

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОУ ВПО “КЕМЕРОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ”
КАФЕДРА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В.Я. Денисов

Д.Л. Мурышкин

Т.Б. Ткаченко

Т.В. Чуйкова

**СБОРНИК ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ
ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Часть 1. Алифатические и алициклические углеводороды

Учебное пособие

Кемерово 2006

УДК 547.1

Денисов, В.Я.

Сборник индивидуальных заданий по органической химии. Часть 1. Алифатические и алициклические углеводороды: метод. указания / В.Я. Денисов, Д.Л. Мурышкин, Т.Б. Ткаченко, Т.В. Чуйкова; Кемеровский госуниверситет - Кемерово: Кузбассвузиздат, 2006. – С. 78.

Сборник содержит вопросы и задачи к разделу курса органической химии «Алифатические и алициклические углеводороды», в который входит четыре темы: алканы, алкены, алкины и алкадиены, алициклы. Задачи каждого задания включают в себя вопросы, являющиеся ключевыми при изучении каждого класса органических соединений: строение, свойства, механизмы реакций, целевой синтез.

© ГОУ ВПО «Кемеровский госуниверситет», 2006

© В.Я. Денисов, Д.Л. Мурышкин,
Т.Б. Ткаченко, Т.В. Чуйкова, 2006

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ	3
ПРЕДИСЛОВИЕ	5
АЛКАНЫ	6
Раздел А. Номенклатура и изомерия	6
Раздел Б. Конформационный анализ алканов	10
Раздел В. Строение и реакционная способность	13
Раздел Г. Способы получения и химические свойства	16
Раздел Д. Определение структуры по свойствам	19
АЛКЕНЫ	21
Раздел А. Номенклатура и изомерия	21
Раздел Б. Способы получения и химические превращения	25
Раздел В. Строение и реакционная способность	28
Раздел Г. Химические свойства алкенов	32
Раздел Д. Целевые синтезы	36
Раздел Е. Определение структуры по свойствам	38
АЛКИНЫ И АЛКАДИЕНЫ	40
Раздел А. Номенклатура и изомерия	40
Раздел Б. Способы получения и химические превращения	44
Раздел В. Химические свойства	48
Раздел Г. Целевые синтезы	53

Раздел Д. Строение и реакционная способность.....	55
Раздел Е. Определение структуры по свойствам	58
АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ	63
Раздел А. Номенклатура и способы получения.....	63
Раздел Б. Строение и стереохимия алициклических соединений ...	64
Раздел В. Механизмы реакций алициклических соединений.....	67
Раздел Г. Способы получения и химические свойства.....	73
Раздел Д. Качественные реакции	75
Раздел Е. Определение структуры по свойствам	76

ПРЕДИСЛОВИЕ

Решение задач и упражнений является необходимым условием для успешного изучения курса органической химии. Не случайно авторы известных учебников по органической химии (Дж. Робертс и М.Касерио, Г.Моррисон и Р.Бойд и др.) находят возможность для включения вопросов и задач по всем важным разделам курса в многостраничные издания, и без того с трудом вмещающие большой и разнообразный материал. Авторы прекрасно понимают, что поиск ответов на вопросы, поиск решений задач способствует не только более глубокому и продуктивному усвоению основ органической химии, но и формированию химической логики.

Обширность курса органической химии, обусловленная большим числом и разнообразием свойств органических соединений, обилием фактического материала и теоретических концепций требует от студентов систематической работы в течение всего периода изучения органической химии. При этом особое значение имеет самостоятельная работа студентов. Формы самостоятельной работы могут быть различными, однако, как показывает опыт преподавания органической химии, выполнение индивидуальных заданий по определенным темам с последующей проверкой их преподавателем представляет собой такую форму работы, которая позволяет, с одной стороны, развивать самостоятельность, с другой стороны, контролировать и корректировать ее развитие.

АЛКАНЫ

Раздел А. Номенклатура и изомерия

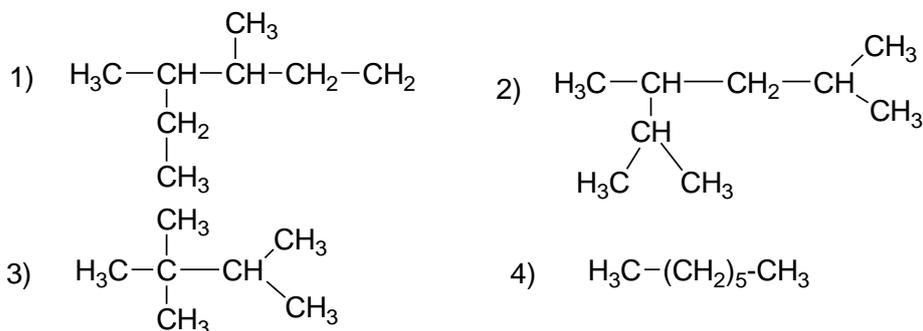
А-1. Напишите полные структурные формулы и назовите по номенклатуре ИЮПАК следующие соединения:

- 1) $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
- 2) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HC}-\text{CH}((\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{CH}_3)$
- 3) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$
- 4) $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5$

А-2. Напишите структурные формулы, соответствующие следующим названиям:

- 1) 2,2,3,3-тетраметилпентан;
- 2) тетраметилметан;
- 3) 2,4-диметил-4-этилгептан;
- 4) диметилпропил-*изо*-пропилметан.

А-3. Дайте названия по рациональной номенклатуре и номенклатуре ИЮПАК следующим соединениям:



А-4. Напишите структуры следующих соединений, дайте им названия по номенклатуре ИЮПАК. В структуре 3) укажите типы атомов углерода.

- 1) метилдиэтил-*изо*-пропилметан;

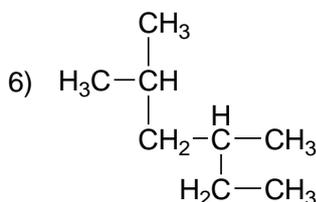
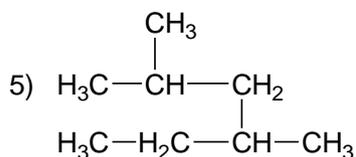
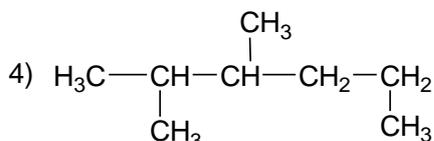
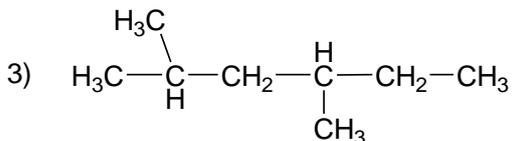
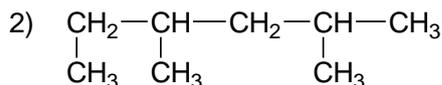
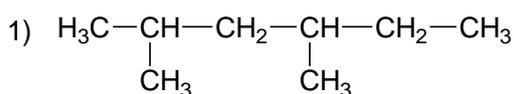
- 2) этилди-*изо*-пропил-*трет*-бутилметан;
- 3) ди-*изо*-пропил-*трет*-бутилметан;
- 4) бутил-*втор*-бутилди-*изо*-бутилметан.

А-5. Изобразите структурные формулы изомеров октана, у которых:

- 1) три этильных группы;
- 2) две *изо*-пропильных группы;
- 3) пять атомов углерода в главной цепи;
- 4) максимальное количество метильных групп.

Назовите все соединения по номенклатуре ИЮПАК.

А-6. Определите, сколько разных алканов изображено ниже и назовите их по номенклатуре ИЮПАК:



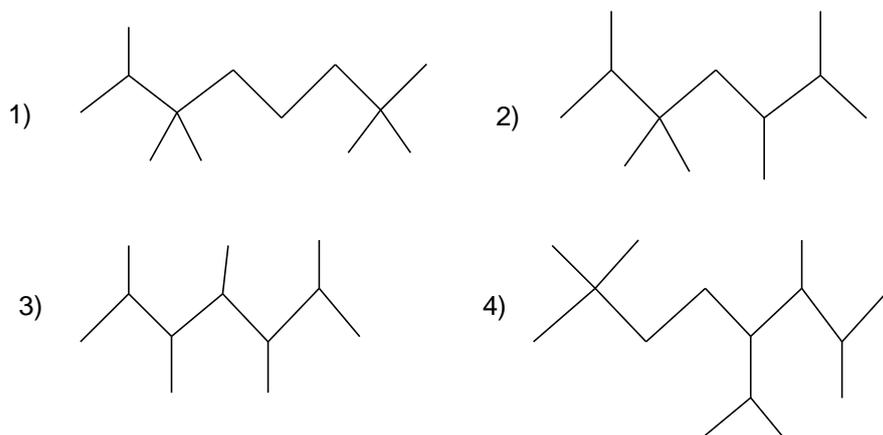
А-7. Изобразите структуры алканов C_5H_{12} , C_8H_{18} и $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$, в которых присутствуют только первичные атомы водорода, причем все они эквивалентны. Дайте им названия по рациональной номенклатуре и по номенклатуре ИЮПАК.

А-8. Изобразите структурные формулы изомеров декана, соответствующие следующим требованиям;

- 1) в структуре содержится максимальное количество четвертичных атомов углерода;
- 2) в структуре содержится максимальное количество вторичных атомов водорода;

- 3) структура содержит две *tert*-бутильные группы;
 4) в структуре максимальное количество третичных атомов водорода.

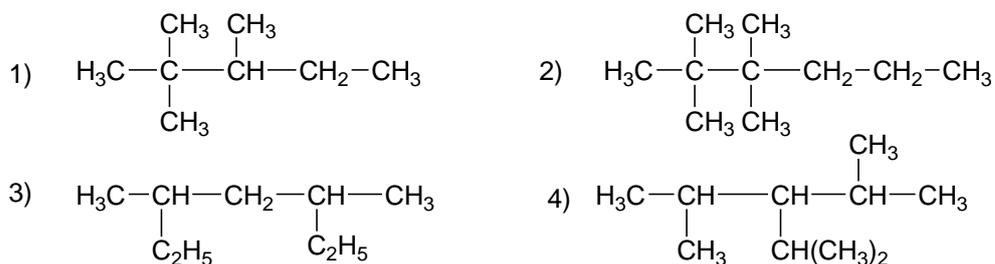
Назовите все соединения по номенклатуре ИЮПАК.



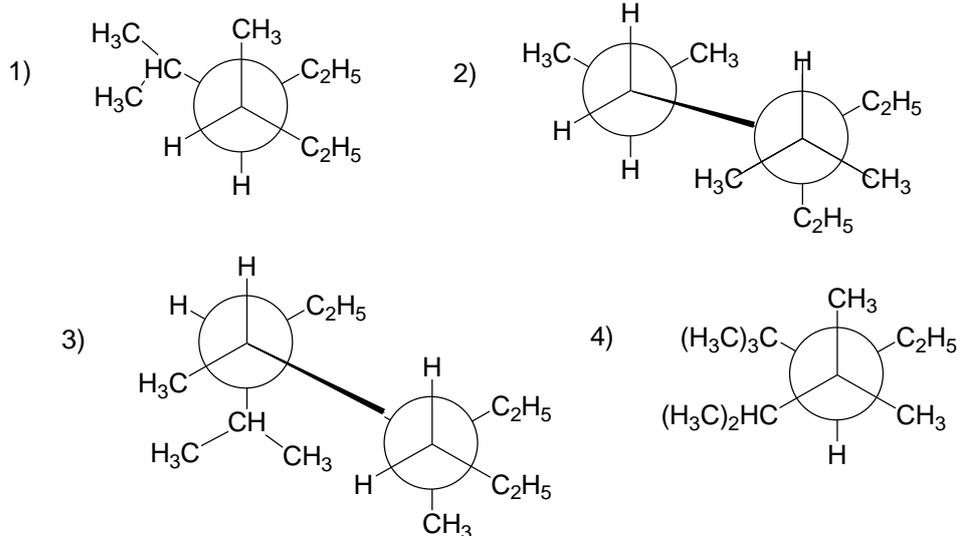
A-9. Напишите полные структурные формулы алканов, углеродные скелеты которых представлены ниже и назовите их по номенклатуре ИЮПАК.

A-10. Найдите ошибки в названиях приведенных ниже соединений, дайте правильные названия по номенклатуре ИЮПАК.

- 1) 2,3-триметилпентан; 2) 4,4,5,5-тетраметилгексан; 3) 2,4-диэтилпентан; 4) 2,4-диметил-3-пропилгексан



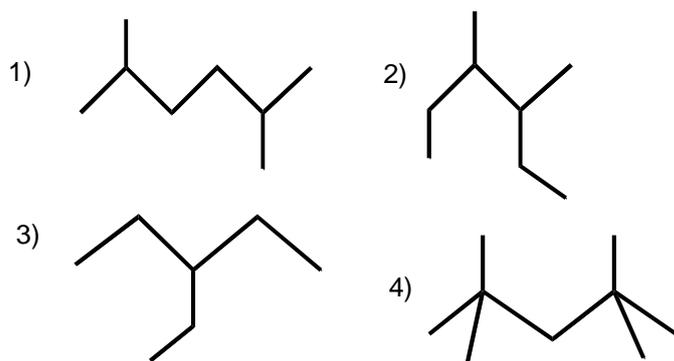
A-11. Напишите структурные формулы углеводородов изображенных в виде проекций Ньюмена. Назовите их по систематической номенклатуре.



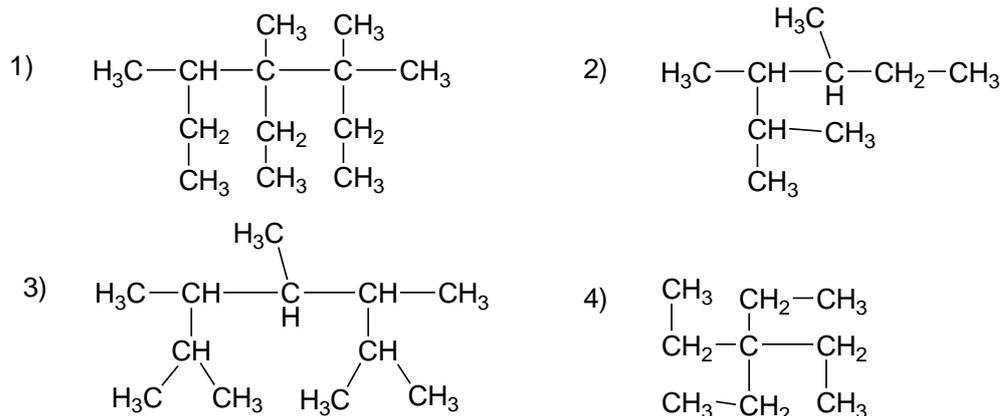
A-12. Напишите структурные формулы изомеров декана, содержащих:

- 1) половину атомов углерода в боковых цепях;
- 2) две *втор*-бутильные группы;
- 3) три *изо*-пропильные группы;
- 4) максимальное количество метильных заместителей.
- 5) Назовите все соединения по номенклатуре ИЮПАК.

A-13. Напишите полные структурные формулы алканов, углеродные скелеты которых представлены ниже и назовите их по номенклатуре ИЮПАК и рациональной номенклатуре:



A-14. Назовите приведенные ниже алканы по систематической номенклатуре, для структуры 1) укажите типы атомов углерода.



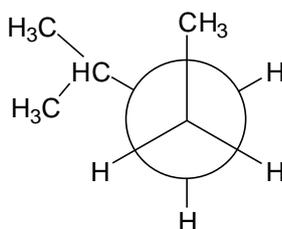
A-15. Напишите структурные формулы изомеров октана (не менее четырех), содержащих 5 атомов в главной цепи. Назовите их по рациональной номенклатуре и номенклатуре ИЮПАК.

Раздел Б. Конформационный анализ алканов

Б-1. Изобразите все предельные конформации этана и пропана в виде формул Ньюмена и перспективных формул. Отличаются ли они по энергии и если да, то в каком случае (этана или пропана) это различие больше?

Б-2. Проведите конформационный анализ бутана, рассматривая вращение вокруг связи C_2-C_3 . Перечислите типы предельных конформаций и расположите их по убыванию энергии.

Б-3. Ниже в виде формулы Ньюмена изображена одна из предельных конформаций 2,4-диметилбутана.



Укажите тип конформации. Проводя вращение вокруг той же $\text{C}-\text{C}$ связи изобразите в виде формул Ньюмена другие возможные

предельные конформации. Расположите их по возрастанию энергии.

Б-4. Учитывая только вращение вокруг указанной связи, нарисуйте кривую изменения потенциальной энергии для 2,3-диметилбутана в зависимости от угла поворота (вращение вокруг связи C_2-C_3). Укажите, какой предельной конформации соответствует каждый энергетический минимум или максимум.

Б-5. Сколько предельных конформаций отвечает 1,2-дихлорэтану? Изобразите их с помощью формул Ньюмена. Чем можно объяснить возрастание дипольного момента этого соединения при повышении температуры?

Б-6. Кристаллизацией при низких температурах были выделены 2 изомерные формы сильно пространственно затрудненного 1,1,2,2-тетрабромэтана. Изобразите их в виде проекций Ньюмена. Поясните свой ответ.

Б-7. Учитывая только вращение вокруг указанной связи, нарисуйте кривую изменения потенциальной энергии для 2-метилбутана в зависимости от угла поворота (вращение вокруг связи C_2-C_3). Укажите, какой предельной конформации соответствует каждый энергетический минимум или максимум.

Б-8. Используя два типа проекционных формул (проекция Ньюмена и проекция типа «лесопильных козел») изобразите молекулу этана в наиболее выгодной конформации. Как можно распространить этот тип формул на систему с тремя углеродными атомами? Используйте два типа проекционных формул для изображения наиболее выгодной конформации пропана. Должны быть показаны все связи С-С.

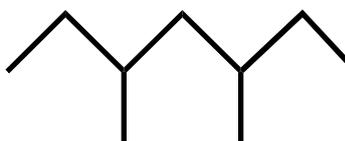
Б-9. Сколько предельных конформаций отвечает 1-хлор-2-бромэтану? Изобразите их с помощью формул Ньюмена. Какая из них отвечает энергетическому минимуму? Будет ли это соединение

обладать дипольным моментом? Будет ли меняться дипольный момент при повышении температуры?

Б-10. Учитывая только вращение вокруг указанной связи, нарисуйте кривую изменения потенциальной энергии для 2,2,3,3-тетраметилбутана в зависимости от угла поворота (вращение вокруг связи C_2-C_3). Укажите, какой предельной конформации соответствует каждый энергетический минимум или максимум.

Б-11. Объясните, почему при обычной температуре 1,2-дибромэтан практически не обладает полярностью, в то время как 1,2-дигидроксиэтан обнаруживает существенный дипольный момент.

Б-12. Для алкана, углеродный скелет которого изображен ниже изобразите все предельные конформации, учитывая вращение только вокруг связи C_3-C_4 . Расположите их по убыванию энергии.



Б-13. Один из углов $C-C-C$ в молекуле 2,2,4,4-тетраметилпентана значительно больше, нежели другие. Укажите в структурной формуле, который из них. Дайте объяснение. Изобразите с помощью проекции Ньюмена наиболее выгодную конформацию этого алкана, если учитывать вращение только вокруг связи C_3-C_4 .

Б-14. Используя два типа проекционных формул (проекция Ньюмена и проекции типа «лесопильных козел») изобразите молекулу этана в наиболее выгодной конформации. Как можно распространить этот тип формул на систему с четырьмя углеродными атомами? Используйте два типа проекционных формул для изображения предпочтительной конформации бутана. Должны быть показаны все связи $C-C$.

Б-15. Изобразите на диаграмме зависимость энергии 1,1,2-трихлорэтана от конформации. Укажите, какой предельной конформации соответствует каждый энергетический минимум или максимум. Аргументируйте свой ответ.

Раздел В. Строение и реакционная способность

В-1. При бромировании пропана при 120° образуется смесь, содержащая 3% *n*-пропилбромида и 97% - *изо*-пропилбромида. Оцените сравнительную реакционную способность первичного и вторичного атомов водорода в реакции бромирования. Нарисуйте график изменения потенциальной энергии в ходе бромирования для каждого изомера.

В-2. Определите состав реакционной смеси образующейся в результате термического ($t^{\circ}=300^{\circ}$) монохлорирования пропана. Относительные скорости замещения атома водорода на атомы хлора при $C_{\text{перв.}} : C_{\text{втор.}} : C_{\text{трет.}} = 1,0 : 3,3 : 4,4$. Приведите механизм реакции хлорирования.

В-3. Рассчитайте изомерный состав смеси, образующейся при бромировании бутана в газовой фазе. Относительные реакционные способности связей С-Н выражаются соотношением: $C_{\text{перв.-Н}} : C_{\text{втор.-Н}} : C_{\text{трет.-Н}} = 1 : 32 : 1600$. Приведите механизм реакции бромирования.

В-4. При фотолизе диазометана CH_2N_2 образуется карбен $\text{CH}_2\cdot$. Наиболее важной реакцией карбена является внедрение по связи С-Н. Взаимодействие карбена с *n*-пентаном приводит к образованию смеси продуктов, в которой 48% *n*-гексана, 35% 2-метилпентана и 17% 3-метилпентана. Приведите расчет процентного содержания этих соединений в смеси при условии, что все связи С-Н обладают одинаковой реакционной способностью и сравните с приведенными данными. Какой тип связи С-Н благоприятствует внедрению?

В-5. При фотолизе кетена $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ или диазометана CH_2N_2 в газовой фазе в пропане были выделены не только продукты внедрения (какие?), но и побочные продукты: этан, *n*-гексан, 2-метилпентан и 2,3-диметибутан. Объясните образование этих продуктов, если известно, что их выход увеличивается при добавлении аргона и уменьшается в присутствии кислорода.

В-6. Напишите структурные формулы продуктов монохлорирования *n*-пентана. Укажите процентное содержание каждого продукта, имея в виду, что вторичный атом водорода замещается в 3,9 раза легче, чем первичный. Объясните, почему?

В-7. В результате реакции сульфохлорирования 2-метилбутана образуется 3-метил-2-хлорсульфонилбутан. Приведите механизм сульфохлорирования. Объясните, почему в реакционной смеси среди продуктов сульфохлорирования обычно отсутствует продукт замещения третичного атома водорода.

В-8. При хлорировании эквимольной смеси этана и неопентана образуется хлористый этил и неопентилхлорид в соотношении 1 : 2,3. Как соотносятся реакционные способности первичных атомов водорода в этане и неопентане?

В-9. Реакция хлорирования пропана при 25°C (в условиях облучения) приводит к образованию 57% 2-хлорпропана и 43% 1-хлорпропана. Хлорирование пропана при 450°C дает другое распределение изомеров: 25% 2-хлорпропана и 75% 1-хлорпропана. Определите относительную реакционную способность атомов водорода в пропане в каждом случае. Объясните различия.

В-10. Относительные скорости замещения атомов водорода в этане в 270 раз больше, чем в метане. Рассчитайте, каким будет соотношение хлористого метила и хлористого этила, если молярное соотношение исходной смеси $\text{CH}_4 : \text{C}_2\text{H}_6 = 10 : 1$. Объясните разницу в реакционной способности.

В-11. При фотохимическом хлорировании метана избытком хлора в продуктах реакции наряду с четыреххлористым углеродом был обнаружен гексахлорэтан. Приведите возможный механизм его образования.

В-12. Фотохимическое хлорирование изобутана при 25°C приводит к образованию смеси, содержащей 36% 2-хлор-2-метилпропана и 64% 1-хлор-2-метилпропана. Бромирование *изо*-бутана в тех же условиях дает другое соотношение продуктов замещения: 99,4% 2-хлор-2-метилпропана и 0,6% 1-хлор-2-метилпропана. Определите относительную реакционную способность атомов водорода в изобутане в каждом случае. Объясните различия.

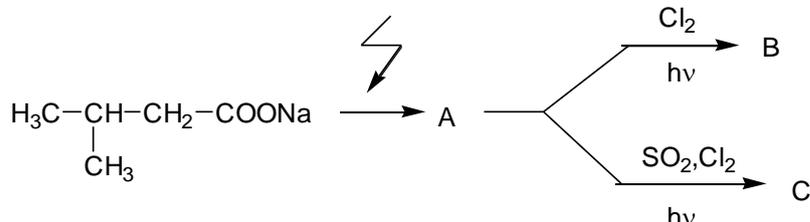
В-13. При 150°C в темноте тетраэтилсвинец (ТЭС) катализирует хлорирование метана. Предложите механизм этого процесса. Какова роль ТЭС? Какие продукты кроме хлорпроизводных метана будут присутствовать в реакционной смеси?

В-14. При фотолизе диазометана CH_2N_2 образуется карбен CH_2 . Наиболее важной реакцией карбена является внедрение по связи С-Н. Приведите возможный механизм внедрения карбена на примере взаимодействия карбена с *n*-бутаном (Считается, что в условиях фотолиза генерируется синглетный карбен). Укажите, какие продукты при этом образуются, рассчитайте примерный состав реакционной смеси с учетом только статистического фактора.

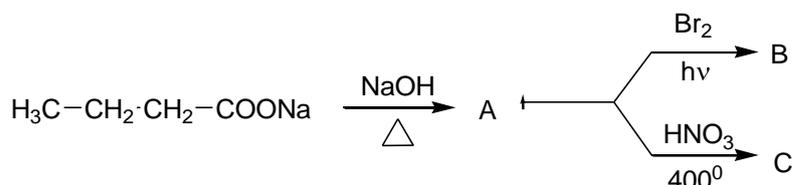
В-15. Укажите, сколько изомерных монохлоридов образуется при фотохимическом хлорировании 2,2,4-триметилпентана. Какие углеводородные радикалы предшествуют каждому из продуктов? Расположите их по убыванию стабильности. Рассчитайте состав изомерной смеси продуктов с учетом того, что относительные скорости замещения атома водорода на атомы хлора при $\text{C}_{\text{перв.}} : \text{C}_{\text{втор.}} : \text{C}_{\text{трет.}} = 1,0 : 3,3 : 4,4$.

Раздел Г. Способы получения и химические свойства

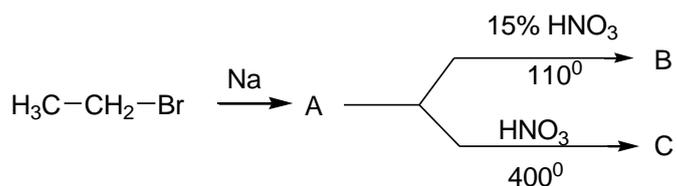
Г-1. Выполните схему превращений и назовите все промежуточные и конечные продукты:



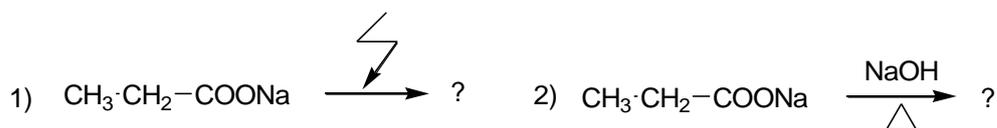
Г-2. Выполните схему превращений и назовите все промежуточные и конечные продукты:



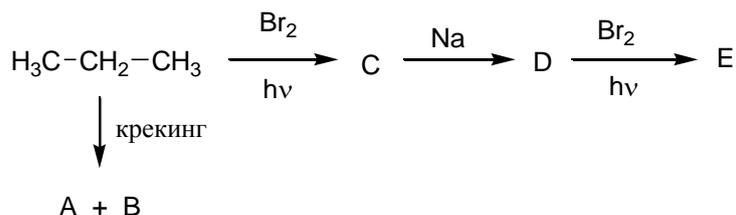
Г-3. Выполните схему превращений и назовите все промежуточные и конечные продукты:



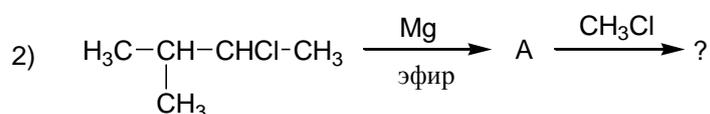
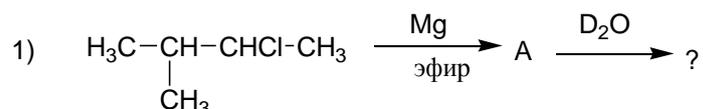
Г-4. Закончите уравнения реакций, назовите конечные соединения:



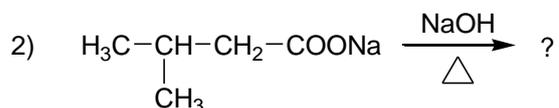
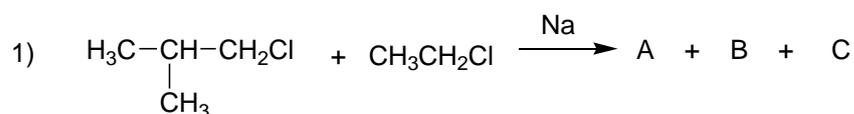
Г-5. Выполните схему превращений и назовите все промежуточные и конечные продукты:



Г-6. Закончите уравнения реакций, назовите конечные соединения:



Г-7. Закончите уравнения реакций, назовите конечные соединения:



Г-8. Проставьте недостающие реагенты:

- а) иодистый *втор*-бутил → *n*-бутан
 б) пропилмагнийбромид → 1-*D*-пропан
 в) 2,3-диметилбутан → 2-нитро-2,3-диметилбутан

Г-9. Предложите путь для следующих превращений:

- а) пропионовая кислота → этан
 б) пропионовая кислота → *n*-бутан

Г-10. Предложите пути синтеза следующих соединений:

а) 2-бромбутана из этана; б) 2-нитро-2,3-диметибутана из пропана.

Г-11. Предложите способ получения 2,5-диметилгексана из исходных соединений, содержащих в молекуле 4 и 8 атомов углерода.

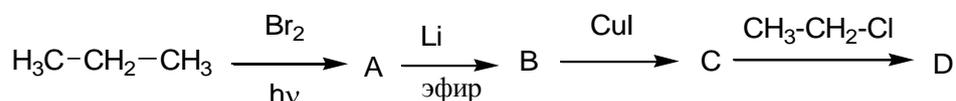
Г-12. Предложите способ получения 3,4-диметилгексана из исходных соединений, содержащих в молекуле 5 и 9 атомов углерода.

Г-13. Какие из перечисленных алкилгалогенидов: иодистый метил; хлористый этил; бромистый пропил; хлористый *втор*-бутил; *трет*-бутил-хлорид; иодистый *изо*-бутил - необходимо использовать для синтеза:

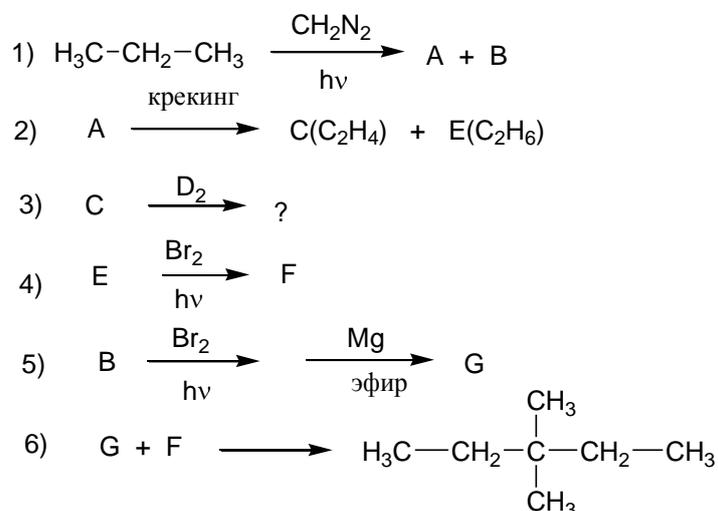
а) 2,5-диметилгексана; б) тетраметилметана.

Укажите также побочные продукты, если они образуются.

Г-14. Выполните схему превращения, назовите промежуточные и конечные продукты:



Г-15. Выполните последовательность реакций, назовите промежуточные и конечные продукты:



Раздел Д. Определение структуры по свойствам

Д-1. Определите структуру углеводорода состава C_8H_{18} , который может быть получен из первичного алкилгалогенида по реакции Вюрца в качестве единственного продукта, а при нитровании образует преимущественно третичное нитропроизводное. Напишите уравнения реакций. Приведите механизм реакции нитрования.

Д-2. Определите строение углеводорода C_6H_{14} , при бромировании которого образуется преимущественно третичный монобромид. Углеводород C_6H_{14} может быть синтезирован путем электролиза соли изомасляной кислоты.

Напишите уравнения реакций. Приведите механизм реакции бромирования и реакции электролиза по Кольбе.

Д-3. Определите структуру двух алкилхлоридов **A** и **B**, при взаимодействии которых в условиях конденсации Вюрца образуется смесь трех алканов, каждый из которых при хлорировании образует только один монохлорид. Напишите уравнения всех реакций.

Д-4. Каково строение углеводорода C_8H_{18} , при нитровании которого по Коновалову получается третичное нитропроизводное. Углеводород может быть получен по реакции Вюрца из вторичного алкилгалогенида без побочных продуктов. Напишите все указанные реакции.

Д-5. Определите строение углеводорода C_8H_{18} , который при бромировании и нитровании дает в качестве единственного изомера первичное производное. Напишите соответствующие реакции.

Д-6. Бромистый алкил **A** образует реактив Гриньяра, который под действием воды превращается в *n*-гексан. При обработке

натрием вещество **A** дает 4,5-диэтилоктан. Каково строение алкилгалогенида **A**?

Д-7. Установите структуру карбоновой кислоты, которая при сплавлении со щелочью превращается в пропан, а при электролизе по Кольбе - в 2,3-диметилбутан.

Д-8. Установите структуру алкилиодида, который при нагревании с иодистоводородной кислотой превращается в изопентан, а при взаимодействии с металлическим натрием образует 3,6-диметилоктан. Напишите соответствующие реакции.

Д-9. Бромистый алкил **A** образует реактив Гриньяра, который при обработке водой превращается в изопентан а в условиях реакции Вюрца дает 2,3,4,5,-тетраметилгексан. Каково строение соединения **A**. Приведите уравнения всех указанных реакций.

Д-10. Алкан формулы C_5H_{12} может быть получен обработкой четырех различных алкилхлоридов $C_5H_{11}Cl$ цинком в водной кислоте. Напишите структурные формулы алкана и всех алкилхлоридов.

Д-11. Определите структуру углеводорода C_8H_{18} , который может быть получен при нагревании с иодистоводородной кислотой из пяти изомерных иодидов или каталитическим гидрированием двух изомерных алкенов. Напишите структурные формулы всех упомянутых соединений.

Д-12. Определите структуру изомера октана, который не может быть получен из алкена реакцией гидрирования. Предложите способ получения этого октана используя исходные соединения с меньшим числом атомов углерода.

Д-13. Установите структуру алкана C_6H_{14} , который может быть получен из трех изомерных алкилгалогенидов при нагревании с иодистоводородной кислотой или каталитическим гидрированием одного алкена C_6H_{12} .

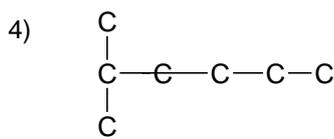
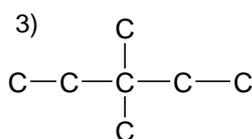
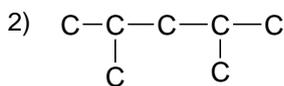
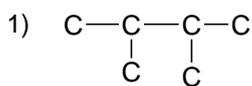
Д-14. Определите структуру алкана C_5H_{12} , который при хлорировании в присутствии *трет*-бутилпероксида дает только один монохлорид. Сколько изомерных дихлоридов образуется из этого алкана при дальнейшем хлорировании? Напишите механизм реакции хлорирования. Объясните роль *трет*-бутилпероксида.

Д-15. Установите строение карбоновой кислоты, которая при сплавлении со щелочью дает *n*-пентан, а при электролизе по Кольбе образует 4,5-диметилоктан. Напишите уравнения соответствующих реакций.

АЛКЕНЫ

Раздел А. Номенклатура и изомерия

А-1. Напишите формулы изомерных алкенов с углеродным скелетом указанного строения. Назовите их по рациональной и систематической номенклатуре.



Укажите те алкены, для которых возможна геометрическая изомерия. Изобразите геометрические изомеры в виде проекционных формул, назовите их, используя E, Z-номенклатуру.

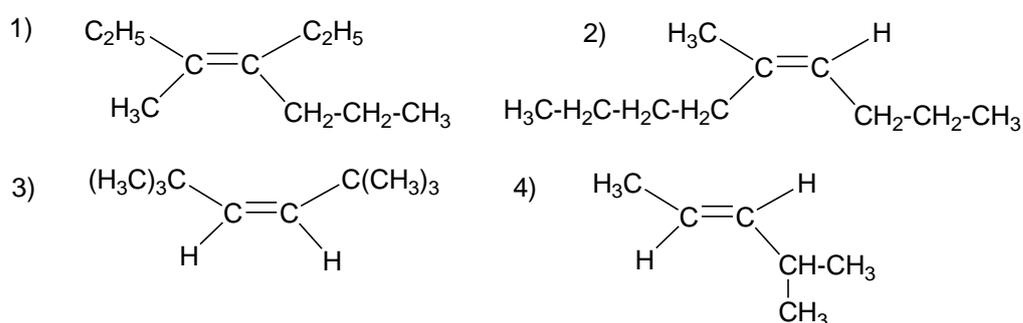
А-2. Напишите структурные формулы приведенных ниже алкенов: а) 3,4-диметил-3-гексен; б) 3,4-диметил-2-гексен; в) 2-метил-2-пентен; г) 2-пентен.

Выберите среди них алкены, существующие в виде геометрических изомеров. Изобразите их проекционные формулы и классифицируйте, используя E, Z-номенклатуру.

A-3. Напишите проекционные формулы следующих соединений:

- (E)-2-пентен;
- (Z)-3-гексен;
- (Z)-3-метил-2-пентен;
- (E)-4,4-диметил-2-пентен.

A-4. Назовите алкены и обозначьте конфигурацию двойной связи по E, Z-номенклатуре:



A-5. В каждой паре соединений укажите термодинамически более устойчивое. Аргументируйте свой ответ. Изобразите структурные формулы этих соединений, геометрические соединения представьте в виде проекционных формул.

- пентен-1 и пентен-2;
- цис*-3-гексен и *транс*-3-гексен;
- 2,3-диметил-2-бутен и 2-метил-2-пентен;
- 3,4-диметил-3-гексен и 4-октен.

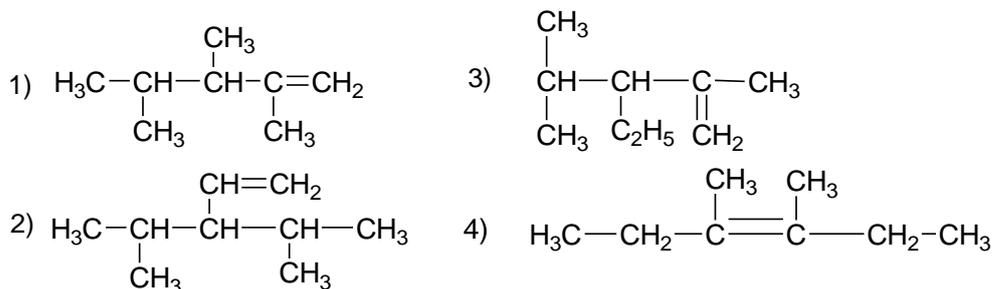
A-6. Приведите проекционные формулы всех изомерных дихлорэтен. Расположите их по убыванию результирующего дипольного момента. Определите его направление. Аргументируйте свой ответ.

A-7. Сравните дипольные моменты следующих алкенов, изобразите их проекционные формулы, аргументируйте свой ответ:

- цис*-2,3-дихлорбутен-2 и *цис*-1,2-дихлорэтен;
- транс*-1-хлор-1-пропен и *цис*-1-хлор-1-пропен;
- цис*-2-бутен и *транс*-2-бутен.

A-8. Изобразите структурные и проекционные формулы симметрично замещенных производных этилена, соответствующих составу C_8H_{16} . Расположите их по убыванию термодинамической устойчивости. Аргументируйте свой ответ. Назовите их по рациональной и систематической номенклатуре.

A-9. Назовите алкены, приведенные ниже, по номенклатуре ИЮПАК.



Среди приведенных алкенов укажите те, которые существуют в виде геометрических изомеров. Изобразите их проекционные формулы. Укажите конфигурацию двойной связи.

A-10. Изобразите структурные и проекционные формулы симметрично замещенных производных этилена, соответствующих составу C_6H_{12} . Расположите их по убыванию термодинамической устойчивости. Аргументируйте свой ответ. Назовите их по рациональной и систематической номенклатуре.

A-11. Напишите структурные формулы всех перечисленных ниже алкенов:

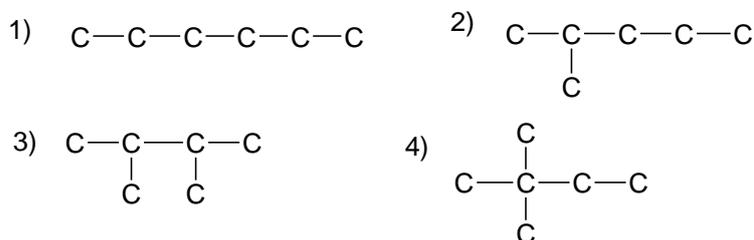
а) 3-изопропил-1-гексен; б) 2,6-диметил-3-изопропил-3-гексен; в) 2,3-диметил-2-пентен; г) 2,3,4,5-тетраметил-3-гексен.

Среди приведенных алкенов укажите те, которые существуют в виде геометрических изомеров. Изобразите их проекционные формулы. Укажите конфигурацию двойной связи.

A-12. Укажите среди изомерных алкенов, углеродные скелеты которых приведены ниже, следующие изомеры:

а) тот, который не имеет геометрических изомеров;

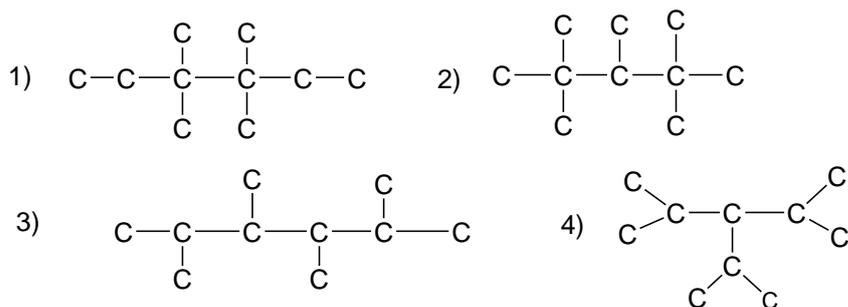
- б) имеет максимальное число изомеров положения;
 в) вообще не имеет позиционных изомеров.



Напишите структурные формулы всех соединений, назовите их по номенклатуре ИЮПАК и рациональной номенклатуре. При наличии геометрических изомеров приведите их проекционные формулы.

A-13. Выберите среди приведенных ниже углеродных скелетов те, которые соответствуют следующим требованиям:

- а) данный углеродный скелет не может присутствовать в алкене;
 б) алкен с данным углеродным скелетом не имеет позиционных изомеров;
 в) алкен с данным углеродным скелетом имеет максимально возможное число изомеров положения;



Напишите структурные формулы всех соединений, назовите их по номенклатуре ИЮПАК.

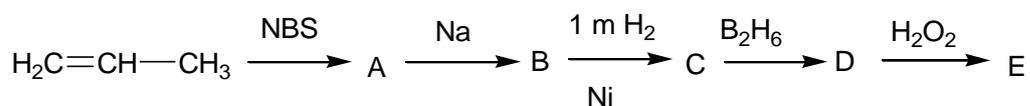
A-14. Напишите структурные формулы всех изомерных алкенов состава C_8H_{16} , имеющих в главной цепи 5 атомов углерода. Назовите их по рациональной номенклатуре и номенклатуре ИЮПАК. Выберите среди них те, которые могут существовать в

виде геометрических изомеров и представьте их проекционные формулы, указав конфигурацию двойной связи по E, Z-номенклатуре.

A-15. Напишите структурные формулы перечисленных ниже алкенов: а) *симм-ди-изо-пропилэтилен*; б) *несимм-диэтилэтилен*; в) *симм-ди-втор-бутилэтилен*; г) *тетраэтилэтилен*. Назовите все алкены по номенклатуре ИЮПАК. Укажите те алкены, которые существуют в виде геометрических изомеров. Изобразите их проекционные формулы. Укажите конфигурацию двойной связи.

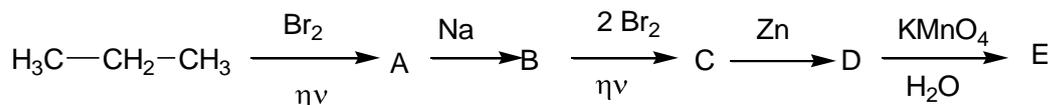
Раздел Б. Способы получения и химические превращения

Б-1. Выполните схему превращений:



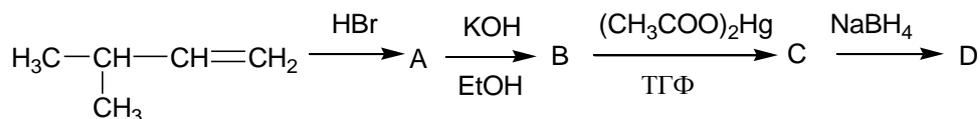
Укажите стадию, на которой реализуется замещение в аллильное положение. Приведите ее механизм.

Б-2. Выполните схему превращений:



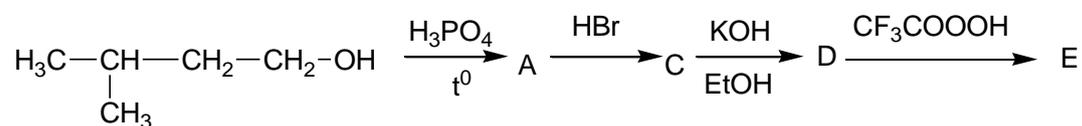
Приведите строение промежуточного продукта - предшествующего образованию соединения E.

Б-3. Выполните схему превращений:



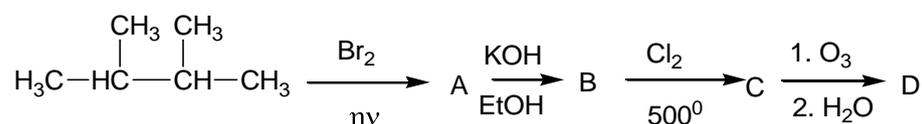
Укажите стадию, на которой осуществляется электрофильное присоединение, приведите ее механизм.

Б-4. Выполните схему превращений:



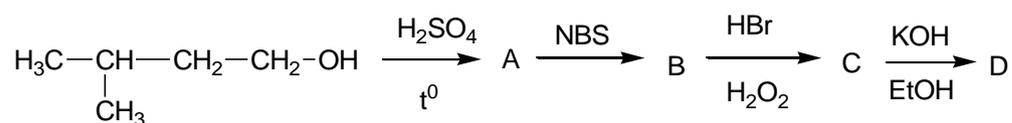
Укажите стадию, на которой осуществляется электрофильное присоединение, приведите ее механизм.

Б-5. Выполните схему превращений:



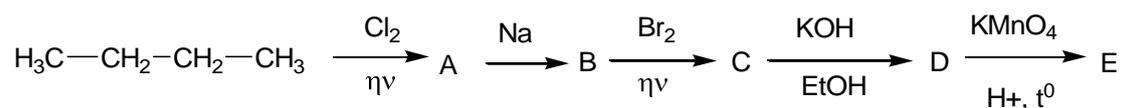
Укажите стадию, на которой реализуется замещение в аллильное положение. Приведите ее механизм.

Б-6. Выполните схему превращений:



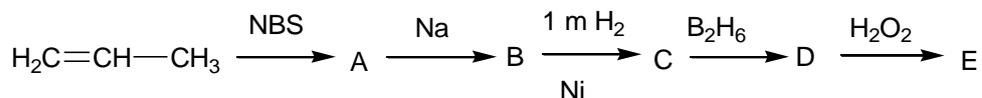
Укажите стадию, на которой осуществляется радикальное присоединение. Приведите ее механизм.

Б-7. Выполните схему превращений:



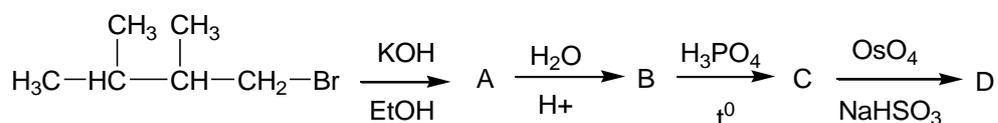
Укажите стадию, на которой реализуется реакция элиминирования. Каким правилом определяется ориентация элиминирования.

Б-8. Выполните схему превращений:



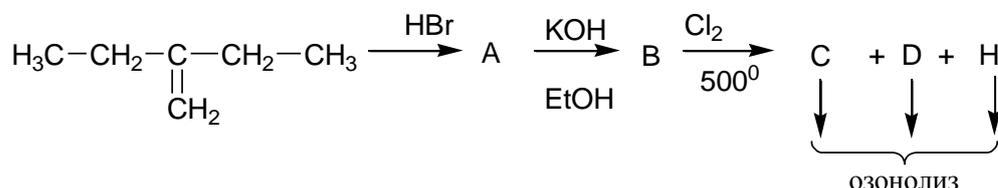
На какой стадии осуществляется окислительное гидроборирование? Объясните ориентацию присоединения в этой реакции.

Б-9. Выполните схему превращений:



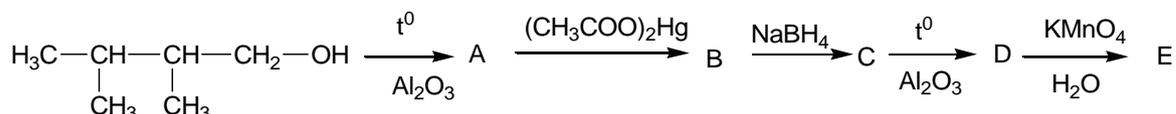
Приведите строение промежуточного продукта - предшествующего образованию соединения D.

Б-10. Выполните схему превращений:



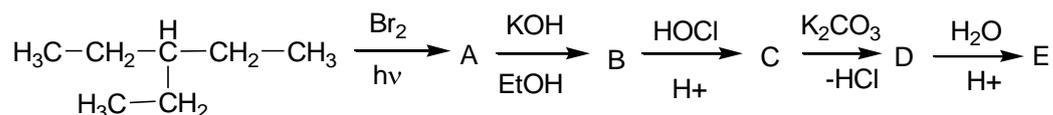
Укажите стадию, на которой происходит реакция Ad_E-типа, приведите ее механизм.

Б-11. Выполните схему превращений:



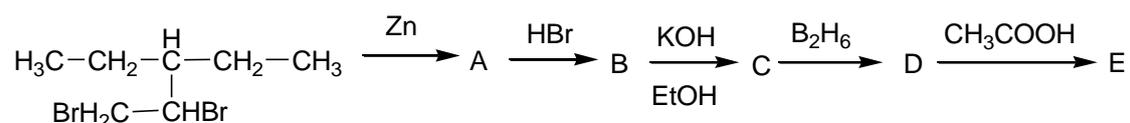
Укажите стадию, на которой происходит гидроксирование по Вагнеру. Какой промежуточный продукт образуется в ходе этой реакции?

Б-12. Выполните схему превращений:



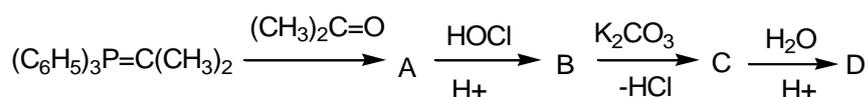
Укажите стадию, на которой происходит реакция A_E -типа, приведите ее механизм, объясните ориентацию.

Б-13. Выполните схему превращений:



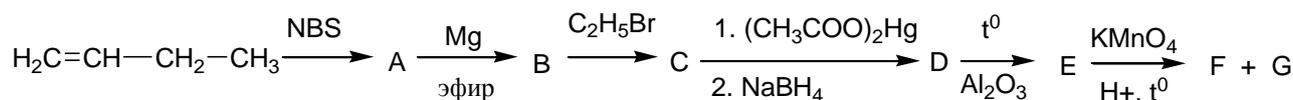
Укажите стадии, на которых происходит восстановительное гидроборирование. Объясните ориентацию реакции.

Б-14. Выполните схему превращений:



Укажите стадию, на которой происходит реакция A_E -типа, приведите ее механизм, объясните ориентацию.

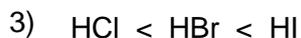
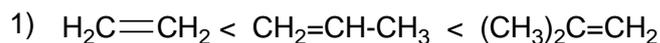
Б-15. Выполните схему превращений:



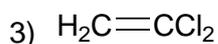
Укажите стадию, на которой реализуется замещение в аллильное положение. Приведите ее механизм.

Раздел В. Строение и реакционная способность

В-1. Объясните изменение реакционной способности в реакциях электрофильного присоединения в следующих рядах:



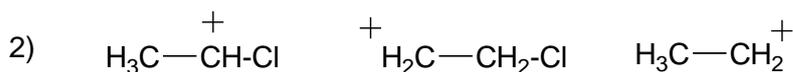
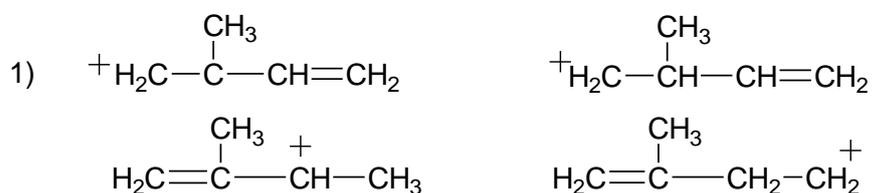
В-2. Напишите продукты, преимущественно образующиеся в результате присоединения хлористого водорода к каждому из приведенных ниже алкенов:



Аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме реакции и эффектах заместителей.

В-3. Сравните результат взаимодействия с бромом (при освещении) следующих соединений - 2,4-диметилпентена-2 и 2,4-диметилпентана. Опишите механизмы этих реакций.

В-4. В каждом ряду расположите карбокатионы в порядке возрастания их стабильности. Аргументируйте свой ответ. Приведите примеры реакций в ходе которых могут образоваться эти интермедиаты.



В-5. Объясните, почему в обычных условиях бромистый аллил реагирует с бромистым водородом с образованием 1,3-дибромпропана, а тщательно очищенный от кислорода и перекисей - с образованием 1,2-дибромпропана.

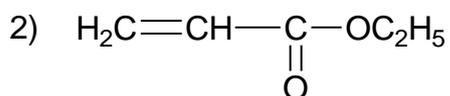
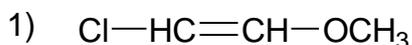
В-6. Укажите характер продуктов и напишите механизм, соответствующий реакции брома с триметилэтиленом, растворенным в метиловом спирте, содержащим хлористый водород.

В-7. Изобутилен конденсируется с этиленом в присутствии хлористого водорода, образуя 3,3-диметил-1-хлорбутан. Приведите механизм этой реакции.

В-8. Напишите механизмы полимеризации:

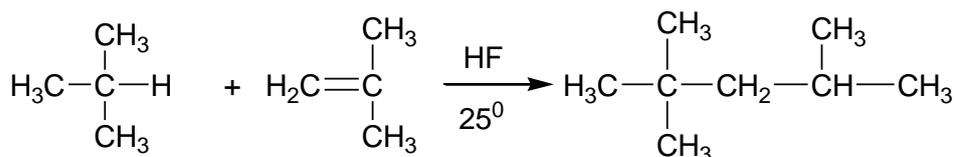
- а) катионной полимеризации пропилена в присутствии кислот;
 б) анионной полимеризации акрилонитрила в присутствии металлоорганического катализатора (бутиллития).

В-9. Напишите продукты, преимущественно образующиеся в результате присоединения хлористого водорода (а) или Br_2 в присутствии меченого LiBr^* (б) к каждому из приведенных ниже алкенов:

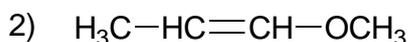
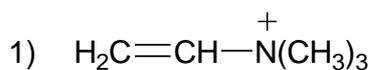


Аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме реакции и эффектах заместителей.

В-10. Установлено, что карбокатионы способны быстро отрывать гидрид-ион от третичного атома углерода алкана. На основании этого предложите механизм присоединения изобутана к изобутилену в присутствии HF .



В-11. Какие продукты образуются при присоединении HCl (а) или Cl₂ в воде (б) к следующим соединениям:

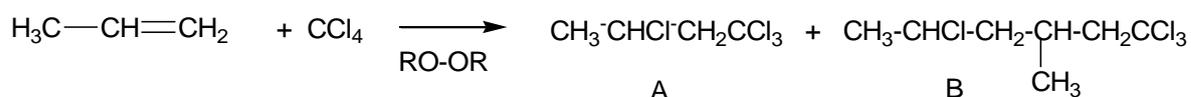


Аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме реакции и эффектах заместителей.

В-12. При обработке 3,3-диметилбутена-1 хлористым водородом образуется смесь, содержащая 3-хлор-2,2-диметилбутан и 2-хлор-2,3-диметилбутан. Предложите возможный механизм этой реакции.

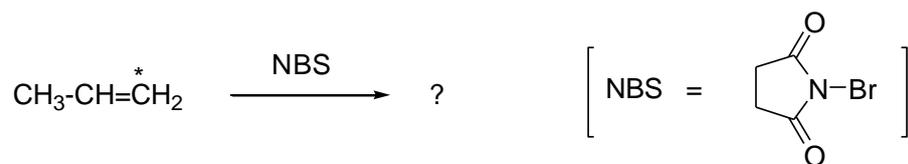
В-13. Изобутан, содержащий следы изобутилена при действии избытка дейтерированной серной кислоты D₂SO₄ быстро превращается в изобутан, содержащий 9 атомов дейтерия. Напишите ионный механизм для этой реакции. Объясните, почему из 10-ти атомов водорода дейтерообмену подвергаются только девять.

В-14. Присоединение CCl₄ в присутствии перекиси к алкенам приводит к образованию продуктов А и В.



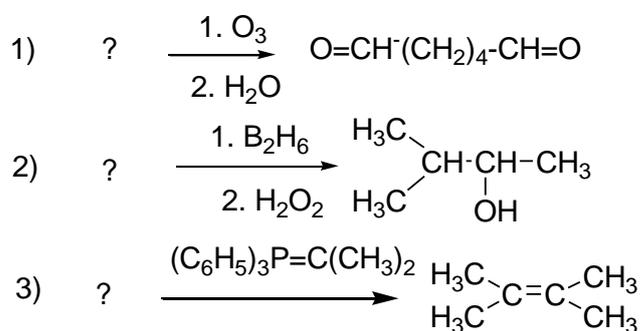
Предложите механизм, объясняющий образование этих соединений.

В-15. Пропилен, имеющий меченый атом углерода (в положении, отмеченном звездочкой, имеется атом углерода ¹³C), превратили в бромистый аллил в результате свободнорадикального бромирования N-бромсукцинимидом (NBS). Что можно сказать о положении "метки"?

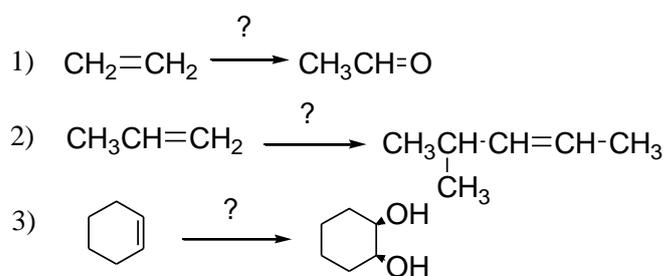


Раздел Г. Химические свойства алкенов

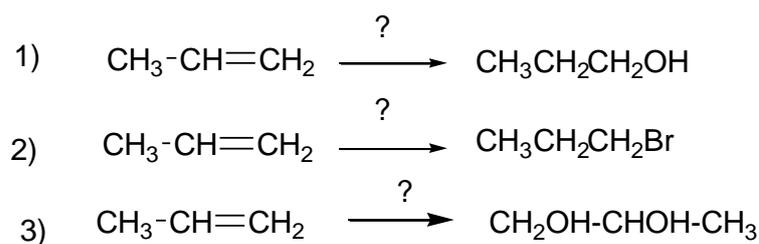
Г-1. Закончите уравнения реакций:



Г-2. Проставьте недостающие реагенты в следующих реакциях:



Г-3. Проставьте недостающие реагенты в следующих реакциях:



Г-4. Заполните пропуски в приведенных ниже схемах реакций:

- 1) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{CH}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \xrightarrow{\text{CH}_2=\text{O}} ?$
- 2) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{?}]{\text{?}} \text{Cl}-(\text{CH}_2)_4\text{-CCl}_3$
- 3) $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \xrightarrow[2. \text{H}_2\text{O}_2]{1. \text{OsO}_4} ?$

Г-5. Закончите уравнения реакций:

- 1) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{Cl}_2} ?$
- 2) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \xrightarrow[\text{CH}_3\text{OH}]{\text{Br}_2} ?$
- 3) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \xrightarrow{\text{CF}_3\text{COOOH}} ?$

Г-6. Закончите уравнения реакций:

- 1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{CH}_2=\text{O} (\text{H}_2\text{O})} ?$
- 2) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \xrightarrow{\text{NBS}} ?$
- 3) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{H}^+]{t^\circ\text{C}} ?$

Г-7. Заполните пропуски в приведенных ниже схемах реакций:

- 1) $\text{Cyclohexene} \xrightarrow[2. ?]{1. ?} \text{Cyclohexane-1,2-diol}$
- 2) $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{?}]{\text{HBr}} ?$
- 3) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3 \begin{cases} \xrightarrow{\text{?}} \text{цис-бутен-2} \\ \xrightarrow{\text{?}} \text{транс-бутен-2} \end{cases}$

Г-8. Предложите пути химического различия:

- n*-гексана и гексена-2;
- 2-гексена и 3-гексена;
- тетраметилэтилена и *симм*-диэтилэтилена.

Г-9. Приведите реагенты, необходимые для указанных превращений:

- $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{?} \text{CH}_3-\text{CHD}-\text{CH}_2\text{D}$
- $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{B}_2\text{H}_6} ? \xrightarrow{?} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
- $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{B}_2\text{H}_6} ? \xrightarrow{?} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

Г-10. Закончите уравнения реакций:

- $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{Cl}_2} ?$
- $\text{CH}_3-\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{CH}_3\text{OH}]{\text{Br}_2} ?$
- $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{h}\nu]{\text{CH}_2\text{N}_2} ?$

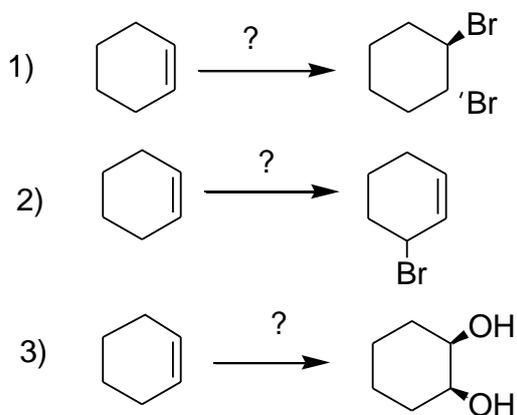
Г-11. Закончите уравнения реакций:

- $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{RO-OR}]{\text{CCl}_4} ?$
- $\text{CF}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{ICl}} ?$
- $\text{CH}_3-\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COOOH}} ?$

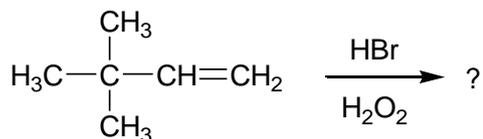
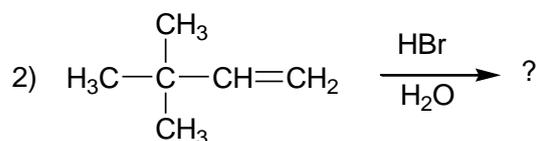
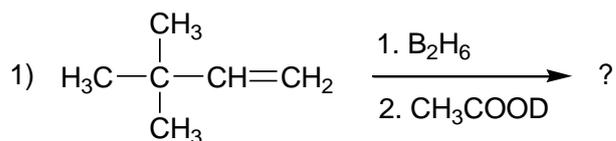
Г-12. Предложите путь химического различия:

- пентана и петена-2;
- 2-метилпентена-1 и 4-метилпентена-1;
- циклопентана и циклопентена.

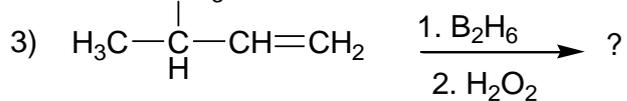
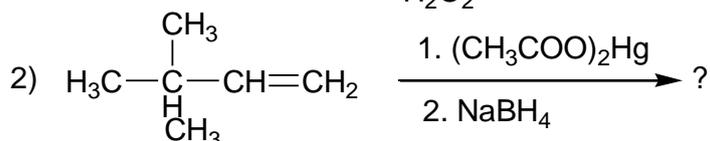
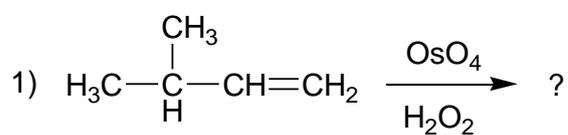
Г-13. Вставьте пропущенные реагенты, необходимые для осуществления приведенных ниже реакций:



Г-14. Закончите приведенные ниже реакции:



Г-15. Закончите приведенные ниже реакции:



Раздел Д. Целевые синтезы

(Используйте любые неорганические реагенты, все необходимые органические реагенты получите из исходного органического соединения).

Д-1. Синтезируйте из пропилена:

- а) 1-Д-пропан;
- б) 1-бром-4-метилпентан.

Д-2. Предложите путь синтеза из 1-бромбутена:

- а) 3-бромбутена-1;
- б) 2,3-дибромбутана.

Д-3. Синтезируйте из н-бутилбромида:

- а) 2,3-диметилгексен-3;
- б) уксусный альдегид.

Д-4. Предложите путь превращения н-бутанола в следующие вещества:

- а) 1-Д-бутан;
- б) 2-метоксибутан.

Д-5. Осуществите синтез:

- а) пропиленхлоргидрина из н-пропилиодида;
- б) 1,2,5,6-тетрагидроксигексана из пропилена.

Д-6. Осуществите синтез:

- а) 2,3-диметилбутана из 2-хлор-3,3-диметилбутана;
- б) 4-метилпентена-2 из пропилена.

Д-7. Предложите путь превращения пропана в следующие вещества:

- а) 3,4-дибромгексадиен-1,5;
- б) 1-хлор-2,3-диметилбутен-2.

Д-8. Осуществите синтез:

- а) 2-метилпропанола-1 из изобутана;
- б) 3,4-дигидрокси-2,2,4-триметилпентана из изобутилена.

Д-9. Предложите путь превращения пропана в следующие вещества:

- а) 1,2-дибром-3-хлорпропан;
- б) 2-D-пропан.

Д-10. Предложите путь превращения 2,3-дибром-2,3-диметилбутана в следующие соединения:

- а) 1-хлор-2,3-диметилбутан-2;
- б) 2-метокси-2,3-диметилбутан.

Д-11. Осуществите синтез:

- а) 1,2-дигидроксибутана из бутанола-1;
- б) ацетона из 3,3-диметилбутена-1.

Д-12. Предложите путь превращения изобутилена в следующие соединения:

- а) 1-бром-2,4,4-триметилпентен -2;
- б) 2,3-дигидрокси-2,4,4-триметилпентан.

Д-13. Предложите путь превращения пропилена в следующие соединения:

- а) 1,6-дидейтерогексан; б) 4-метилпентен-1.

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

- а) 4-метилпентанол-1;
- б) бутандиаль (янтарный диальдегид).

Д-15. Осуществите синтез:

- а) 1-D-3-гидроксибутана из бутена-1;
- б) 2,3-дидейтеробутана из бутена-1.

Раздел Е. Определение структуры по свойствам

Е-1. Углеводород **A** в присутствии платинового катализатора присоединяет 1 моль водорода и образует *n*-гексан. Когда углеводород **A** окисляют перманганатом калия при нагревании, он превращается в карбоновую кислоту, содержащую 3 атома углерода.

Определите структуру **A**, напишите все реакции.

Е-2. Определите структуру алкена, при димеризации которого в кислой среде образуется смесь двух изомерных алкенов C_8H_{16} . Озонолиз последних приводит к смеси карбонильных соединений, среди которых были идентифицированы формальдегид и ацетон.

Е-3. Два изомерных алкена состава C_8H_{16} с концентрированной бромистоводородной кислотой образуют один и тот же алкилгалогенид, который может быть получен фотохимическим бромированием 2,2,4-триметилпентана. Установите строение алкенов, напишите уравнения всех реакций.

Е-4. Определите структуру алкена, который путем последовательной обработки бромистоводородной кислотой в присутствии перекиси и нагревании полученного продукта с металлическим натрием может быть превращен в 2,4-диметилгексан.

Е-5. Установите строение мономера, если известно, что его димер при озонолизе превращается в смесь уксусного и изомасляного альдегидов. Напишите уравнения реакций димеризации и озонолиза димера.

Е-6. Установите структуру первичного бромистого алкила, который при нагревании со спиртовым раствором щелочи превращается в углеводород C_5H_{10} . Полученный углеводород при реакции с ацетатом ртути и последующей обработке полученного

продукта NaBH_4 образует 2-гидрокси-3-метилпентан. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.

Е-7. Определите структуру алкилхлорида, который получен путем высокотемпературного хлорирования алкена C_4H_8 , а при последовательной обработке магнием в эфире и разложении полученного реактива Гриньяра водой превращается в 2-метилпропен. Напишите уравнения всех реакций.

Е-8. Два изомерных пентиловых спирта при дегидратации превращаются в один и тот же алкен, который при озонлизе образует ацетон и уксусный альдегид. Определите структуру спиртов и алкена. Напишите уравнения всех реакций.

Е-9. Определите структуру алкена, который при каталитическом гидрировании превращается в 2,5-диметилгексан, а в результате жесткого окисления образует только изомаляную кислоту.

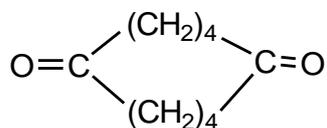
Е-10. Углеводород состава C_6H_{12} обесцвечивает бромную воду, при гидрировании дает н-гексан, а при окислении в жестких условиях - смесь двух карбоновых кислот. Укажите строение углеводорода, напишите уравнения всех реакций.

Е-11. Определите структуру алкена C_5H_{10} , который может существовать в форме 2-х геометрических изомеров, а при гидробромировании превращается в смесь вторичных алкилбромидов.

Е-12. Спирт состава $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ путем дегидратации превращается в алкен C_6H_{12} , а при окислении последнего образуется ацетон. Каково строение спирта и алкена? Напишите уравнения всех реакций.

Е-13. Определите структуру ненасыщенного углеводорода $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, который обесцвечивает бромную воду, гидрируется над платиновым катализатором, превращаясь в соединение $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ а

после озонлиза превращается в циклический дикетон симметричного строения.



Е-14. Определите структуру алкена, содержащего 6 атомов углерода, обесцвечивающего бромную воду, а в условиях жесткого окисления образующего адипиновую кислоту – $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ в качестве единственного продукта.

Е-15. При дегидратации двух изомерных спиртов **А** и **Б** состава $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$ образуется один и тот же алкен. При энергичном окислении последнего получается смесь ацетона ($\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$) и валериановой кислоты ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$). Каковы структуры **А** и **Б**? Напишите уравнения всех реакций.

АЛКИНЫ И АЛКАДИЕНЫ

Раздел А. Номенклатура и изомерия

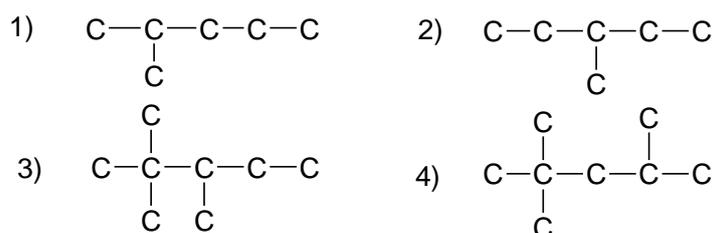
А-1. Напишите структурные формулы соединений: а) пропадиена; б) 1,2-бутадиена; в) 2-метил-1,3-бутадиена; г) 1,5-гексадиена. Классифицируйте тип диена (изолированный, сопряженный или кумулированный).

Для соединения в) напишите все структурные формулы изомера ряда алкинов. Назовите их по номенклатуре ИЮПАК.

А-2. Напишите структуры следующих углеводородов: а) дивинила; б) изопрена; в) диизопропилацетилен; г) вирилацетилен. Назовите все соединения по номенклатуре ИЮПАК. Укажите среди них сопряженные диены.

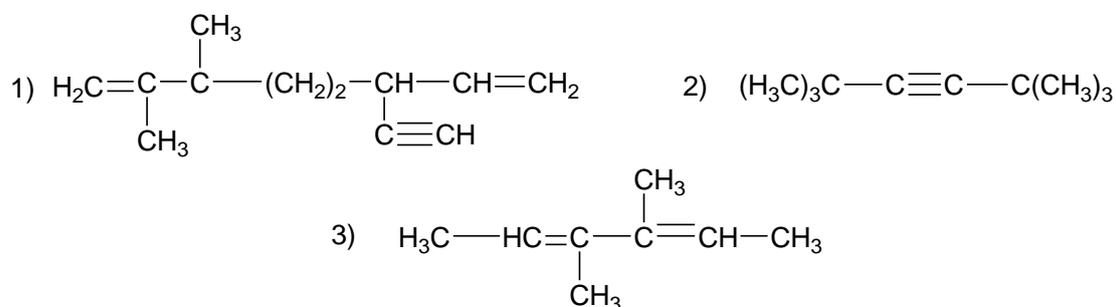
A-3. Напишите структурные формулы всех диенов и алкинов с молекулярной формулой C_4H_6 . Назовите их по систематической номенклатуре, где возможно, дайте тривиальные названия.

A-4. Сколько диенов с сопряженной системой двойных связей могут иметь следующий углеродный скелет.



Сколько алкинов может соответствовать этим же углеродным остовам? Назовите все соединения.

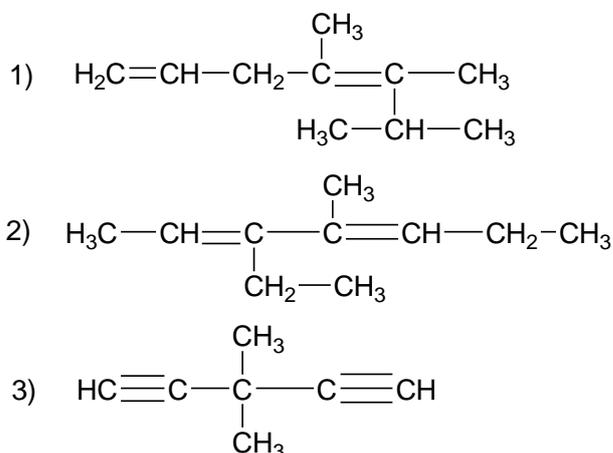
A-5. Назовите соединения, структуры которых приведены ниже:



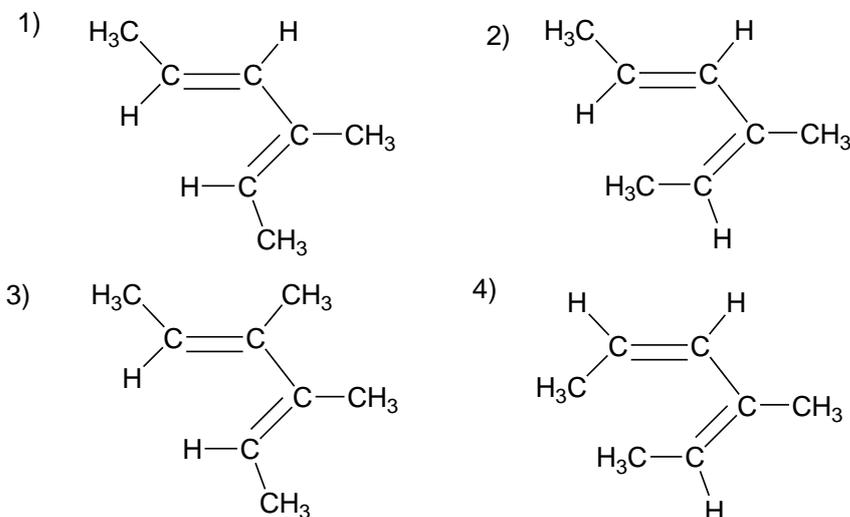
Для соединения 3) изобразите проекционные формулы всех возможных геометрических изомеров в *s-цисоидной* конформации.

A-6. Напишите структурные формулы следующих углеводородов: а) 3-метилпентадиен-1,3; б) 3,3-диметилпентин-1; в) пентадиен-1,4; г) 3,4-диметилгексадиен-2,4. Укажите диен, существующий в виде геометрических изомеров. Изобразите проекционные формулы этих изомеров в *s-трансидной* конформации.

A-7. Назовите приведенные ниже соединения. Для диенов, в случае возможной геометрической изомерии, представьте соответствующие проекционные формулы. Укажите конфигурацию двойных связей по E-, Z-номенклатуре.



A-8. Назовите приведенные ниже диены с учетом их пространственного строения:



Для соединения 4) напишите возможные структуры изомерных алкинов, имеющих в главной цепи 5 атомов углерода и назовите их.

A-9. Напишите все возможные пространственные изомеры 3,5-октадиена в s-трансoidной конформации. Назовите все изомеры

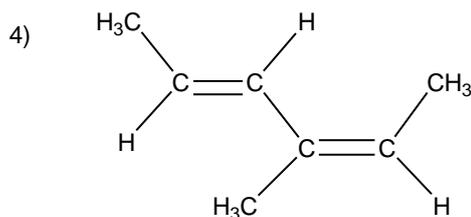
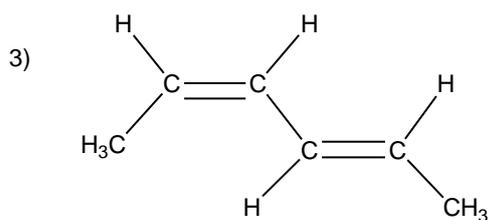
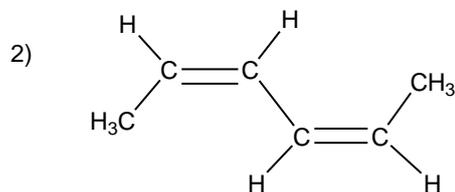
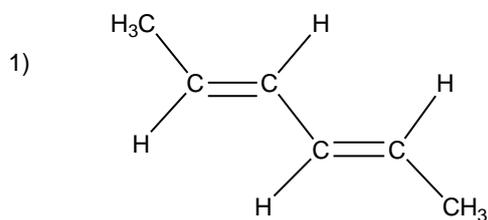
по системе E,Z- и *цис*-, *транс*. Укажите наиболее стабильный геометрический изомер, аргументируйте свой ответ.

A-10. Приведите структуры изомерных сопряженных диенов и алкинов, отвечающих молекулярной формуле C_6H_8 . Назовите все соединения по номенклатуре ИЮПАК. Среди диенов выберите те, которые могут существовать в форме геометрических изомеров. Изобразите их проекционные формулы и обозначьте пространственное строение, используя E,Z-номенклатуру.

A-11. Напишите структурные формулы следующих углеводородов: а) 2,3-диметилгептадиен-2,4; б) дивинилацетилен; в) 3,3,4-триметилпентин-1; г) *s-транс-цис,цис*-3,4-диметилгексадиен-2,4. Приведите название соединения б) по номенклатуре ИЮПАК, структуру соединения г) изобразите в виде проекционной формулы.

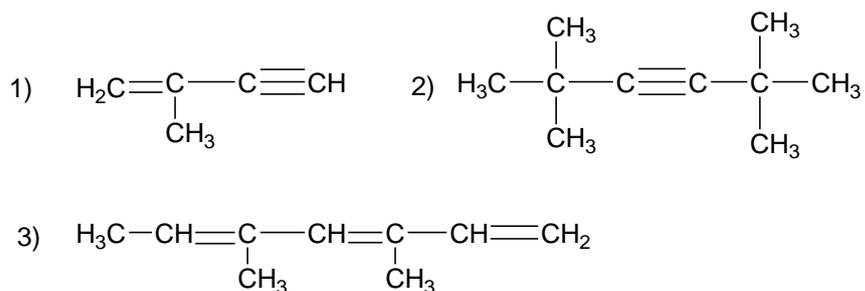
A-12. Напишите структурные формулы следующих углеводородов: а) 3,4-диэтилгептадиен-2,4; б) бутадиин-1,3; в) 3,4,5-триметилгексин-1; г) *s-цис-транс,транс*-3,4-диметилгексадиен-2,4. Структуру соединения г) изобразите в виде проекционной формулы.

A-13. Назовите приведенные ниже диены с учетом их пространственного строения:



Для соединения 3) напишите возможные структуры изомерных алкинов, имеющих в главной цепи 5 атомов углерода и назовите их.

A-14. Назовите углеводороды, структурные формулы которых приведены ниже:

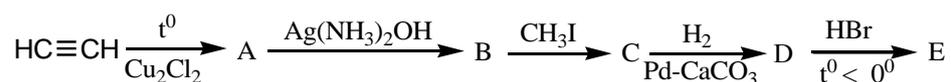


Для соединения 3) изобразите геометрические изомеры с помощью проекционных формул, укажите конфигурацию двойных связей в этих изомерах, используя E,Z-номенклатуру.

A-15. Приведите все изомерные алкины и алкадиены, соответствующие составу C_5H_8 . Назовите их по номенклатуре ИЮПАК и, если это возможно, приведите тривиальные названия, а также названия по рациональной номенклатуре. Укажите типы диенов.

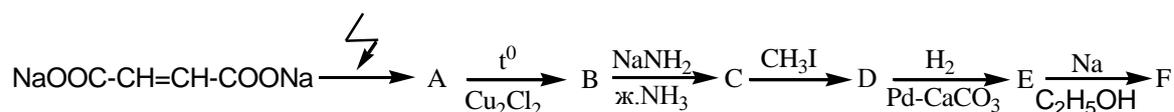
Раздел Б. Способы получения и химические превращения

Б-1. Выполните схему превращений:



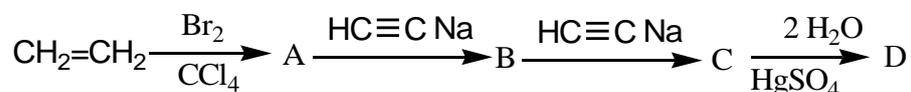
Укажите пространственную конфигурацию двойной связи соединения **D**.

Б-2. Выполните схему превращений:



Рассмотрите механизм реакции, происходящей на последней стадии.

Б-3. Укажите структуры промежуточных и конечного продуктов в приведенной ниже схеме. Приведите именное название последней реакции.

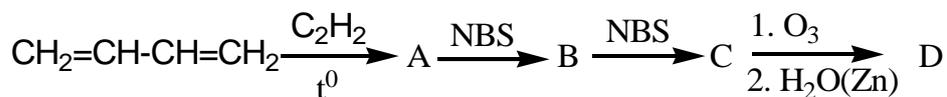


Б-4. Выполните схему превращений:



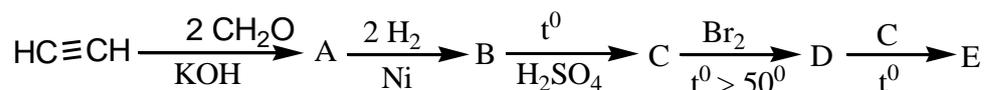
Приведите механизм реакции превращения **В** в **Д**.

Б-5. Выполните схему превращений:



Приведите именное название первой реакции.

Б-6. Выполните схему превращений:



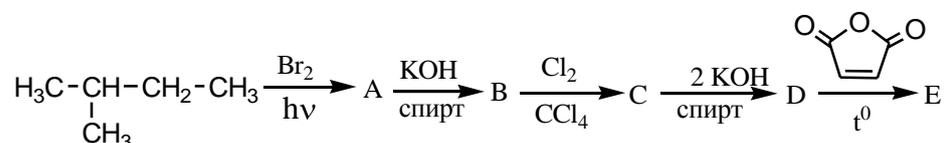
Приведите механизм стадии превращения **С** в **Д**.

Б-7. Выполните схему превращений:

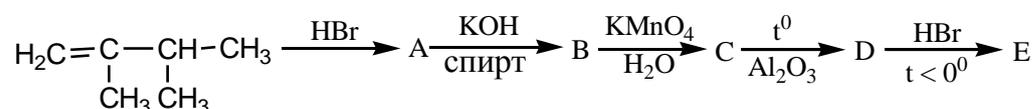


Приведите механизм стадии превращения **D** в **E**.

Б-8. Выполните схему превращений. Укажите типы всех происходящих реакций. Приведите именное название последней реакции.

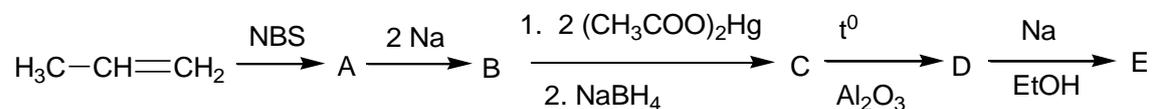


Б-9. Приведите структуры промежуточных и конечного продуктов в схеме превращений:



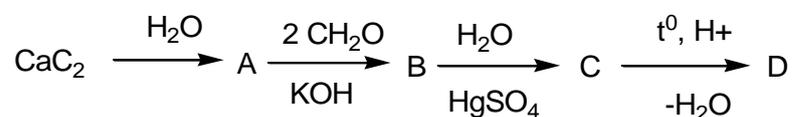
Рассмотрите механизм реакции на последней стадии.

Б-10. Приведите структуры промежуточных и конечного продуктов в схеме превращений:



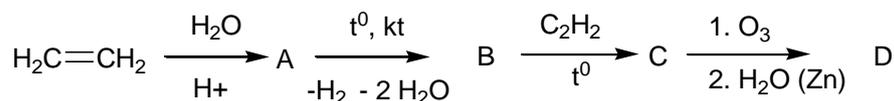
Рассмотрите механизм реакции на последней стадии.

Б-11. Приведите структуры промежуточных и конечного продуктов в схеме превращений:



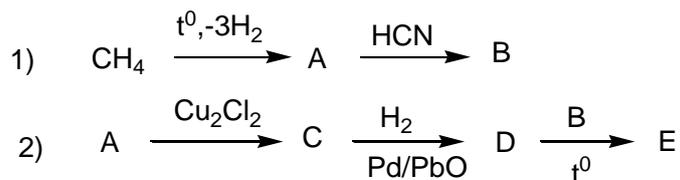
Приведите именное название реакции, происходящей на стадии превращения **A** в **B**.

Б-12. Приведите структуры промежуточных и конечного продуктов в схеме превращений:



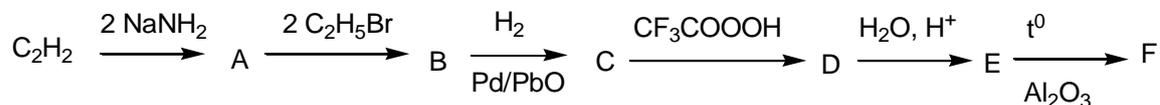
Приведите именное название реакции, происходящей на стадии превращения **A** в **B**.

Б-13. Приведите структуры промежуточных и конечного продуктов в схеме превращений:

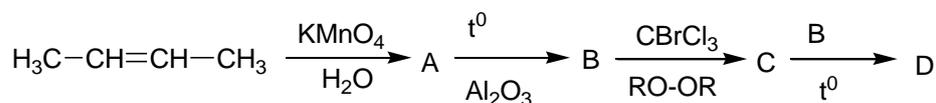


Укажите, на какой стадии происходит реакция винилирования.

Б-14. Выполните схему превращений. Укажите в схеме реакцию, подтверждающую СН-кислотность терминальных алкинов.



Б-15. Выполните схему превращений. Укажите механизм превращения соединения **B** в **C**.



Раздел В. Химические свойства

В-1. Закончите реакции:

- $$2 \text{ CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\eta\nu} ?$$
- $$\text{CH}\equiv\text{CH} \xrightarrow[\text{KOH}]{\text{н-C}_4\text{H}_9\text{OH}} ?$$
- $$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}_2(\text{т/д контроль})]{\text{HBr}} ?$$
- $$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{NBS}} ?$$

В-2. Проставьте недостающие реагенты:

- $$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{?} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$$
- $$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{?} \text{н-бутан}$$
- $$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3 \begin{cases} \xrightarrow{?} \text{цис-бутен-2} \\ \xrightarrow{?} \text{транс-бутен-2} \end{cases}$$
- $$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow{?} \text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$$

В-3. Закончите реакции:

- $$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O} \xrightarrow{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2} ?$$
- $$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{HC}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{Pd/CaCO}_3]{\text{H}_2} ?$$
- $$\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{\text{NBS}} ?$$
- $$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_3 \xrightarrow[2. \text{H}_2\text{O}]{1. \text{O}_3} ?$$

В-4. Заполните пропуски в следующих схемах:

- 1) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{HO}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{KOH}]{} ? \xrightarrow{\text{полимеризация}} \left[\begin{array}{c} \text{HC}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{OCHCH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
- 2) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} + \text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
- 3) $? \xrightarrow[\text{HgSO}_4]{\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
- 4) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]{\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}} ?$

В-5. Закончите следующие реакции:

- 1) $\text{CH}\equiv\text{CH} \xrightarrow[\text{KOH}]{(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}} ?$
- 2) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{спирт}]{\text{KOH}} ?$
- 3)  $\xrightarrow{650^\circ} ? + ?$
- 4)  $\xrightarrow[\text{H}^+, t^\circ\text{C}]{\text{KMnO}_4} ?$

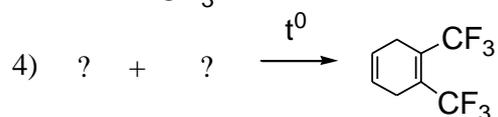
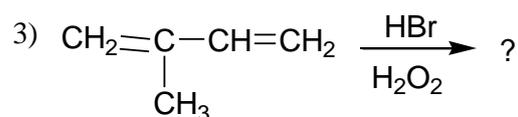
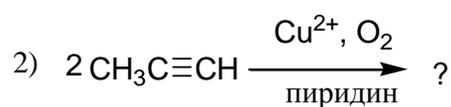
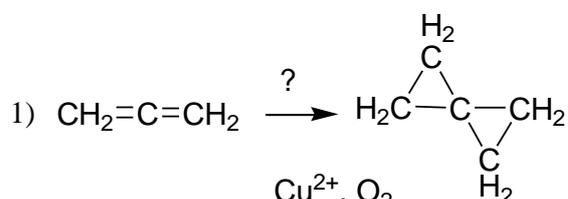
В-6. Напишите структуры продуктов, образующихся в реакциях:

- 1) $2\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \xrightarrow[400^\circ]{\text{ZnO} + \text{MgO}} ? + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$
- 2) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{HgSO}_4, \text{H}^+]{\text{H}_2\text{O}} ?$
- 3) $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[60^\circ]{\text{HBr}} ?$
- 4) $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{RO-OR}]{\text{CBrCl}_3} ?$

В-7. Предложите реагенты и условия, необходимые для того, чтобы превратить 2,3-диметилбутадиен-1,3 в следующие соединения (в одну стадию):

- а) бутандион-2,3;
- б) 2,3-диметилбутен-2;
- в) 4,5-диметилциклогексен;
- г) 2-бром-2,3-диметилбутен-3.

В-8. Заполните пропуски в следующих схемах:



В-9. Предложите реагенты и условия, необходимые для того, чтобы превратить винилацетилен в следующие соединения (в одну стадию):

- а) метилвинилкетон;
- б) бутадиен-1,3;
- в) 1,3,5-тривинилбензол;
- г) щавелевая кислота (НООС-СООН).

В-10. Закончите следующие реакции:

- 1) $\text{CH}\equiv\text{CH} \xrightarrow[\text{KOH}]{2\text{H}_2\text{C}=\text{O}} ?$
- 2) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{H}^+, t^0} ?$
- 3) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{CH}_3\text{COOH}} ?$
- 4) $2 \text{HC}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{Cu}_2\text{Cl}_2} ?$

В-11. Закончите следующие реакции:

- 1) $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{EtOH}]{\text{Na}} ?$
- 2) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow{2 \text{CH}_2=\text{O}} ?$
- 3) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow[\text{EtOH}]{\text{KOH}} ?$
- 4) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{KOH}]{\text{EtOH}, \text{CHCl}_3} ?$

В-12. Заполните пропуски в следующих схемах:

- 1) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3 \xrightarrow{?} \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
- 2) $? \xrightarrow[t^0]{\text{CCl}_3-\text{CH}=\text{O}} \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \quad \quad | \\ \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{CCl}_3 \end{array}$
- 3) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow{?} \text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$
- 4) $n(\text{H}_2\text{C}) \begin{array}{l} \diagup \text{C}\equiv\text{CH} \\ \diagdown \text{C}\equiv\text{CH} \end{array} \xrightarrow[t^0, \text{Co}(\text{комплекс})]{\text{HC}\equiv\text{CH}} ?$

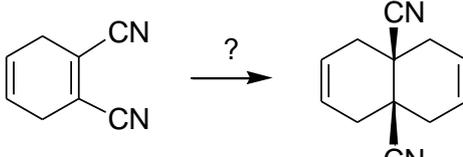
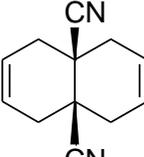
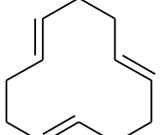
В-13. Закончите следующие реакции:

- 1) $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}, t^0]{\text{KMnO}_4} ?$
- 2) $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}_2]{\text{HBr}} ?$
- 3) $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow[2. \text{H}_2\text{O}_2]{1. \text{R}_2\text{BH}} ?$
- 4) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[t^0]{\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}} ?$

B-14. Заполните пропуски в следующих схемах:

- 1) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow[\text{RO-OR}]{\text{CBrCl}_3} ?$
- 2) $\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{Br}}{\text{C}}-\underset{\text{Br}}{\text{CH}_2} \xrightarrow{?} \text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$
- 3) $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}, t^0]{\text{KMnO}_4} ?$
- 4) $\left[\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right]_n \xrightarrow[2. \text{H}_2\text{O}]{1. \text{O}_3} ?$

B-15. Заполните пропуски в следующих схемах:

- 1) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[2. \text{H}_2\text{O}_2]{1. \text{R}_2\text{BH}} ?$
- 2) $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \xrightarrow[\text{KOH}]{\text{CHCl}_3} ?$
- 3)  $\xrightarrow{?}$ 
- 4) $? \xrightarrow{t^0}$ 

Раздел Г. Целевые синтезы

(Все необходимые органические реагенты необходимо синтезировать из исходного соединения)

Г-1. Предложите пути синтеза следующих соединений:

- а) 1,4-дибромбутана из 1-бромбутана;
- б) изопрена из ацетилена.

Г-2. Предложите пути превращения:

- а) ацетилена в цис-гексен-3;
- б) пропилена в 2,4-гексадиен.

Г-3. Предложите путь превращения:

- а) ацетилена в метилвинилкетон;
- б) этанола в циклогексен.

Г-4. Предложите путь превращения:

- а) пропина в гексен-5-ин-2;
- б) 2-метилпентин-3-ол-2.

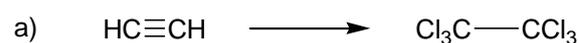
Г-5. Предложите путь превращения:

- а) ацетилена в гександиол-3,4;
- б) ацетилена в полибутадиен (СК).

Г-6. Предложите пути синтеза следующих соединений:

- а) 2,5-гександиона из ацетилена;
- б) 1,4-циклогексадиена из этилена.

Г-7. Предложите пути превращения следующих соединений:



Г-8. Предложите способ синтеза следующих соединений:

- а) 1,2,3-трихлорбутана из ацетилена;
- б) изопрена из 3-метилбутанола-1.

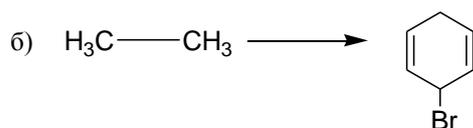
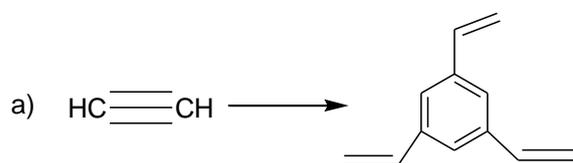
Г-9. Получите из ацетилена:

- а) 2,5-дигидроксигексен-3 (*цис*-изомер);
 б) адипиновую (гександиовую) кислоту.

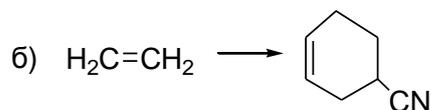
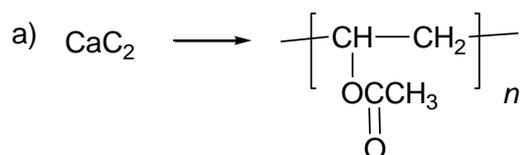
Г-10. Осуществите превращение пропина в следующие соединения:

- а) 2,3-диметилбутадиен-1,3;
 б) 2-метил-(*цис*)-пентадиен-1,3.

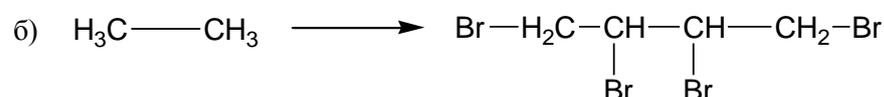
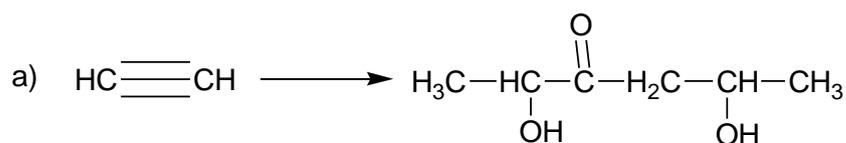
Г-11. Предложите пути превращения:



Г-12. Предложите пути превращения:



Г-13. Предложите пути превращения:



Г-14. Осуществите превращение:

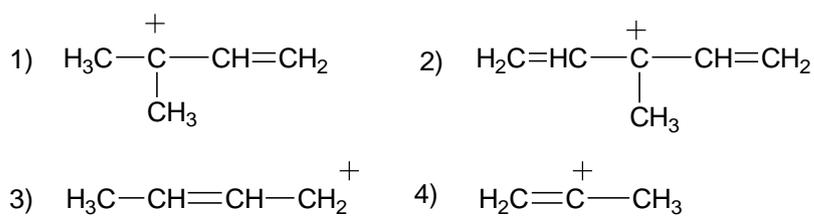
- а) ацетилена в гексатриен-1,3,5;
- б) пропилена в аллен.

Г-15. Предложите путь синтеза:

- а) гексадиена-2,4 из пропилена;
- б) 1,2,3,4-тетрабром-2-хлорбутана из ацетилена.

Раздел Д. Структура и реакционная способность

Д-1. Расположите приведенные ниже карбокатионы по возрастанию устойчивости, аргументируйте Ваш ответ.



Напишите реакции, в ходе которых данные карбокатионы могут образоваться в качестве промежуточных продуктов.

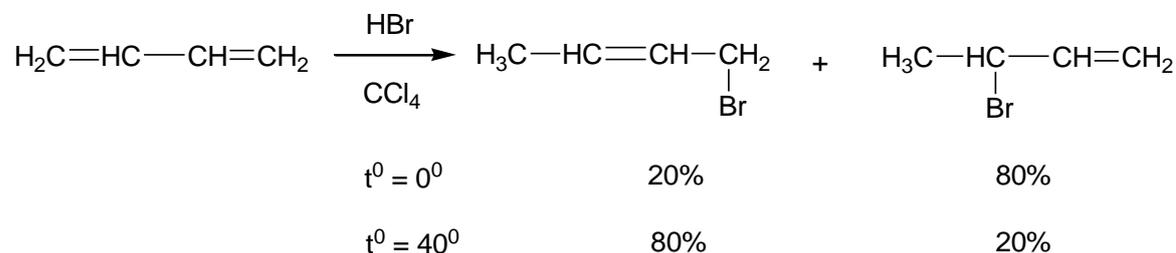
Д-2. Сравните по реакционной способности в реакции гидробромирования следующие пары соединений:

- а) пропилен и аллен;
- б) аллен и бутадиеен-1,3;
- в) пропин и пропилен;
- г) пентадиен-1,4 и пентадиен-1,3.

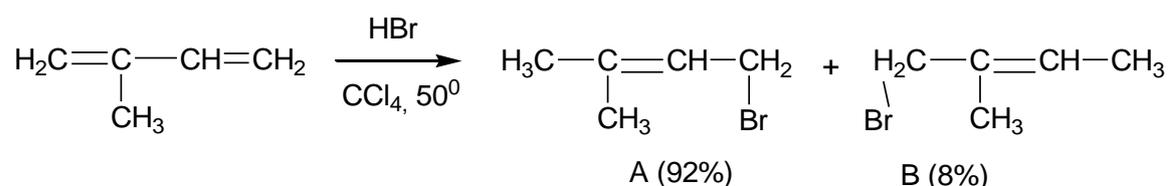
Аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме электрофильного присоединения.

Д-3. Сравните реакционную способность аллена, дивинила и диаллила в реакциях электрофильного присоединения. Какой диен является наиболее реакционноспособным и почему?

Д-4. Объясните влияние условий на соотношение изомеров в следующей реакции:



Д-5. Объясните высокий процент образования продукта **A** в следующей реакции:

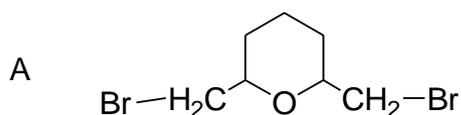


Д-6. Объясните изменение кислотных свойств в следующем ряду: ацетилен ($pK_a = 25$) > этилен ($pK_a = 36$) > этан ($pK_a > 40$).

Д-7. Расположите в порядке увеличения кислотности указанные ниже соединения: а) метилацетилен; б) серная кислота; в) пропан; г) аммиак; д) вода; е) 1-бутен. Аргументируйте свой ответ.

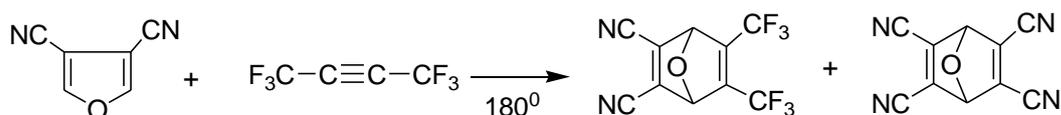
Д-8. С какими реагентами 1-бутин будет реагировать как кислота: а) NaH; б) KOH; в) KNH₂; г) CH₃COONa; д) *n*-C₄H₉Li; е) LiCl. Дайте объяснения, напишите схемы соответствующих реакций.

Д-9. При обработке гептадиена-1,6 бромной водой образовалось соединение **A**:



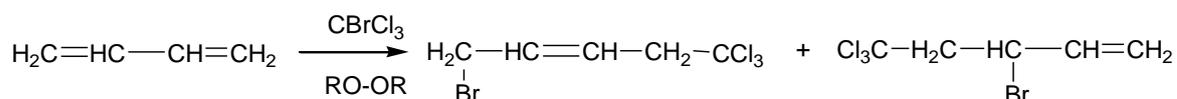
Предложите возможный механизм реакции.

Д-10. Объясните образование двух продуктов в следующей реакции:

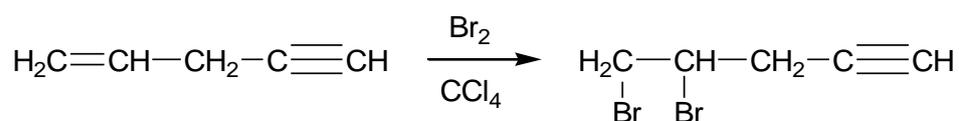


Подсказка! Реакция диенового синтеза обратима.

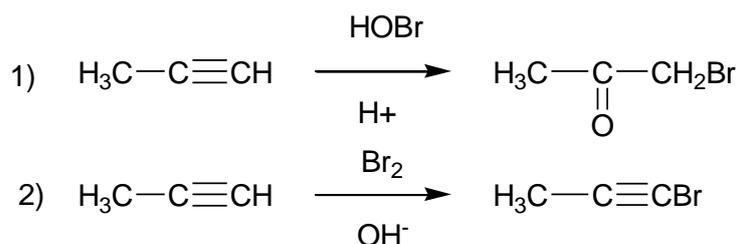
Д-11. Предложите механизм образования двух продуктов в следующей реакции:



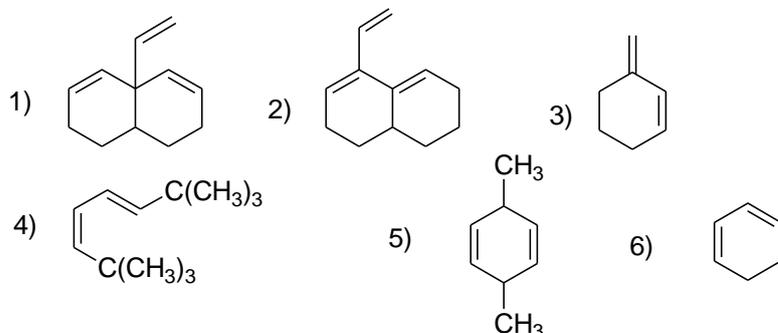
Д-12. Объясните результат реакции бромирования аллилацетилена, используя представления о механизме электрофильного присоединения:



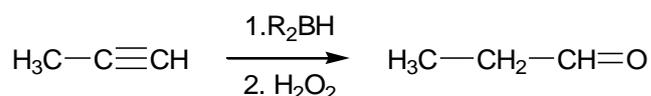
Д-13. Приведите механизмы реакций для объяснения результатов взаимодействия пропина с указанными реагентами:



Д-14. Укажите, какой из приведенных диенов может вступать в реакцию Дильса-Альдера с *цис*-дицианэтиленом, аргументируйте свой выбор. Напишите структуры аддуктов с указанием пространственного расположения заместителей.

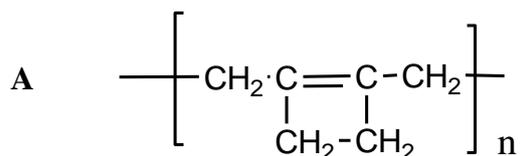


Д-15. Объясните результат окислительного гидроборирования пропина на основе представлений о механизме электрофильного присоединения.

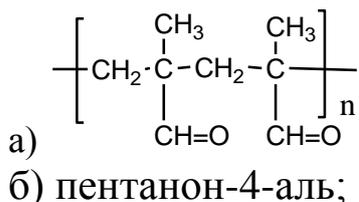


Раздел Е. Определение структуры по свойствам

Е-1. Определите структуру углеводорода C_3H_4 , который не взаимодействует с реактивом Толленса, при фотохимическом воздействии превращается в димер C_6H_8 , который полимеризуясь образует полимерное соединение **A**. Напишите результат озонолиза полимера **A**.

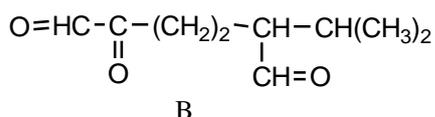


Е-2. Определите структуру полимера, образующегося из изопрена, если продуктом озонолиза полимерной цепи является:

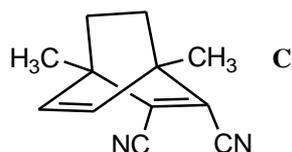


Е-3. Определите структуру углеводорода, который при взаимодействии с этиленом превращается в продукт **A** состава C_7H_{12} . Соединение **A** при озоноллизе образует единственный продукт – дикарбонильное соединение **B**: $\text{CH}_3\text{-CO-(CH}_2\text{)}_4\text{-CHO}$.

Е-4. Определите структуру двух изомерных терпенов: α - и β -фелландренов ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$): в случае озоноллиза α -изомера образуются глиоксаль (CHO-CHO) и дикетон **A** - $\text{CH}_3\text{CO(CH}_2\text{)}_2\text{CO-CH(CH}_3\text{)}_2$; в случае озоноллиза β -изомера образуются формальдегид (CH_2O) и трикарбонильное соединение **B**.



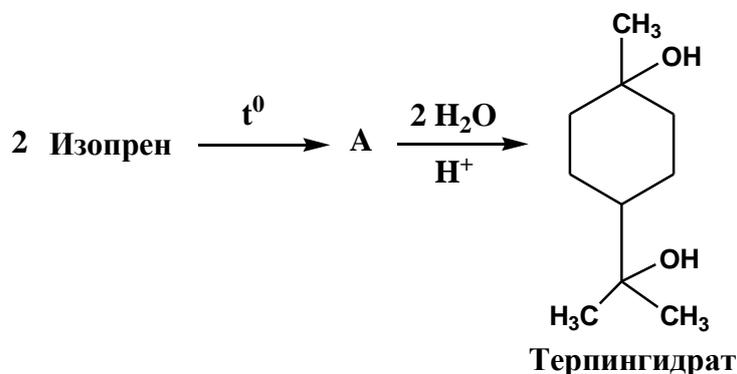
α -Фелландраль легко вступает в реакцию Дильса-Альдера, образуя с дицианацетиленом аддукт **C**.



β -Изомер в аналогичных условиях реакции Дильса-Альдера аддукта не образует. (Почему?).

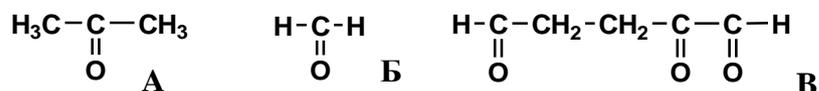
Е-5. Определите строение соединения C_5H_8 , если оно реагирует с аммиачным раствором Cu_2Cl_2 с образованием осадка, а при нагревании со спиртовым раствором щелочи изомеризуется в углеводород, одним из продуктов окисления которого является ацетон.

Е-6. *Терпингидрат* – известное средство, применяемое от кашля, может быть получен по следующей схеме:



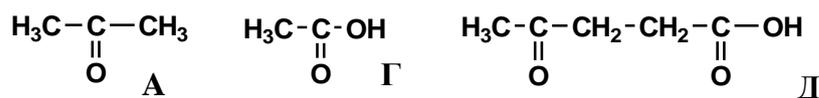
Расшифруйте структуру соединения **А** в схеме получения *терпингидрата*.

Е-7. *Мирцен* $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ – природный терпен, выделенный из эвкалиптового масла, при гидрировании поглощает три моля водорода с образованием углеводорода $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$. При озоноллизе *мирцена* образуется смесь, состоящая из соединений **А – В**.



При восстановлении *мирцена* действием металлического натрия в спирте получают *дигидромирцен* $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$, каждая молекула которого способна присоединить 2 молекулы водорода, образуя соединение $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$.

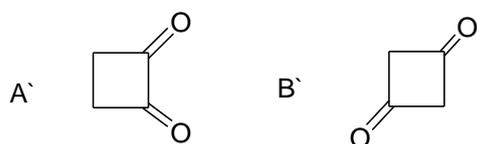
При деструктивном окислении перманганатом в кислой среде *дигидромирцен* образует смесь соединений **А, Г и Д**.



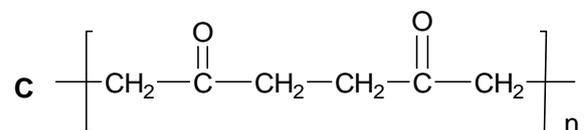
Определите структуры *мирцена* и *дигидромирцена* (Подсказка! Используйте изопреновое правило)

Е-8. Установите структуру углеводорода **A**, который реагирует с метилмагний-йодидом с выделением газа, а при взаимодействии с ацетоном в присутствии щелочи образует продукт состава $C_8H_{14}O$. Этот продукт гидратируется в присутствии солей ртути с образованием двух изомеров **B₁** и **B₂**. Изомер **B₁** легко подвергается дегидратации при нагревании в кислой среде, образуя соединения **C**. Продуктами озонлиза **C** являются ацетон и дикарбонильное соединение **D**: $(CH_3)_2CH-CO-CHO$. Изомер **B₂** дегидратируется с трудом, образуя соединение **E**, озонлиз которого приводит к образованию формальдегида и дикарбонильного соединения **F**: $(CH_3)_2CH-CH_2-CO-CHO$.

Е-9. При фотохимической димеризации углеводорода **X** состава C_3H_4 , который обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия, но не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра, образуется смесь двух изомерных димеров **A** и **B**, каждый из которых обесцвечивает бромную воду и подвергается озонлизу, превращаясь в изомерные кетоны **A'** и **B'** состава $C_4H_4O_2$.



Соединение **A** легко полимеризуется, полученный полимер обесцвечивает бромную воду, а при озонлизе превращается в полимерное поликарбонильное соединение **C**.



Определите структуры всех продуктов, напишите уравнения указанных реакций.

Е-10. При термической полимеризации бутадиена-1,3 в качестве побочного продукта образуется соединение **A** состава

C_8H_{12} , не склонное к дальнейшей полимеризации. Это вещество обесцвечивает бромную воду, образуя тетрабромид, при гидрировании превращается в соединение C_8H_{16} , дающее отрицательную пробу на ненасыщенность. В результате окисления в жестких условиях соединение **A** превращается в 3-карбоксихександиовую кислоту.

Определите структуру соединения **A** и продуктов всех его превращений.

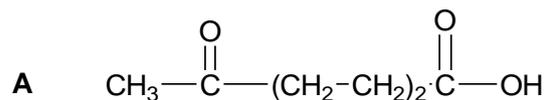
E-11. Углеводород состава C_5H_8 восстанавливается натрием в спирте с образованием соединения C_5H_{10} , при озоноллизе которого образуется смесь ацетона и уксусного альдегида. Установите структуру соединения C_5H_8 и приведите схемы указанных реакций.

E-12. Ненасыщенный углеводород состава $C_{10}H_{12}$ под действием NBS образует только один изомер $C_{10}H_{11}Br$, а в результате озоноллиза дает только один продукт - трикарбонильное соединение **A**. Определите структуру исходного углеводорода, напишите уравнения всех реакций.

E-13. Определите структуру соединения C_6H_{10} , которое при взаимодействии с метилмагниййодидом реагирует с выделением газа, а при озоноллизе превращается в карбоновую кислоту $(CH_3)_3C-COOH$.

E-14. Определите структуру углеводорода **A** состава C_9H_4 , которое при исчерпывающем гидрировании превращается в продукт C_9H_{20} , а при взаимодействии с избытком реактива Толленса образует соединение состава C_9Ag_4 .

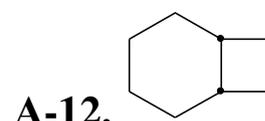
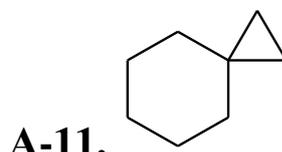
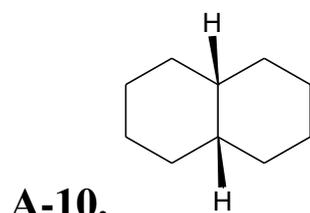
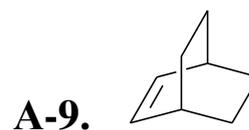
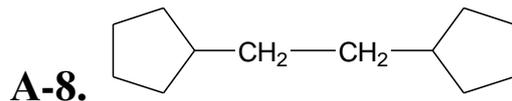
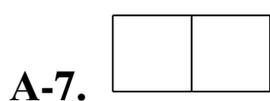
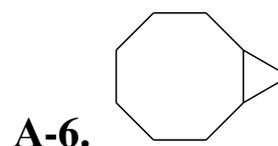
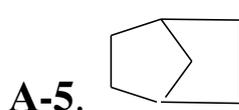
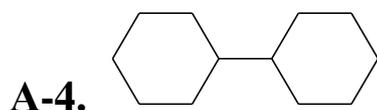
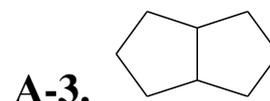
E-15. Определите строение углеводорода состава C_5H_6 , который образует осадок с реактивом Толленса, обесцвечивает бромную воду. При гидрировании над катализатором Линдлара образует углеводород состава C_5H_8 , который при нагревании с этиленом и последующем жестком окислении образующегося продукта образует кетокислоту **A** в качестве единственного продукта.



АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Раздел А. Номенклатура и способы получения

Назовите алициклическое соединение. Предложите способ его получения из нециклических соединений.

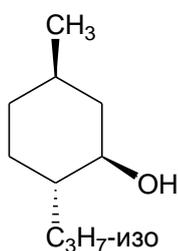


Раздел Б. Структура и стереохимия алициклических соединений

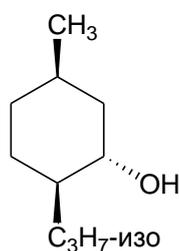
Б-1. Изобразите структуры всех возможных циклических углеводородов общей формулы C_6H_{12} . Определите среди них наиболее стабильный и наименее стабильный углеводород (ответ поясните). Укажите, какие из соединений могут быть расщеплены на оптические антиподы. Приведите формулы оптических антиподов.

Б-2. Приведите возможные кресловидные конформации цис- и транс-изомеров 1,2-, 1,3- и 1,4-диэтилциклогексанов. Дайте оценку относительной стабильности конформеров в каждом случае (ответ поясните). Укажите, какие из соединений могут быть расщеплены на оптические антиподы. Приведите формулы оптических антиподов.

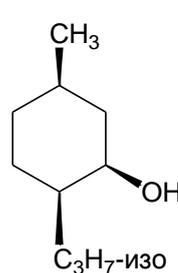
Б-3. Приведите кресловидные конформации ментола, изоментола, неоментола и неоизоментола. Сравните их стабильность. Укажите наиболее стабильный и наименее стабильный диастереомеры (примечание: конформационные энергии заместителей в замещенных циклогексанах составляют для CH_3 -группы 7,1; для изо- C_3H_7 -группы 9,0; для OH -группы 2,2 кДж/моль).



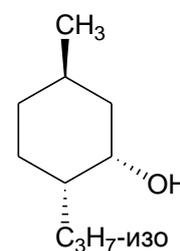
ментол



изоментол



неоизоментол



неоментол

Каждый из диастереомеров может быть расщеплен на оптические антиподы. Приведите формулы оптических антиподов для ментола и изоментола.

Б-4. Изобразите возможные кресловидные конформации цис- и транс-изомеров 1-метил-3-изопропилциклогексана. Сравните их стабильность. Укажите наиболее стабильный и наименее стабильный конформеры (ответ поясните). Сколько стереоизомеров, обладающих оптической активностью, может иметь 1-метил-3-изопропилциклогексан? Приведите формулы оптических антиподов.

Б-5. Изобразите кресловидную конформацию 1,2-дибромциклогексана. Идентична ли она своему зеркальному изображению? Почему цис-1,2-дибромциклогексан нельзя разделить на оптические антиподы? Можно ли разделить на оптические антиподы транс-1,2-дибромциклогексан, цис- и транс-1,3-дибромциклогексаны, цис- и транс-1,4-дибромциклогексаны? Приведите формулы энантиомеров и диастереомеров.

Б-6. Изобразите возможные кресловидные конформации цис- и транс-изомеров 2-трет-бутил- и 3-трет-бутилциклогексанола. Дайте оценку стабильности конформеров (ответ поясните). Укажите сколько стереоизомеров, обладающих оптической активностью, могут иметь 2-трет-бутил- и 3-трет-бутилциклогексанола. Приведите формулы энантиомеров.

Б-7. Декалол-1 (1-гидроксидекагидронафталин) существует в виде четырех диастереомеров. Изобразите их формулы, принимая во внимание то, что декалин (декагидронафталин), построен из двух циклогексановых колец, находящихся в форме кресла. Дайте оценку стабильности диастереомеров (ответ поясните). Для декалола-1 возможна не только диастереомерия, но и энантиомерия. Сколько стереоизомеров, обладающих оптической активностью, может иметь декалол-1?

Б-8. Шестиатомный циклический спирт 1,2,3,4,5,6-гексагидроксициклогексан, называемый инозитом, может существовать в виде восьми диастереомеров. Приведите их формулы, укажите наиболее стабильные стереоизомеры. Один из стереоизомеров инозита может быть расщеплен на оптические

антиподы. Определите этот диастереомер, изобразите формулы оптических антиподов.

Б-9. Для 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексана возможны восемь диастереомеров. Приведите их формулы, укажите наиболее стабильные и наименее стабильные стереоизомеры из восьми стереоизомеров (относительно стабильны только пять). Какой из стереоизомеров может быть расщеплен на оптические антиподы? Приведите формулы оптических антиподов.

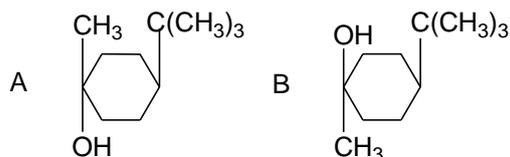
Б-10. Принимая во внимание то, что декалин (декагидронафталин), построен из двух циклогексановых колец, находящихся в форме кресла, изобразите формулы четырех возможных диастереомеров декалола-2 (2-гидроксидекагидронафталина) и дайте оценку их относительной стабильности. Для декалола-2 возможна не только диастереомерия, но и энантиомерия. Сколько стереоизомеров, обладающих оптической активностью, может иметь декалол-2?

Б-11. При изучении 1,2,4,5-тетраметилциклогексана было установлено, что при температуре 300°C в термодинамическом равновесии находятся пять диастереоизомеров (не конформеров!) в соотношении $53,2 : 35,1 : 9,3 : 0,5$. Приведите формулы диастереомеров. Укажите наиболее стабильный и наименее стабильный из них (ответ поясните). Какие из диастереомеров могут быть расщеплены на оптические антиподы? Приведите формулы оптических антиподов.

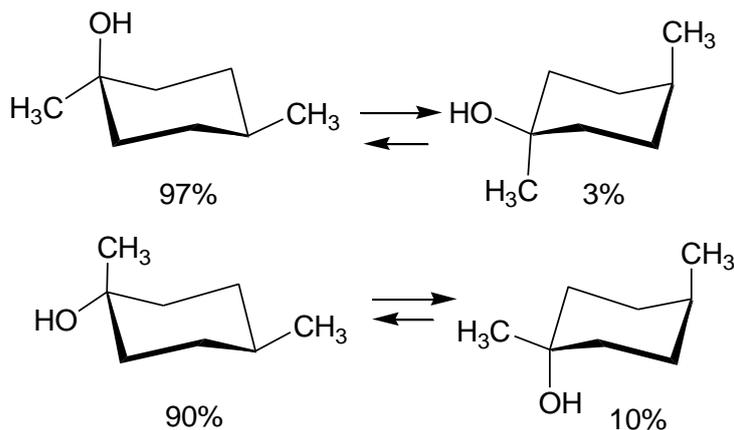
Б-12. Изобразите возможные кресловидные конформации цис- и транс-изомеров 3-метил-1-трет-бутилциклогексана и 4-метил-1-трет-бутилциклогексана. Дайте оценку относительной стабильности конформеров в каждом случае (ответ поясните). Сколько стереоизомеров, обладающих оптической активностью, могут иметь 3-метил-1-трет-бутилциклогексан и 4-метил-1-трет-бутилциклогексан? Приведите формулы энантиомеров.

Б-13. Объясните, почему для полной цис-конфигурации гексаметилциклогексана возможна только одна конформация? Изобразите ее.

Б-14. Сколько конформаций существует у соединений **A** и **B**? Изобразите их.

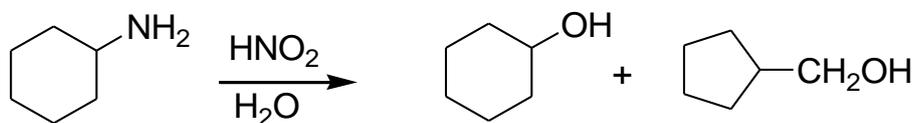


Б-15. Объясните соотношение конформационных изомеров в равновесной смеси. Какой из заместителей обладает большей конформационной энергией?



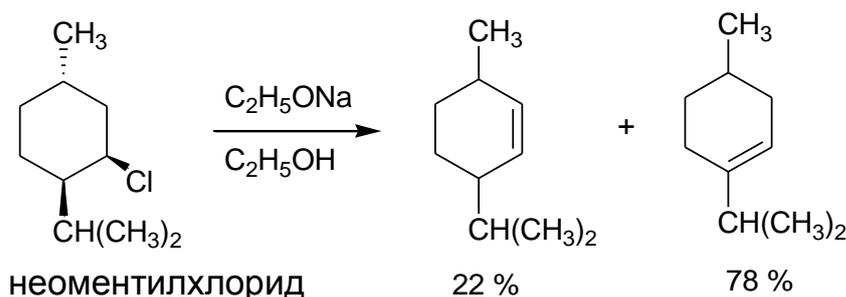
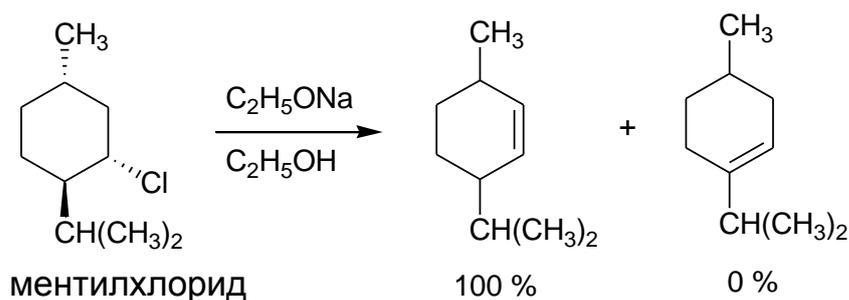
Раздел В. Механизмы реакций алициклических соединений

В-1. Циклогексиламин при обработке азотистой кислотой превращается в смесь циклогексанола и гидроксиметилциклопентана.



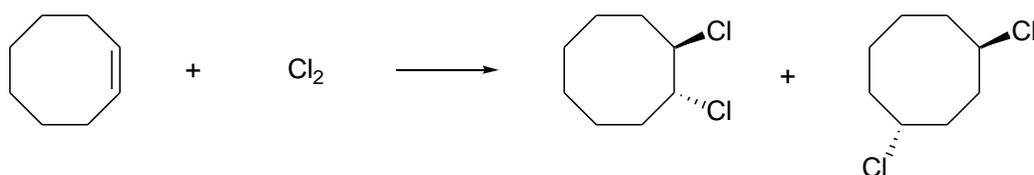
Рассмотрите механизм реакции. Ответьте, какая конформация циклогексилamina (с экваториальной или аксиальной аминогруппой) благоприятна для протекания реакции сужения цикла.

В-2. Объясните, почему приведенных ниже реакциях элиминирования выходы изомерных циклоалкенов различны:

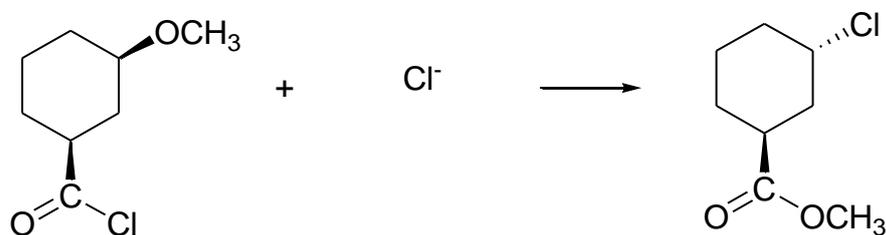


Дегидрогалогенирование ментилхлорида, приводящее к образованию только одного циклоалкена, протекает много медленнее, чем дегидрогалогенирование неоментилхлорида. Дайте объяснение этому факту.

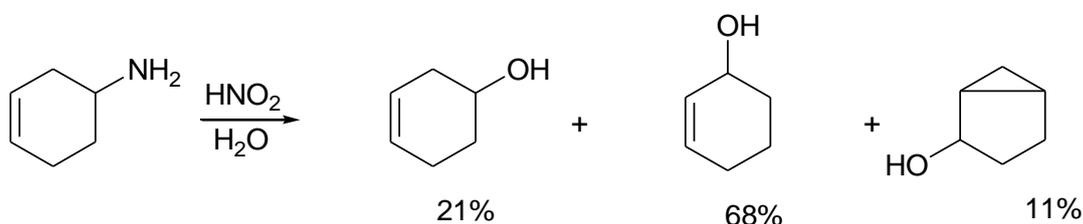
В-3. Предложите механизм, который объяснял бы структуру и стереохимию продуктов следующей реакции:



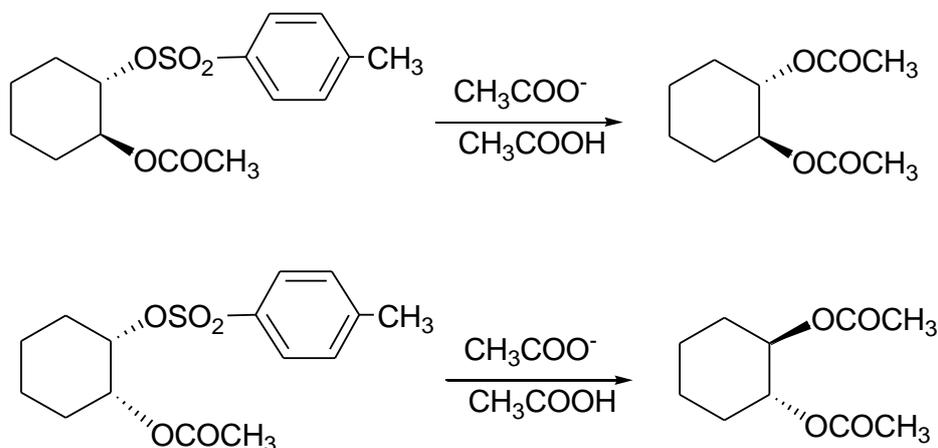
В-4. Предложите механизм, который объяснял бы структуру и стереохимию продуктов следующей реакции:



В-5. Предложите механизм, который объяснял бы структуру продуктов следующей реакции:



В-6. При изучении сольволиза (в уксусной кислоте при 100°C) цис- и транс-изомеров 2-ацетоксициклогексил-п-толуолсульфоната установлено, что транс-изомер в 670 раз реагирует быстрее, чем цис-изомер, при этом в случае транс-изомера реакция сольволиза идет с сохранением конфигурации, а в случае цис-изомера - с обращением конфигурации. Установлено также, что при сольволизе оптически активного транс-ацетоксициклогексил-п-толуолсульфоната получается рацемический транс-диацетат.

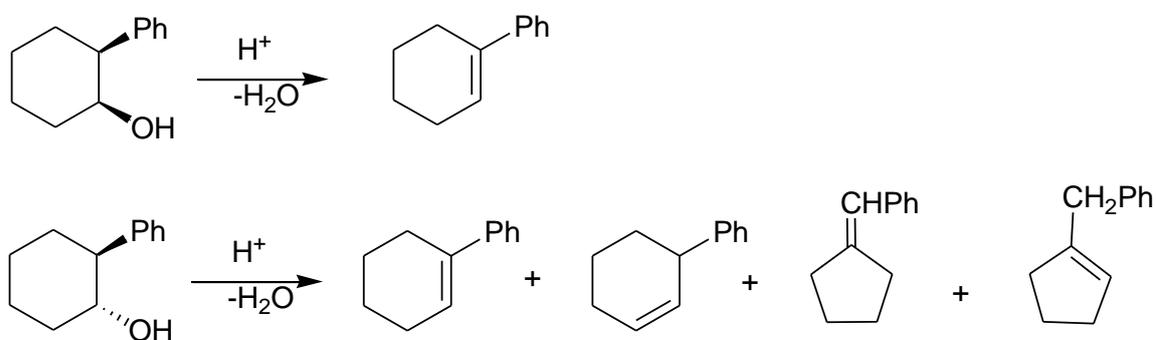


Предложите механизм реакций сольволиза и дайте объяснение указанным выше фактам.

В-7. Основываясь на представлениях о механизме реакций присоединения, определите структуру продуктов следующих реакций:

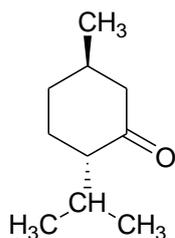
- присоединение брома к 1,2-диметилциклогексену;
- действие на 1,2-диметилциклогексен щелочного раствора перманганата калия;
- эпоксидование 1,2-диметилциклогексена надбензойной кислотой с последующим размыканием эпоксидного цикла подкисленной водой.

В-8. Дегидратация цис-2-фенилциклогексанола под действием кислоты протекает сравнительно легко и приводит к 1-фенилциклогексанолу как основному продукту реакции (выход около 90%). Транс-изомер при дегидратации образует 1-фенилциклогексен (21 %), 3-фенилциклогексен (9%) и около 50% смеси 1-бензилиденциклопентана и 1-бензилциклопентена.



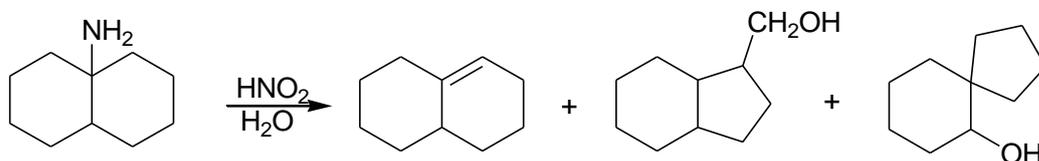
Объясните различия в поведении цис- и транс-2-фенилциклогексанолов. Предложите пути образования указанных выше продуктов реакции.

В-9. В циклическом кетоне (-)-ментоне алкильные группы расположены в транс-положении относительно плоскости кольца.

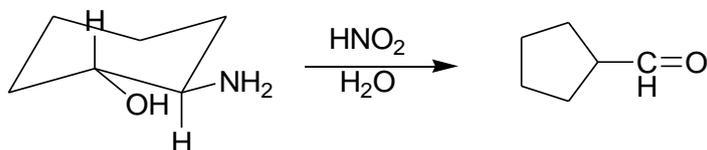


Восстановление кетогруппы (-)-ментона приводит к получению двух циклических спиртов: (-)-ментола и (+)-неоментола. Реакции этих двух спиртов существенно различаются: (+)-неоментол под действием муравьиной кислоты дегидратируется в ментен, тогда как (-)-ментол при обработке муравьиной кислотой образует формиат. Уточните структуру (-)-ментола и (+)-неоментола. Объясните, почему при действии муравьиной кислоты они ведут себя различным образом. Каким должно быть строение ментена, образующегося при дегидратации (+)-неоментола?

В-10. Приведите механизм реакции, который объяснял бы структуру продуктов, образующихся при действии азотистой кислоты на аминодекалин:



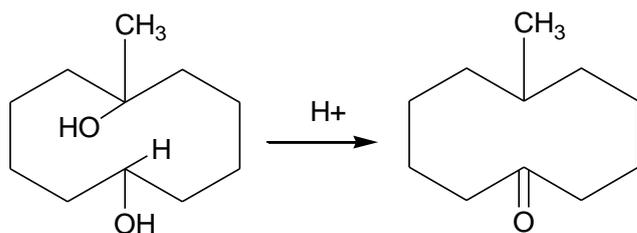
В-11. Предложите механизм для приведенного ниже превращения транс-2-аминоциклогексанола:



Таким же или иным будет поведение цис-изомера в реакции с азотистой кислотой?

В-12. Предложите механизмы, которые объясняли бы структуру и стереохимию продуктов следующих реакций:

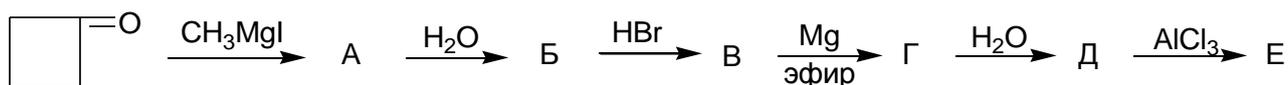
73



Раздел Г. Способы получения и химические свойства

Укажите структуру промежуточных продуктов и конечного продукта в приведенной ниже схеме реакций:

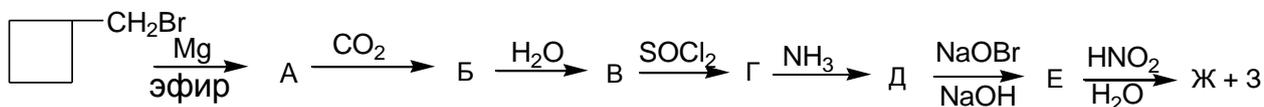
Г-1.



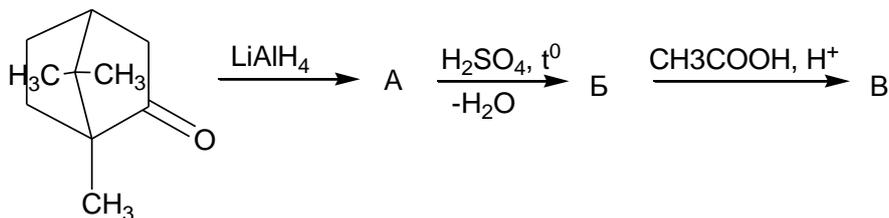
Г-2.

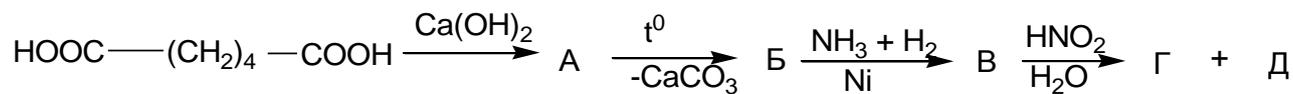
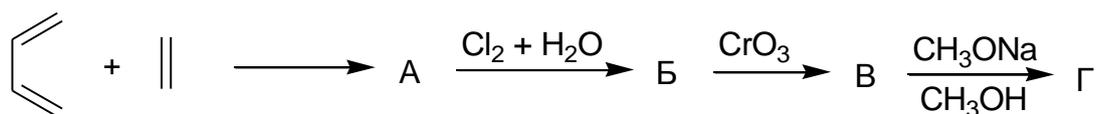
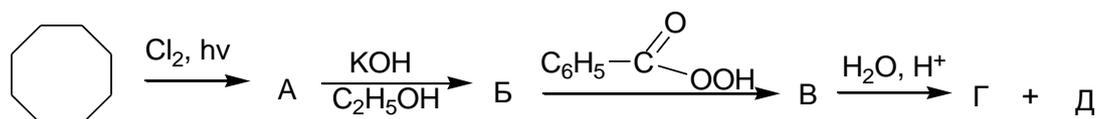
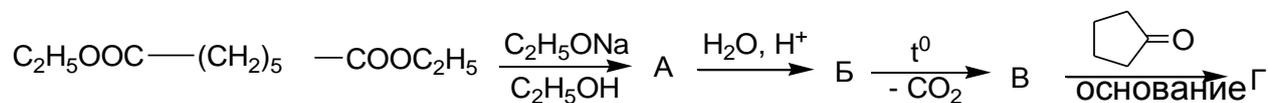
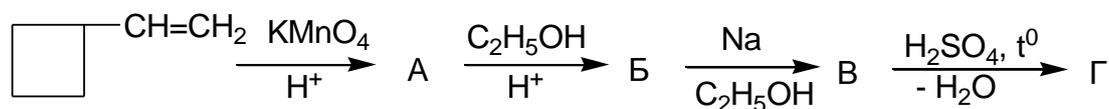
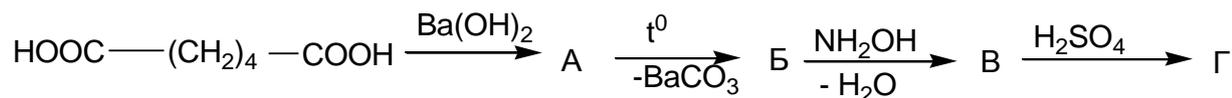


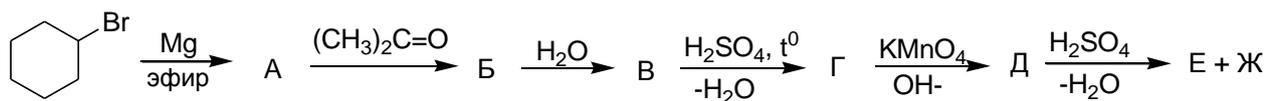
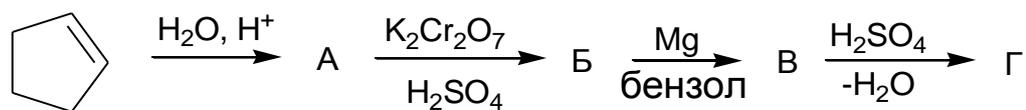
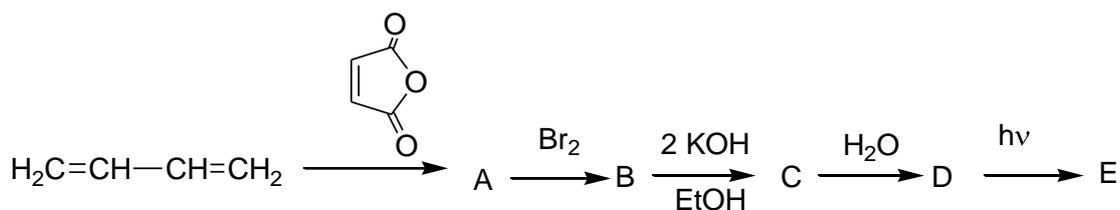
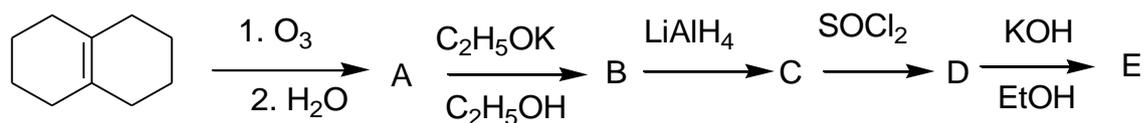
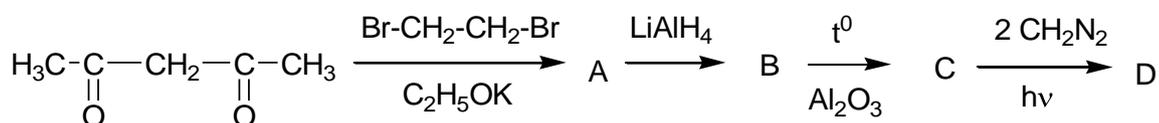
Г-3.



Г-4.

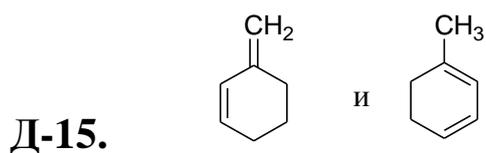


Г-5.**Г-6.****Г-7.****Г-8.****Г-9.****Г-10.****Г-11.**

**Г-12.****Г-13.****Г-14.****Г-15.****Раздел Д. Качественные реакции**

Опишите простейшие химические пробы, которые позволяют различить следующую пару соединений:

- Д-1. Циклопропан и пропан.
- Д-2. Циклопропан и пропен.
- Д-3. 1,2-Диметилциклопропан и циклопентан.
- Д-4. Циклопентан и 1-пентен.
- Д-5. Циклобутан и 1-бутен.
- Д-6. Циклопентан и циклопентен.
- Д-7. Циклогексан и циклогексен.
- Д-8. Циклопентен и циклопентадиен.
- Д-9. Циклогексанол и циклогексанон.
- Д-10. Циклогексан и н-гексан.
- Д-11. Циклогексен и 1,3-циклогексадиен.
- Д-12. 1,3-Циклогексадиен и 1,4-циклогексадиен.
- Д-13. Циклопентадиен и циклопентен.
- Д-14. Циклобутан и циклопропан.



Раздел Е. Определение структуры по свойствам

Е-1. Установите строение углеводорода C_5H_{10} , если известно, что при каталитическом гидрировании он поглощает 1 моль водорода, способен присоединять бром и может быть расщеплен на оптические антиподы.

Е-2. Углеводород C_8H_{12} может быть расщеплен на оптические антиподы. Он способен присоединять 2 моля водорода или 2 моля брома, может присоединять малеиновый ангидрид. При нагревании над палладием углеводород C_8H_{12} диспропорционирует на углеводороды C_8H_{10} и C_8H_{16} , которые не способны существовать в оптически активной форме. Установите строение углеводорода C_8H_{12} .

Е-3. Установите строение углеводорода $C_{10}H_{16}$, который при каталитическом гидрировании поглощает только 1 моль водорода, превращаясь при этом в декалин, а при озонолизе дает циклический дикетон.

Е-4. Формуле C_8H_{14} отвечают два циклоалкена. Оба они при каталитическом гидрировании дают циклооктан, а при озонолизе-диальдегид $O=CH-(CH_2)_6-CH=O$. Известно также, что один из циклоалкенов может существовать в виде пары оптических антиподов. Приведите формулы циклоалкенов.

Е-5. Установите строение углеводорода C_5H_8 , если известно, что он может существовать в виде пары оптических антиподов, легко присоединяет 1 моль водорода, обесцвечивает раствор брома в CCl_4 , при озонолизе дает алифатический диальдегид.

Е-6. 2,5-Диметилциклопентан-1,1-дикарбоновая кислота может существовать в виде двух оптически неактивных веществ (**А** и **Б**), различающимся по температурам плавления. При нагревании вещество **А** дает две 2,5-диметилциклопентандикарбоновые кислоты (**В** и **Г**), тогда как вещество **Б** - только одну кислоту (**Д**). Приведите структуры веществ **А**, **Б**, **В**, **Г**, **Д**.

Е-7. Углеводород C_7H_{10} при каталитическом гидрировании поглощает 2 моля водорода, присоединяет малеиновый ангидрид, вступает в кротоновую конденсацию с альдегидами и кетонами. При озоноллизе он образует смесь карбонильных соединений, одним из которых является 2,4-пентандион. Какое строение имеет углеводород C_7H_{10} ?

Е-8. Углеводород C_6H_{10} , обладающий оптической активностью, при каталитическом гидрировании поглощает 1 моль водорода, переходя в углеводород C_6H_{12} , который не способен существовать в оптически активной форме. Углеводород C_6H_{12} можно получить также нагреванием этилциклобутана с безводным хлоридом алюминия. Какое строение можно приписать углеводороду C_6H_{10} ?

Е-9. Какое строение может иметь циклическое соединение $C_6H_8O_4$, обладающее следующими свойствами: соединение не способно существовать в оптически активной форме; с гидрокарбонатом натрия оно дает соль $C_6H_6O_4Na_2$, а при нагревании легко превращается в соединение $C_6H_6O_3$. Можно ли для соединения $C_6H_8O_4$ привести несколько структур, отвечающих указанным условиям?

Е-10. Оптически активное циклическое соединение $C_6H_8O_4$ при взаимодействии с гидрокарбонатом натрия дает соль $C_6H_6O_4Na_2$, при каталитическом гидрировании присоединяет 1 моль водорода, а также способно присоединять бром и бромоводород. При окислении перманганатом калия в кислой среде оно превращается в соединение $C_6H_6O_6$, которое не может существовать в оптически активной форме. Определить строение соединения $C_6H_8O_4$.

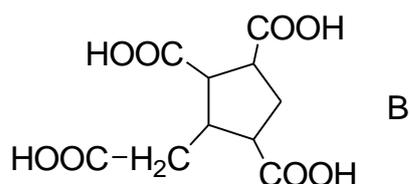
Е-11. 2,6-Дибромциклогексан-1,1-дикарбоновая кислота может быть получена в виде двух стереоизомеров, отличающихся по температурам плавления (**А** и **Б**). При нагревании вещество **А** дает две 2,6-дибромциклогександикарбоновые кислоты (**В** и **Г**),

тогда как вещество **Б**- только одну кислоту (**Д**). Приведите структуры веществ **А**, **Б**, **В**, **Г**, **Д**.

Е-12. Определите конфигурацию и конформацию 1,2-циклогександиола на основании следующих данных: в ИК-спектре наблюдается широкая интенсивная полоса около 3450 см^{-1} , причем положение и интенсивность полосы не изменяются при переходе от концентрированного раствора к разбавленному; соединение может быть расщеплено на два оптических антипода.

Е-13. Определите структуру углеводорода **А** (C_4H_6), который не обесцвечивает раствор перманганата калия, но медленно реагирует с бромной водой образуя оптически неактивный дибромид. При гидрировании над Ni соединение **А** образует углеводород **Б** (C_4H_8), который не реагирует с бромной водой, а при гидрировании при высокой температуре превращается в *n*-бутан.

Е-14. Определите структуру соединения **А** (C_5H_6), которое обесцвечивает раствор перманганата калия, а при нагревании превращается в углеводород **Б** ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}$). Соединение **Б**, окисляясь в жестких условиях, образует тетракарбоновую кислоту **В**.



Е-15. Определите структуру углеводорода **А** (C_6H_{10}), который обесцвечивает бромную воду, образуя тетрабромпроизводное. При фотохимическом облучении соединение **А** превращается в изомер **Б**, при окислении которого образуется дикарбоновая кислота **С**.

