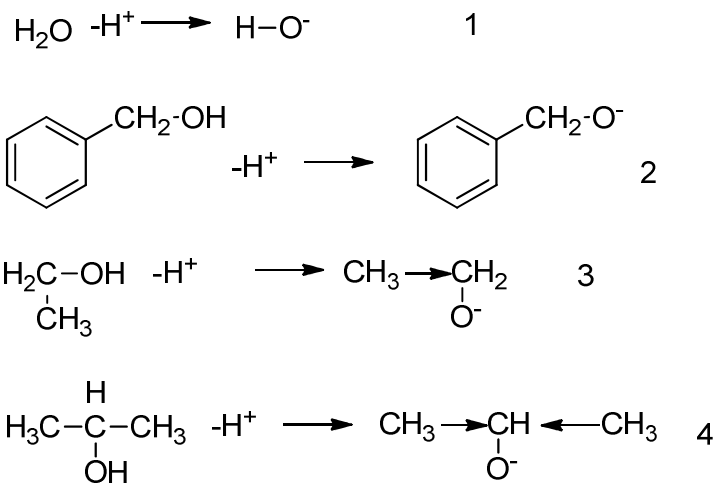
ю) вода, диметилкарбинол, карбинол, фенилкарбинол



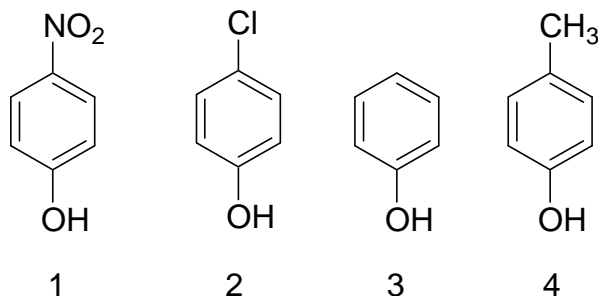
Решение.

Кислотность соединения зависит от того, насколько анион может распределить отрицательный заряд. Спирты отличаются от воды наличием алкильной группы. Поскольку алкильная группа имеет тенденцию подавать электроны, она будет увеличивать отрицательный заряд на гидроксильном анионе, и, следовательно, делать анион менее устойчивым. Т. е. индуктивный эффект алкильных групп приводит к тому, что спирты более слабые кислоты, чем вода. Чем больше алкильных групп, тем менее кислым будет спирт. Что касается фенилкарбинола, то отрицательный заряд распределяется по бензольному кольцу, что уменьшает электронную плотность на углероде, откуда кислотность предложенных веществ распределится следующим образом:



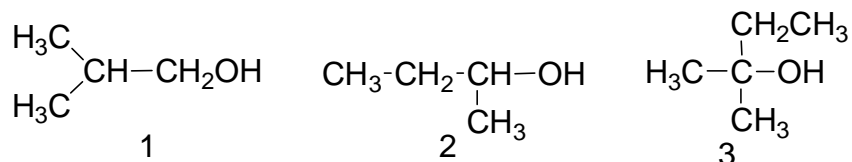


a)



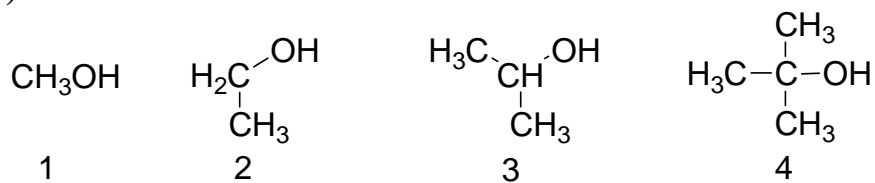
→
уменьшение кислотности

б)



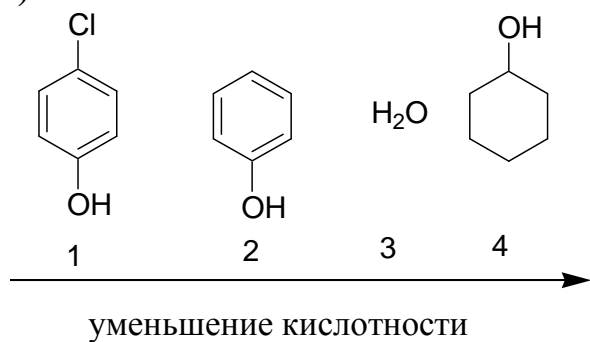
→
уменьшение кислотности

в)

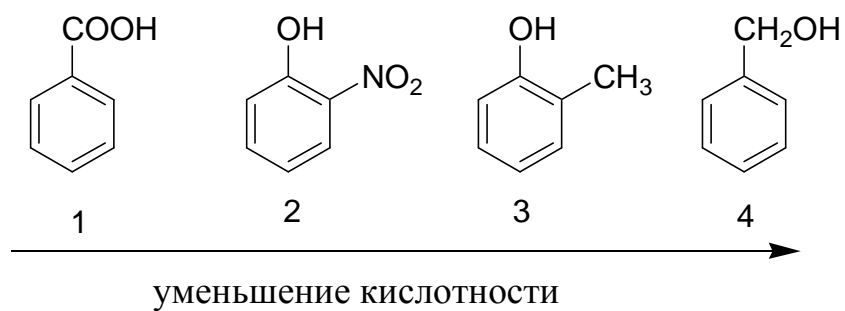


→
уменьшение кислотности

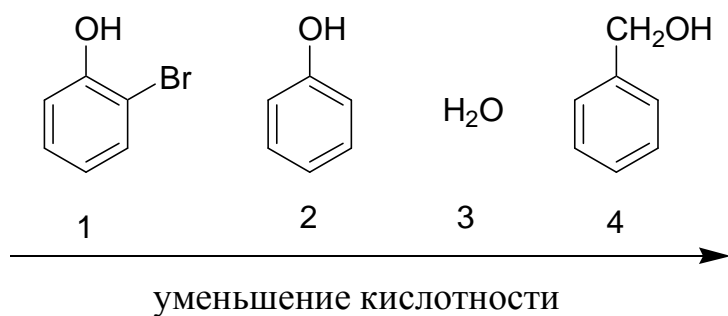
г)



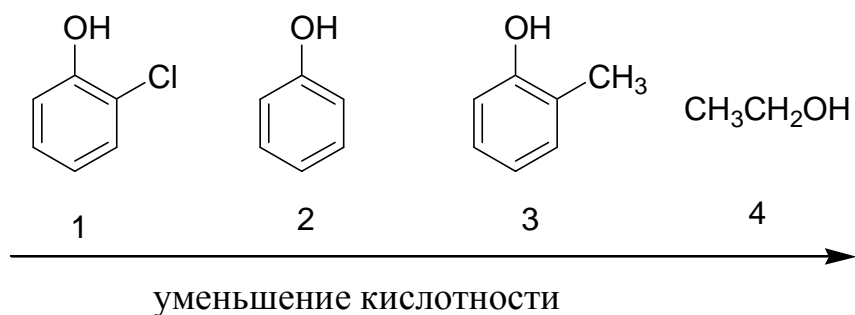
д)



е)



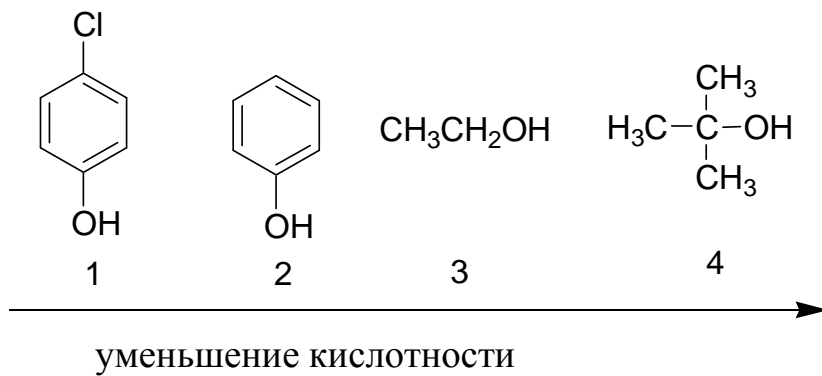
ж)



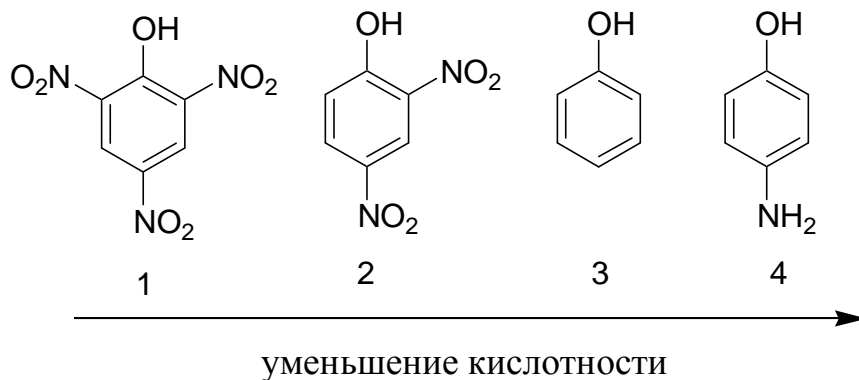
з)



и)



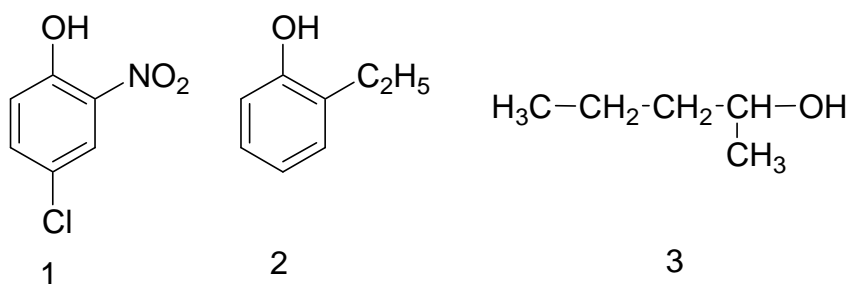
к)



л)

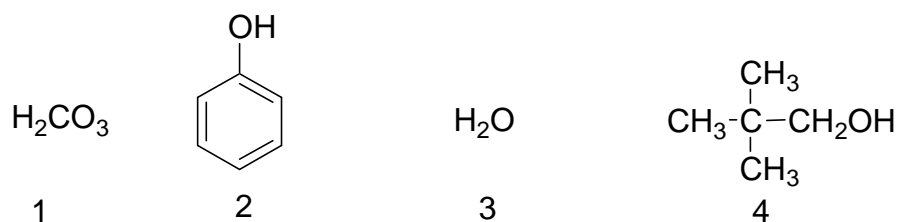


м)



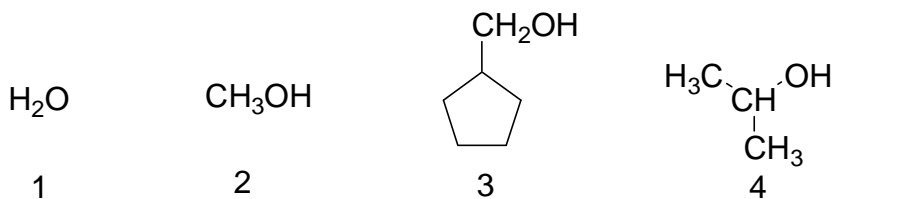
уменьшение кислотности

н)



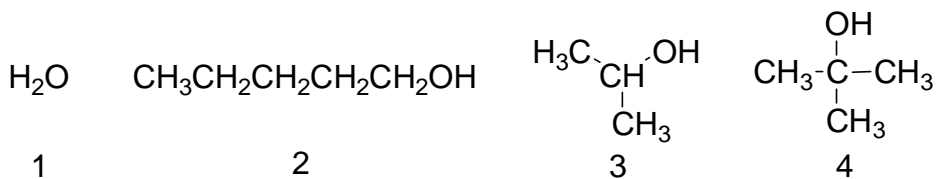
уменьшение кислотности

о)



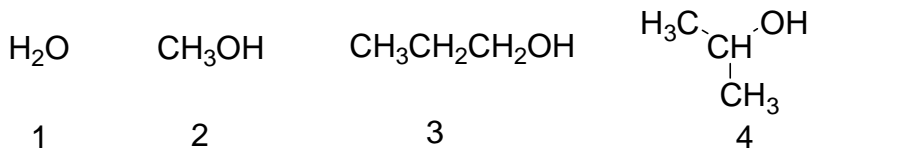
уменьшение кислотности

п)



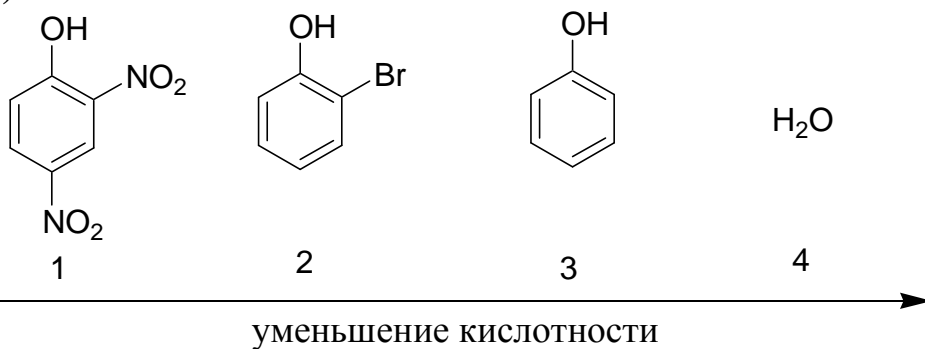
уменьшение кислотности

р)



уменьшение кислотности

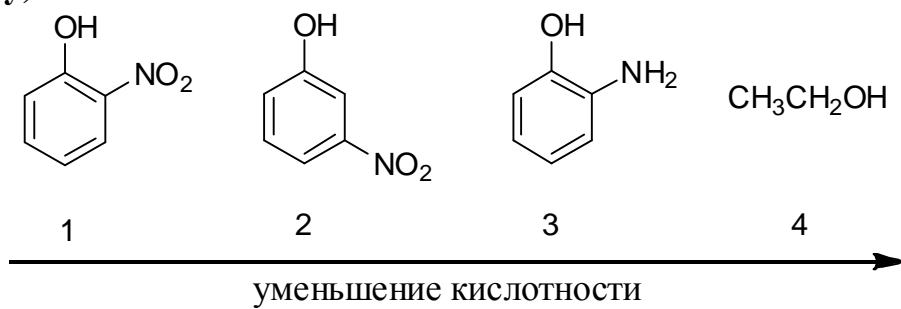
с)



г)



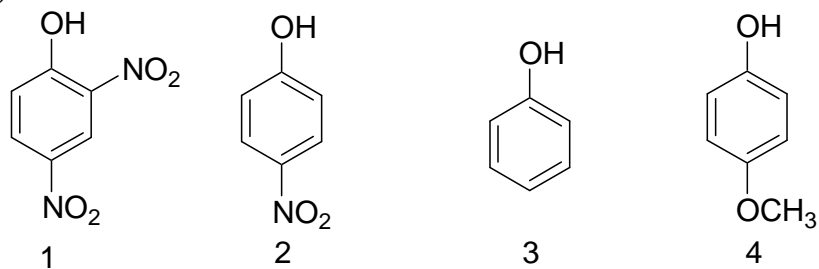
у)



ф)

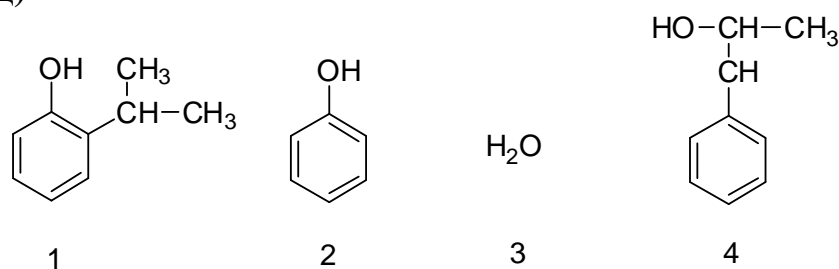


x)



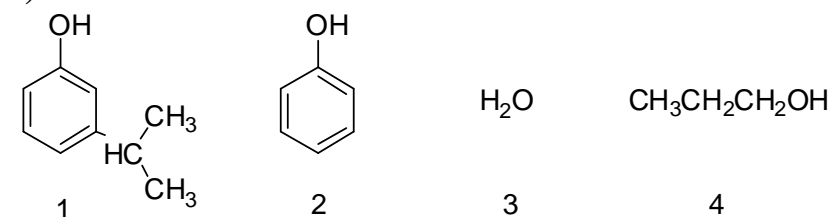
уменьшение кислотности

ц)



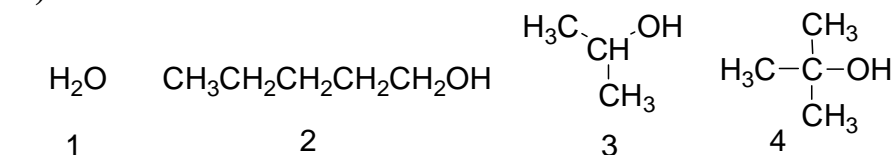
уменьшение кислотности

ч)



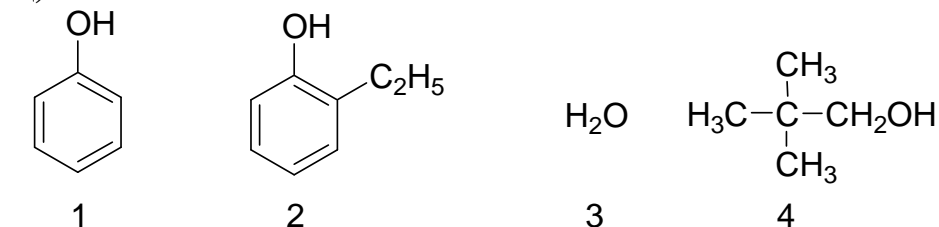
уменьшение кислотности

ш)



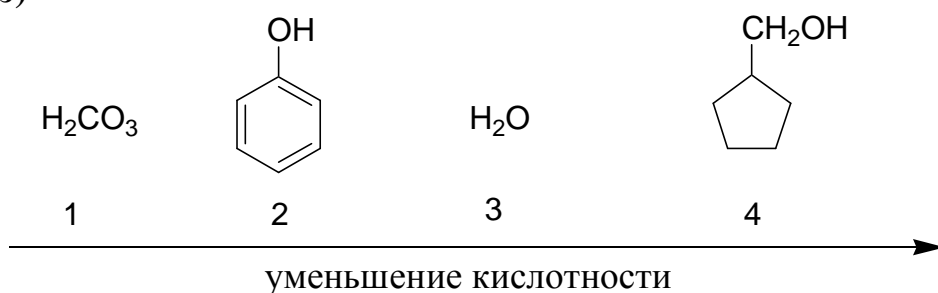
уменьшение кислотности

щ)



уменьшение кислотности

э)



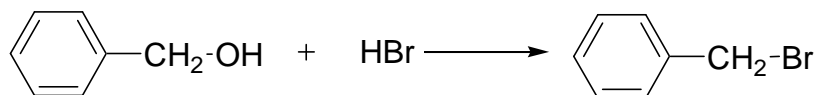
3. Задачи на установление строения

Задача 8.6.

ю) $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$

Решение:

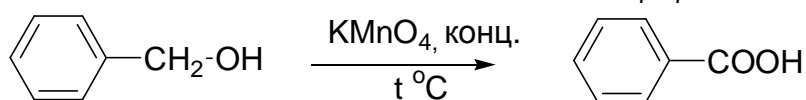
Вещество имеет бензольное кольцо в своем составе, но это не фенол, т. к. оно не дает окрашивания с хлоридом железа (III), поэтому мы можем предположить, что это бензиловый спирт. Для того, чтобы в этом удостовериться, осуществим реакции, которые предложены в задаче:



бензиловый спирт

бензилбромид

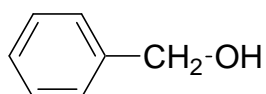
$\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}$



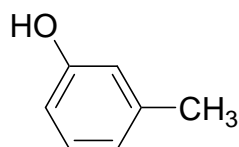
бензойная кислота

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$

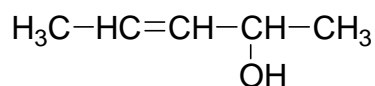
Исходя из вышеизложенного, можно сказать, что структурная формула вещества $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ – это

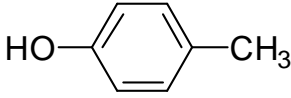
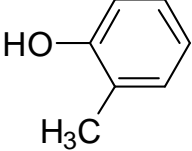
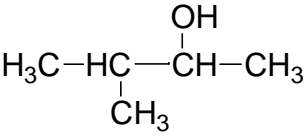
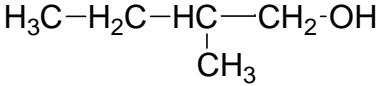
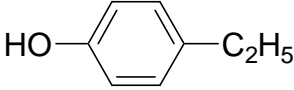
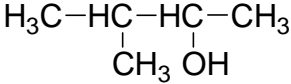
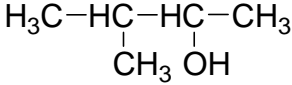
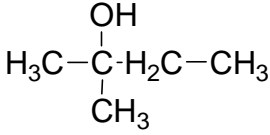
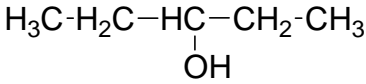
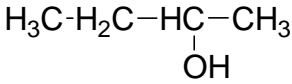
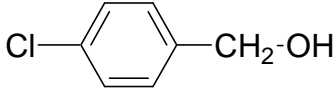
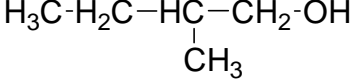
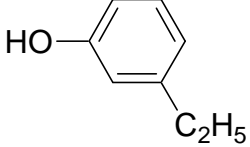
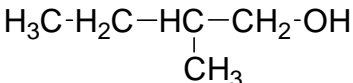


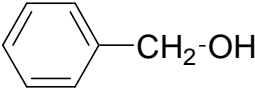
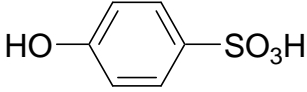
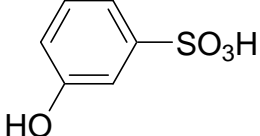
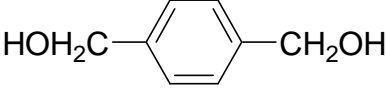
а) $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$



б) $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$



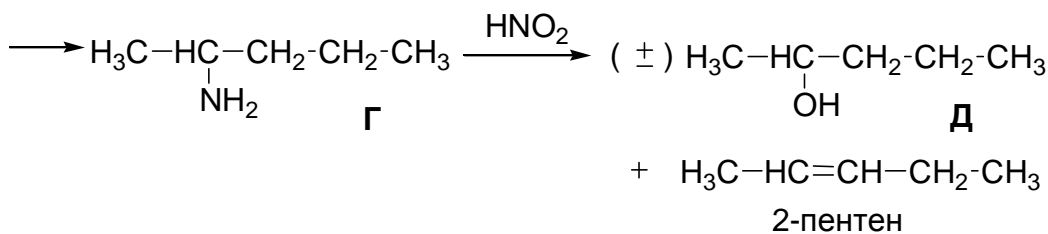
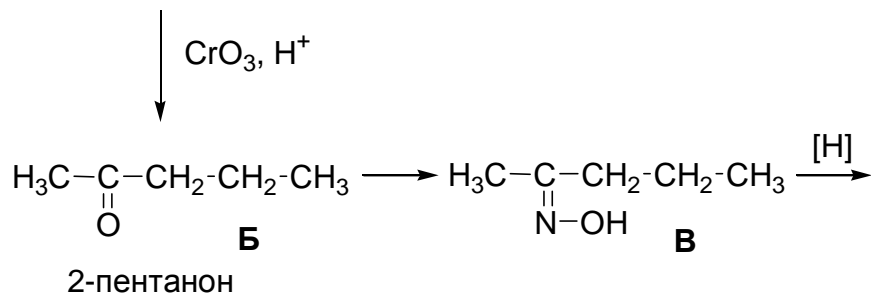
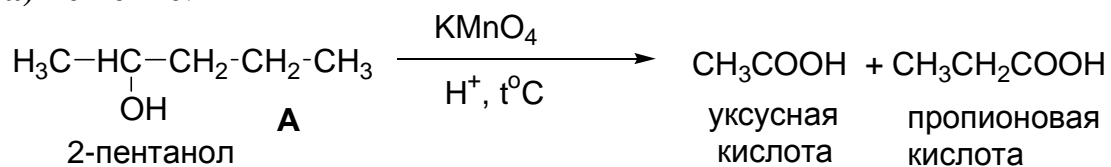
<p>в) C₇H₈O</p>  <p>или</p> 	<p>г) C₅H₁₂O</p> 
<p>д) C₅H₁₂O</p> 	<p>е) C₈H₁₀O</p> 
<p>ж) C₅H₁₁OH</p> 	<p>з) C₅H₁₂O (I) и (II)</p>  <p>I</p>  <p>II</p>
<p>и) C₅H₁₂O</p> 	<p>к) C₄H₁₀O</p> 
<p>л) C₇H₇OCl 1</p> 	<p>м) C₅H₁₂O</p> 
<p>н) C₈H₁₀O</p> 	<p>о) C₅H₁₂O</p> 

<p>п) C₄H₁₀O (I) и (II)</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{I} \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{II} \end{array}$	<p>р) C₅H₁₂O</p> $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
<p>с) C₇H₈O</p> 	<p>т) C₆H₁₄O</p> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{HC}-\text{HC}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
<p>у) C₈H₁₈O</p> $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	<p>ф) C₇H₁₆O</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{HC}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$
<p>х) C₆H₆SO₄</p> 	<p>ц) C₅H₁₂O</p> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{HC}-\text{HC}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array}$
<p>ч) C₆H₆SO₄</p> 	<p>ш) C₅H₁₂O</p> $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
<p>ш) C₈H₁₀O₂</p> 	<p>э) C₅H₁₀</p> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{HC}-\text{HC}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

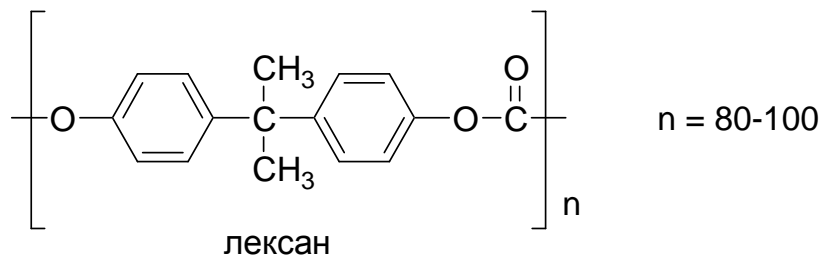
4. Задачи повышенной сложности

Задача 8.7.

а) Решение:

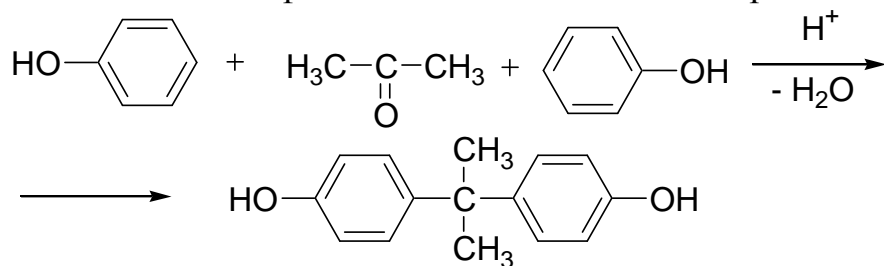


б) Решение:

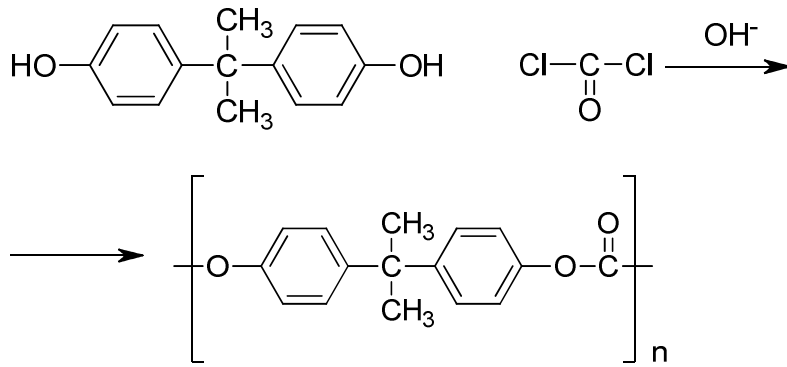


Синтез лексана осуществляется в две стадии.

1. Конденсация фенола с ацетоном в кислой среде:

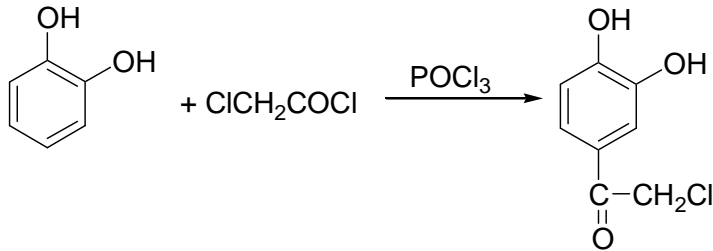


2. Ацилирование фенольных групп фосгеном:

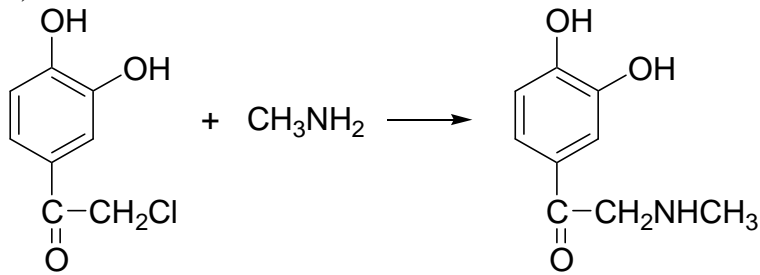


в) Решение:

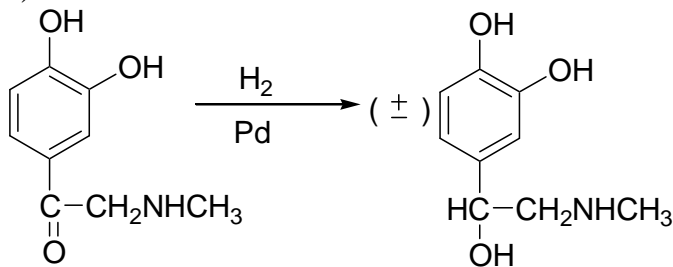
1)



2)



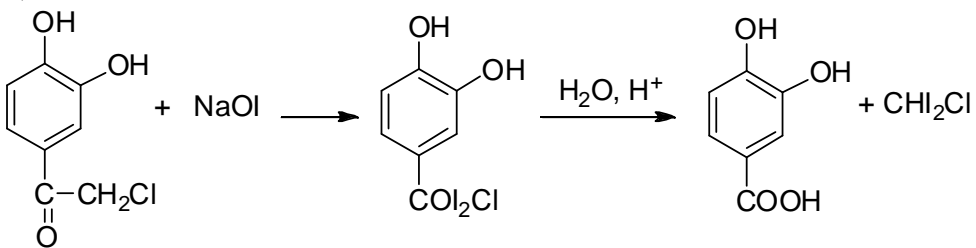
3)



1-(3,4-дигидроксифенил)-2(N-метиламино)этанол

адреналин

4)



Учебное издание

ТИМОЩЕНКО Лариса Владимировна

ОРГАНИЧЕСКИЕ ГАЛОГЕНИДЫ
Сборник задач с решениями

Учебное пособие

Научный редактор
доктор химических наук, профессор *В.Д. Филимонов*

**Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати Формат 60×84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать Херох. Усл. печ.л.. Уч.-изд.л..
Заказ . Тираж экз.

Издательство: ООО «Интегральный переплет»
634000, г. Томск, ул. Высоцкого 28/2