

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
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 2. Функциональные производные алифатических углеводов (галогенопроизводные, спирты, простые эфиры, азотсодержащие производные)

Учебное пособие

Кемерово 2007

ББК
УДК 547.1

Печатается по решению редакционно-издательского и методического советов ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»

Рецензенты:

Денисов, В.Я.

Сборник индивидуальных заданий по органической химии. Часть 2. Функциональные производные алифатических углеводородов (галогенопроизводные, спирты, простые эфиры, азотсодержащие производные): метод. указания / В.Я. Денисов, Д.Л. Мурышкин, Т.Б. Ткаченко, Т.В. Чуйкова; Кемеровский госуниверситет - Кемерово: Кузбассвузиздат, 2007. – С. 82.

ISBN

Сборник содержит вопросы и задачи к разделу курса органической химии «Функциональные производные алифатических углеводородов», в который входит три темы: галогенопроизводные, спирты и простые эфиры, азотсодержащие производные. Задачи каждого задания включают в себя вопросы, являющиеся ключевыми при изучении каждого класса органических соединений: строение, свойства, механизмы реакций, целевой синтез.

ISBN

© В.Я. Денисов, Д.Л. Мурышкин
Т.Б. Ткаченко, Т.В. Чуйкова, 2007
© ГОУ ВПО «Кемеровский госуниверситет», 2007

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ	3
ПРЕДИСЛОВИЕ	4
ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ.....	5
Раздел А. Изомерия и стереоизомерия	5
Раздел Б. Строение и реакционная способность.....	10
Раздел В. Способы получения и химические свойства.....	13
Раздел Г. Механизмы реакций	21
Раздел Д. Влияние природы нуклеофила и растворителя на результат и соотношение реакций S_N и E	25
Раздел Е. Целевые синтезы	27
(все требующиеся органические реагенты получите из исходного вещества)	27
Раздел Ж. Определение структуры по свойствам.....	30
СПИРТЫ И ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ	35
Раздел А. Номенклатура и изомерия.....	35
Раздел Б. Строение и реакционная способность.....	39
Раздел В. Способы получения и химические свойства.....	42
Раздел Г. Механизмы реакций	50
Раздел Д. Стереохимические аспекты реакций.....	54
спиртов и простых эфиров	54
Раздел Е. Целевые синтезы	57
Раздел Ж. Определение структуры по свойствам.....	60
АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ	64
Раздел А. Изомерия и номенклатура.....	64
Раздел Б. Строение и реакционная способность.....	66
Раздел В. Химические свойства и способы получения.....	70
Раздел Г. Механизмы реакций	73
Раздел Д. Целевые синтезы	76
Раздел Е. Определение структуры по свойствам.....	79

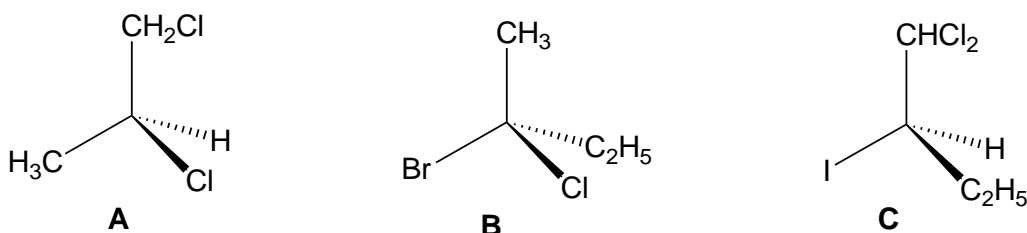
ПРЕДИСЛОВИЕ

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Раздел А. Изомерия и стереоизомерия

А-1. Напишите структурные формулы всех монобромпентанов, имеющих в главной цепи 4 атома углерода. Назовите их по номенклатуре IUPAC. Выберите из них структуры с асимметрическими атомами углерода, изобразите их с помощью проекционных формул Фишера. Укажите абсолютную конфигурацию асимметрических центров.

А-2. Назовите приведенные ниже соединения по номенклатуре IUPAC с указанием абсолютной конфигурации. Изобразите их с помощью проекций Фишера.



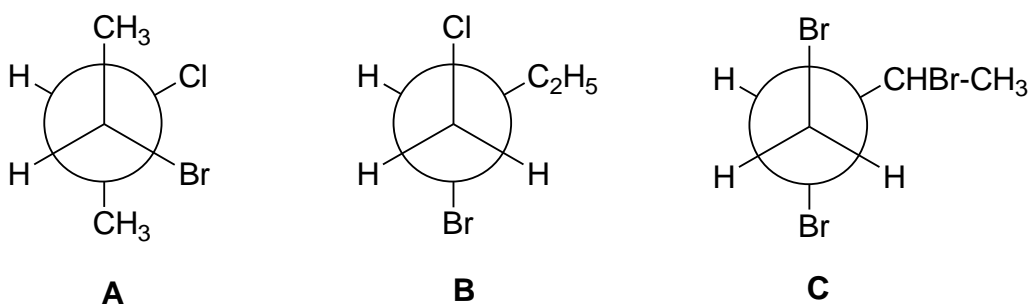
А-3. Напишите структурные формулы всех изомерных дихлоридов изопентана, назовите их по номенклатуре IUPAC, укажите *вицинальные* и *геминальные* дихлориды. Выберите изомер, содержащий максимальное число асимметрических атомов углерода, изобразите с помощью проекционной формулы Фишера его стереоизомер, в котором все асимметрические атомы имеют R-конфигурацию.

А-4. Укажите, сколько оптически активных форм существует для следующих соединений:

- а) 2-хлор-3-бромпентана;
- б) 2-хлор-3-бром-2-метилбутана;
- в) 1,1-дифтор-2-метилбутана;
- г) 2,3-дибромбутана.

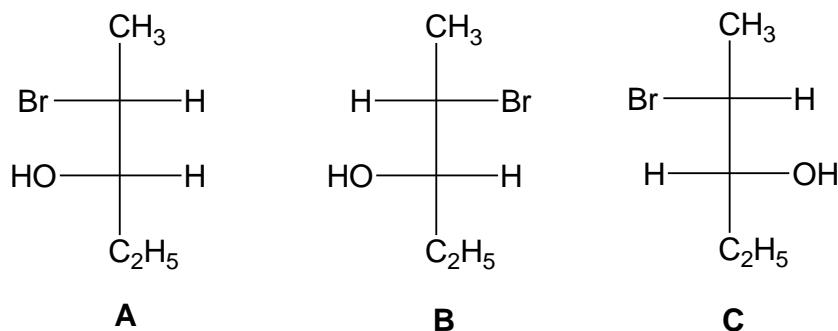
Для соединения г) изобразите все стереоизомеры в виде проекций Фишера с указанием абсолютной конфигурации асимметрических центров.

А-5. Преобразуйте конформационные формулы следующих соединений в проекционные формулы Фишера, не меняя конфигурации асимметрических центров:



Назовите все соединения по номенклатуре IUPAC. Определите абсолютную конфигурацию асимметрических центров по номенклатуре Кана-Ингольда-Прелога.

А-6. Дайте названия по номенклатуре IUPAC следующим соединениям, укажите абсолютную конфигурацию асимметрических центров:



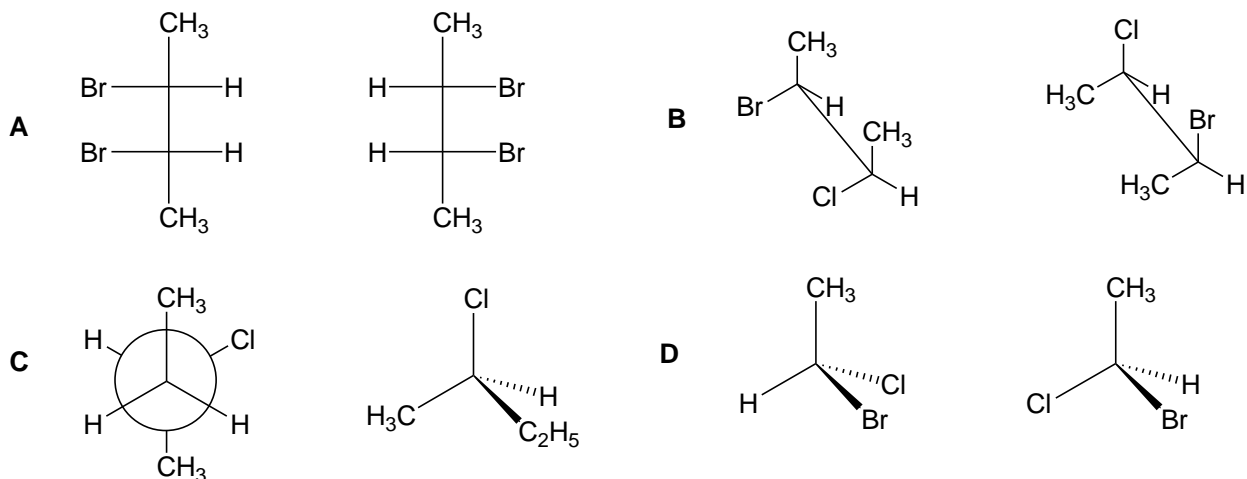
Преобразуйте все проекционные формулы в конформационные формулы Ньюмена (рассматривая структуры вдоль связи C2-C3), не меняя конфигурации асимметрических центров.

А-7. Для бутена-1 напишите структуры всех возможных изомеров дифторзамещенных производных (не меняя углеродного скелета и положения двойной связи). Назовите все соединения по номенклатуре IUPAC. Выберите среди них те, которые:

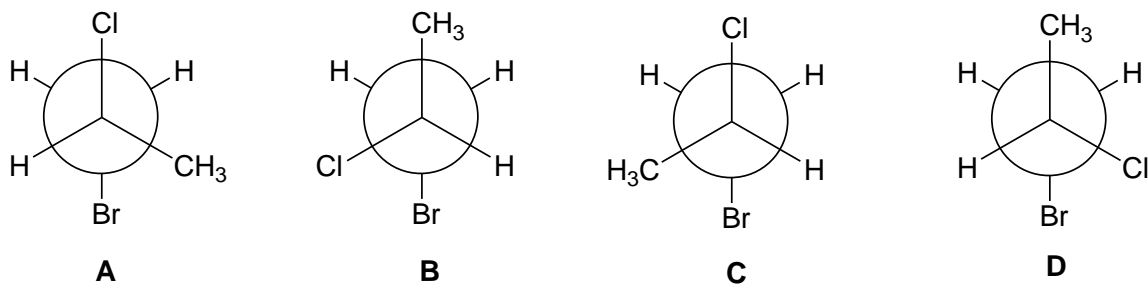
- а) могут существовать только в виде геометрических изомеров;
 б) могут существовать и в виде геометрических и в виде оптических изомеров.

Изобразите их пространственное строение с помощью соответствующих проекционных формул, укажите конфигурацию двойной связи и асимметрических центров.

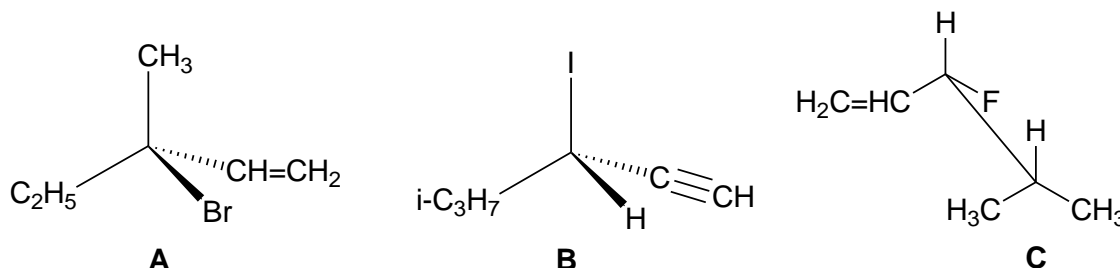
A-8. Рассмотрите следующие пары соединений и определите, чем они являются по отношению друг к другу: энантиомерами, диастереомерами, структурными изомерами или представляют одно и то же соединение:



A-9. С помощью конформационных формул Ньюмена изображено несколько конформаций 1-бром-2-хлорпропанов. Одинаковы ли они по конфигурации асимметрического атома углерода? Для этого преобразуйте конформационные формулы в формулы Фишера. Объясните, чем отличаются понятия *конформация* и *конфигурация*.



A-10. Назовите все приведенные ниже соединения по номенклатуре IUPAC. Определите абсолютную конфигурацию асимметрических центров по номенклатуре Кана-Ингольда-Прелога.



A-11. Напишите структурные формулы следующих галогенидов:

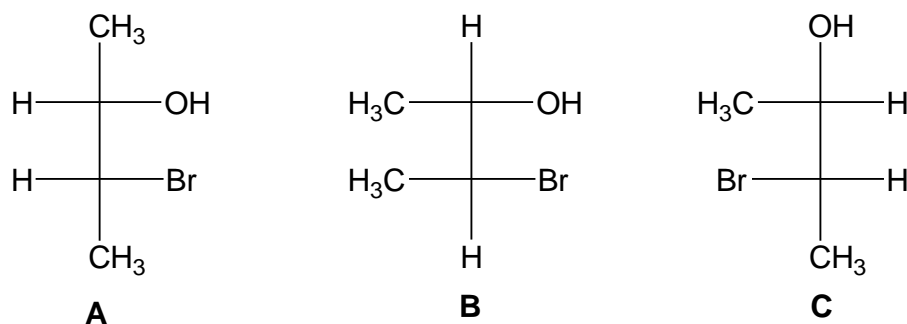
- трет*-бутилхлорид;
- втор*-бутилиодид;
- 3-бром-4-хлоргексен-3;
- 3-хлор-3-фторпентен-4-ин-1.

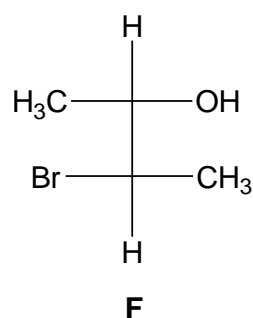
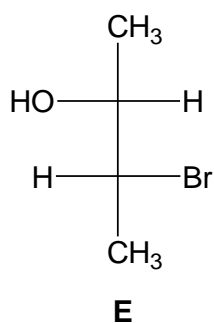
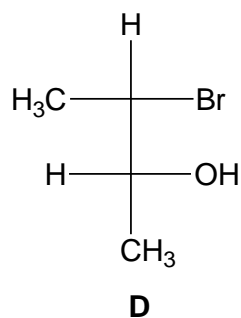
Среди названных соединений укажите те, которые могут существовать:

- в виде геометрических изомеров;
- в виде оптических изомеров.

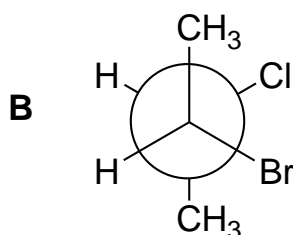
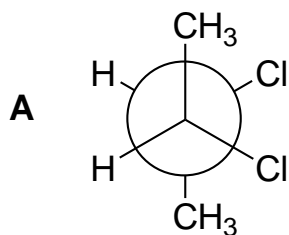
Приведите их проекционные формулы, укажите пространственную конфигурацию.

A-12. Какие из приведенных ниже формул 2-бромбутанола-3 соответствуют одному и тому же стереоизомеру? Укажите абсолютную конфигурацию асимметрических атомов углерода.





A-13. Назовите по номенклатуре IUPAC галогениды, изображенные ниже с помощью конформационных формул Ньюмена. Определите, сколько асимметрических атомов углерода содержит каждый из них. Изобразите стереоизомеры этих соединений с помощью проекций Фишера. Укажите, какие из них не будут обладать оптической активностью.

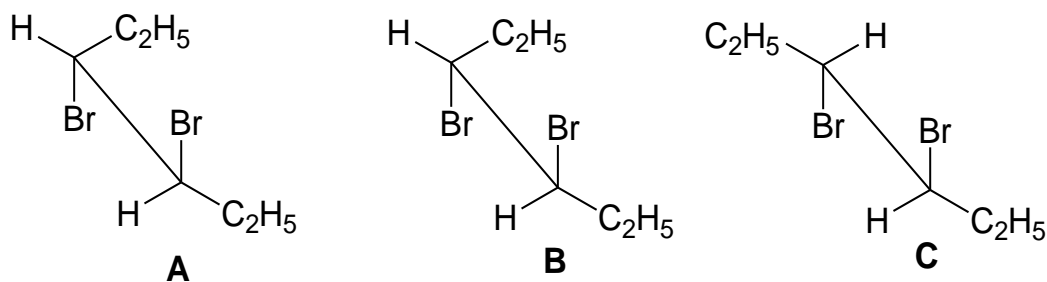


A-14. Напишите структурные формулы галогенидов, отвечающих составу $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$:

- первичных;
- вторичных;
- третичных.

Назовите их по номенклатуре IUPAC. Обозначьте асимметрические атомы углерода. Выберите по одному соединению, имеющему асимметрический атом углерода, из групп а) – в) и изобразите их с помощью проекционных формул Фишера. Укажите абсолютную конфигурацию асимметрических центров.

A-15. Ниже приведены перспективные формулы для стереоизомерных дибромидов.



Изобразите отвечающие им проекционные формулы Фишера. Какие из них являются оптически активными соединениями? Укажите *трео*- и *эритро*-формы.

Раздел Б. Строение и реакционная способность

Б-1. Расположите приведенные ниже соединения в порядке уменьшения их реакционной способности в следующей реакции:



R = CH_3 -; н- C_3H_7 -; трет- C_4H_9 -; втор- C_4H_9 -; $CH_2=CH$ -; $CH_2=CH-CH_2$ -

Б-2. Определите строение трех изомерных соединений **A**, **B** и **C** с брутто-формулой $C_5H_{11}Cl$, если известно, что соединение **B** реагирует в реакции нуклеофильного замещения с C_2H_5ONa/C_2H_5OH в 10^2 раз медленнее, чем **A**, а соединение **C** в той же реакции реагирует в 10^5 степени медленнее, чем **A**. Напишите уравнения реакций, приведите механизм.

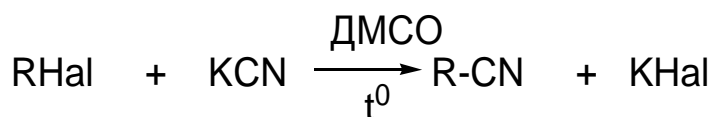
Б-3. Какие из приведенных реакций относятся к S_N -типу:

- 1) действие брома на 2-метилбутан ($h\nu$);
- 2) действие KI на 2-бромбутан (ацетон);
- 3) действие Na_2S на 1-бромбутан (спирт);
- 4) нагревание этанола с конц. серной кислотой ($t = 180^\circ C$)?

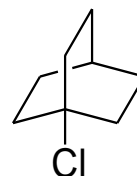
Приведите механизм (S_N1 или S_N2), по которому будут осуществляться указанные Вами реакции нуклеофильного замещения.

Б-4. Определите строение трех первичных хлоридов **A**, **B** и **C** состава $C_5H_{11}Cl$, если известно, что изомер **A** реагирует в реакции Вильямсона с этилатом натрия в этаноле в 100 раз медленнее, чем изомер **B**. Изомер **C** в эту реакцию вступает в 10^5 раз медленнее, чем **B**. Напишите уравнения реакций, обсудите механизм.

Б-5. Расположите приведенные ниже соединения в порядке уменьшения их реакционной способности в следующей реакции:



$RHal = n-C_4H_9I; (CH_3)_3CH_2Cl; CH_3-CH=CH-Cl; \text{изо-}C_3H_7Cl;$



Предложите механизм данной реакции.

Б-6. Гидролиз третичного аллилгалогенида **A** состава $C_6H_{11}Cl$ и изомерного ему первичного аллилгалогенида **B** приводит к смеси двух изомерных спиртов **C** и **D** в одном и том же соотношении. Определите структуры соединений **A – D**, объясните результат, используя представления о механизме реакции.

Б-7. Объясните, используя представления о механизме нуклеофильного замещения, почему аллилбромид (первичный галогенид) проявляет высокую реакционную способность как в моно- так и бимолекулярных процессах нуклеофильного замещения, в то же время *нео*-пентилбромид (первичный галогенид) очень медленно реагирует с нуклеофилами как в условиях S_N1 , так S_N2 реакций.

Б-8. Какие из приведенных ниже реакций относятся к S_N -типу:

- 1) действие этилата калия в спирте на бромистый этил;
- 2) взаимодействие диэтилсульфида с этилбромидом в спиртовом растворе;
- 3) действие KOH в спирте на *трет*-бутилбромид при нагревании;
- 4) обесцвечивание бромной воды аллилбромидом?

Приведите механизм (S_N1 или S_N2), по которому будут осуществляться указанные Вами реакции нуклеофильного замещения.

Б-9. Укажите более сильный нуклеофильный реагент в приведенных ниже парах нуклеофилов:

- 1) HSCH_2CH_3 и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-\text{Na}^+$;
- 2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}^-\text{Li}^+$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2^-\text{Li}^+$;
- 3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$.

Аргументируйте свой выбор. Как изменится соотношение би- и мономолекулярных механизмов S_N при использовании более сильного нуклеофила?

Б-10. Какие из перечисленных реагентов могут реагировать как нуклеофилы:

- а) бутиллитий;
- б) диэтиламин лития;
- в) хлорид лития;
- г) литий;
- д) вода;
- е) сероводород;
- ж) аммиак;
- з) хлор?

Расположите выбранные Вами нуклеофилы по возрастающей нуклеофильности. Аргументируйте свой ответ. Какова основность этих реагентов? В чем заключается различие понятий «нуклеофильность» и «основность»? Совпадает ли ряд возрастания основности приведенных реагентов с возрастанием нуклеофильности?

Б-11. Расположите изомерные бутилбромиды в порядке увеличения реакционной способности в S_N1 - и S_N2 -реакциях. Аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме.

Б-12. Дайте определение понятиям «нуклеофильность» и «основность». Расположите приведенные ниже ионы и соединения в ряды по убыванию основности и нуклеофильности, аргументируйте свой ответ.

- а) OH^- , F^- , NH_2^- , CH_3O^- , CH_3NH^- , CH_3^- ;
 б) CH_3COO^- , H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$.

Б-13. Какое из соединений в каждой паре дает больший выход продукта замещения в условиях бимолекулярной реакции:

- а) бромистый бутил или 1-бромбутен-3;
 б) изопропилбромид или бутилбромид;
 в) изобутилбромид или *трет*-бутилбромид?

Аргументируйте свой ответ, используя представления о механизмах реакций $\text{S}_{\text{N}}2$ и $\text{E}2$.

Б-14. Каждое из приведенных ниже соединений может быть синтезировано по реакции $\text{S}_{\text{N}}2$ -типа. Предложите комбинацию исходного соединения и нуклеофильного реагента, которые приведут к указанным веществам:

- а) CH_3Cl ; б) $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$; в) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$; г) $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$; д) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

Б-15. Дайте определение понятию «нуклеофил». Какие нуклеофилы называют *амбидентными*? Укажите среди приведенных нуклеофилов те, которые являются амбидентными. Классифицируйте в них нуклеофильные центры по жесткости и мягкости:

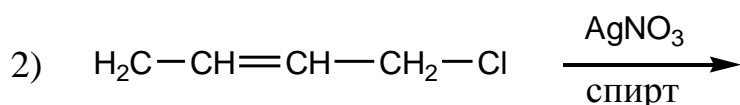
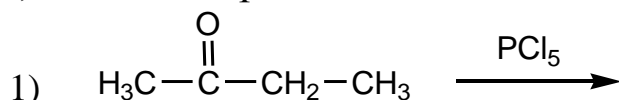
- а) $\text{CH}_2=\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}$, б) NCO^{\ominus} , в) $\text{CH}_3\text{COO}^{\ominus}$, г) $\text{CH}_3\text{O}^{\ominus}$, д) $\overset{\ominus}{\text{O}}-\text{N}=\text{O}$, е) $\overset{\ominus}{\text{C}}\equiv\text{N}$, ж) $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{NH}}{\text{C}}}\ominus$

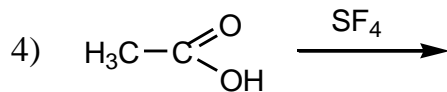
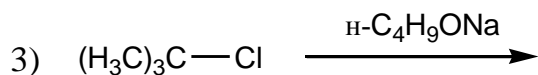
По какому центру будет идти реакция нуклеофильного замещения в условиях моно- и бимолекулярного процесса?

Раздел В. Способы получения и химические свойства

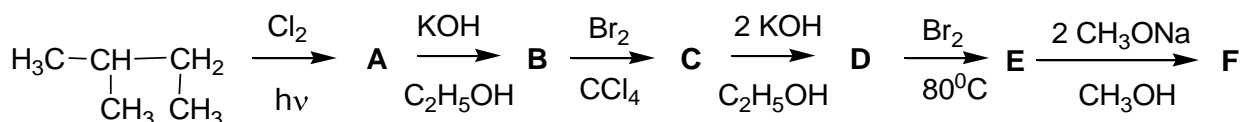
В-1.

а) Закончите реакции:



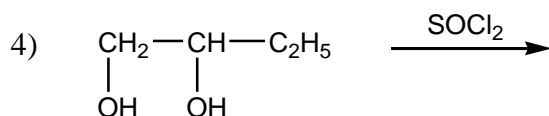
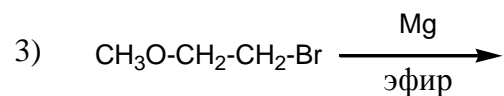
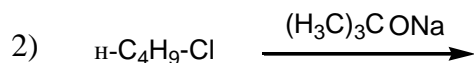
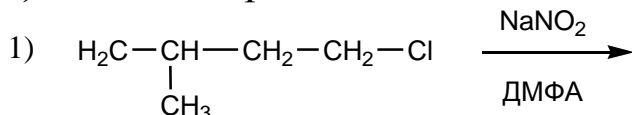


б) Выполните схему превращений, укажите на схеме типы реакций (S_N , Ad_E , E , S_R).

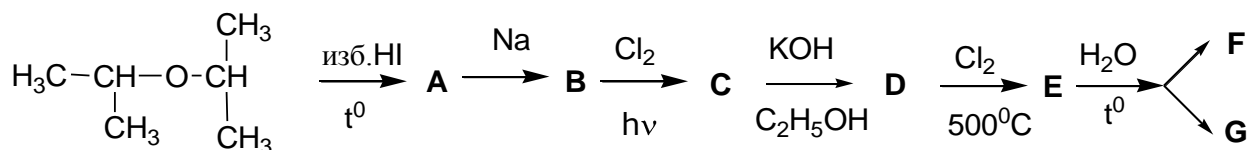


В-2.

а) Закончите реакции:

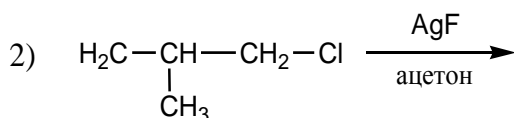
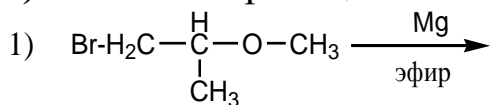


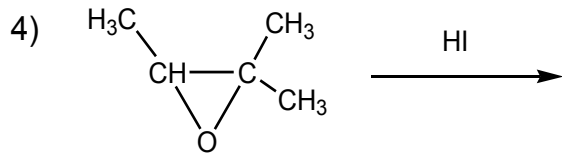
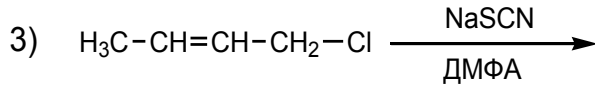
б) Выполните схему превращений, укажите на схеме типы реакций (S_N , Ad_E , E , S_R).



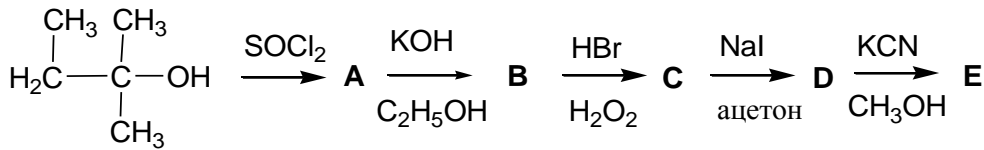
В-3.

а) Закончите реакции:



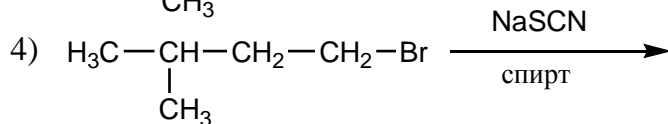
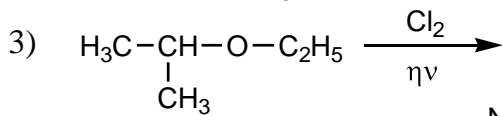
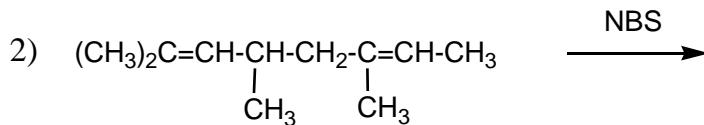
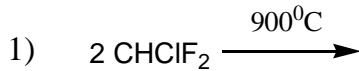


б) Выполните схему превращений, укажите на схеме реакции S_N , выскажите Ваши предположения о механизме.

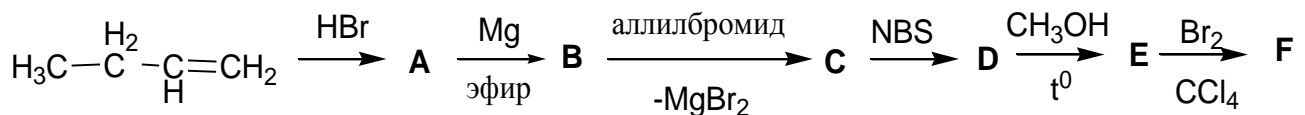


В-4.

а) Закончите реакции:

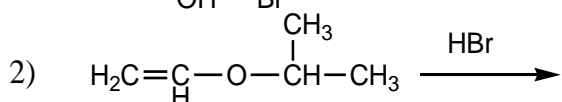
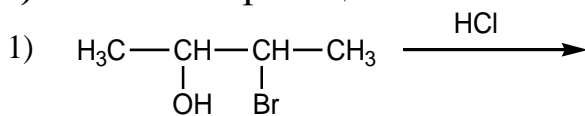


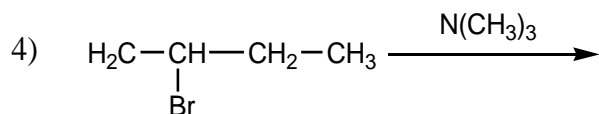
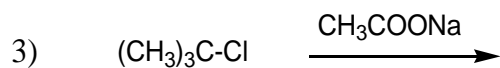
б) Выполните схему превращений, укажите на схеме реакции S_N , выскажите Ваши предположения о механизме.



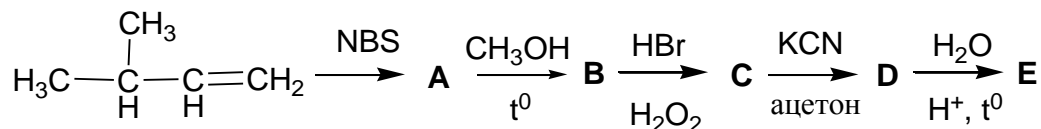
В-5.

а) Закончите реакции:



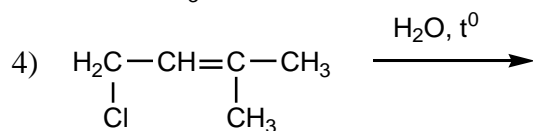
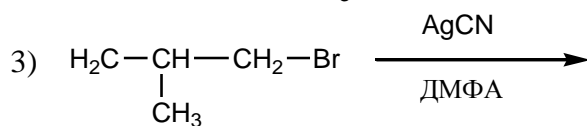
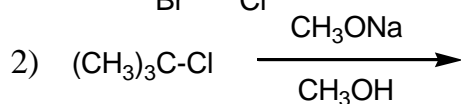
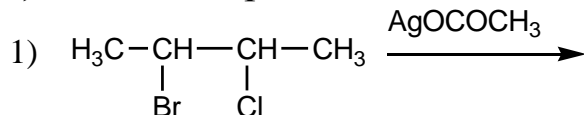


б) Выполните схему превращений, укажите на схеме типы реакций (S_N , Ad_E , Ad_R , S_R).

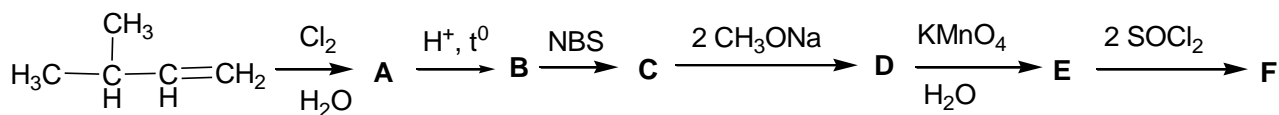


В-6.

а) Закончите реакции:

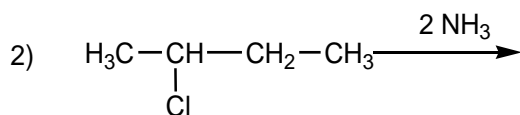
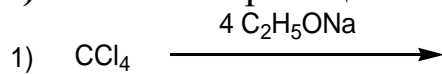


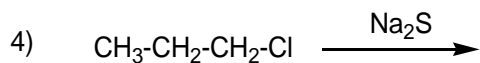
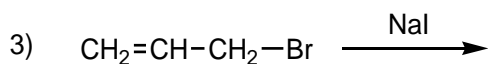
б) Выполните схему превращений, укажите на схеме типы реакций (S_N , Ad_E , E , S_R).



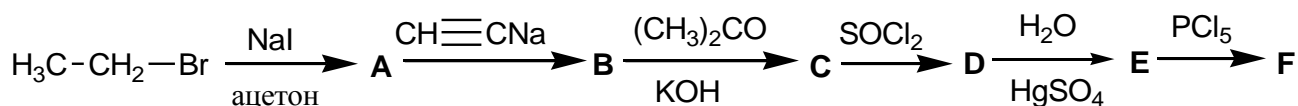
В-7.

а) Закончите реакции:



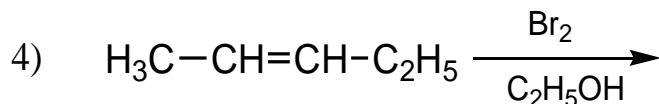
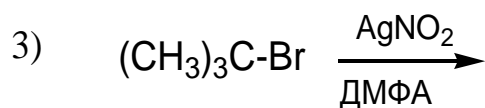
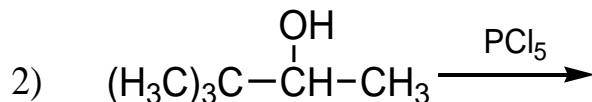
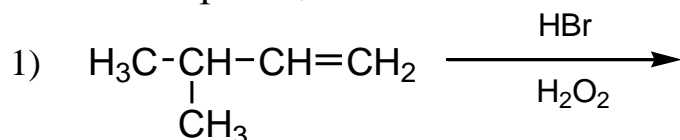


б) Выполните схему превращений, укажите на схеме реакции S_N , выскажите Ваши предположения о механизме.

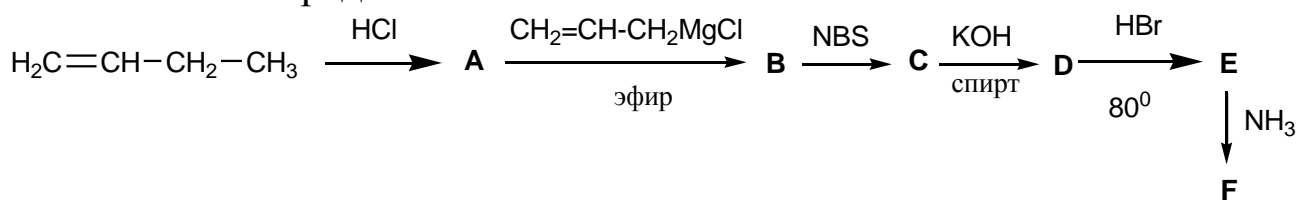


В-8.

а) Закончите реакции:

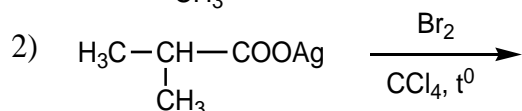
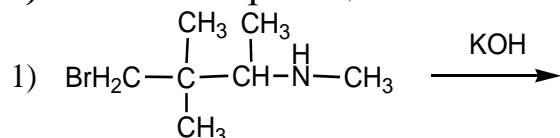


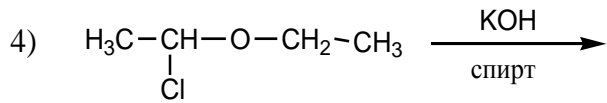
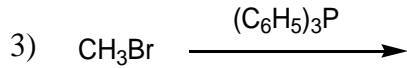
б) Выполните схему превращений, укажите на схеме реакции S_N , выскажите Ваши предположения о механизме.



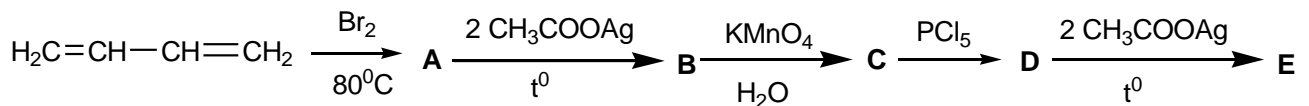
В-9.

а) Закончите реакции:



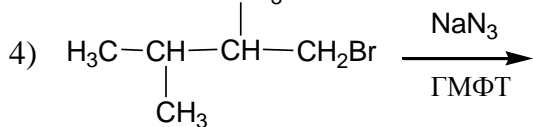
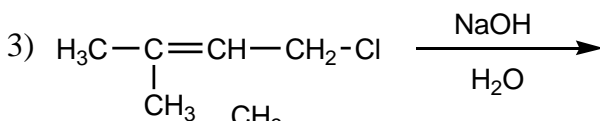
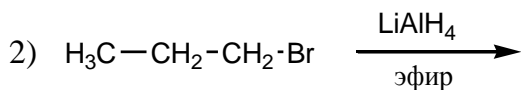
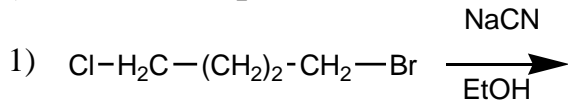


б) Выполните схему превращений, укажите на схеме реакции S_N , выскажите Ваши предположения о механизме.

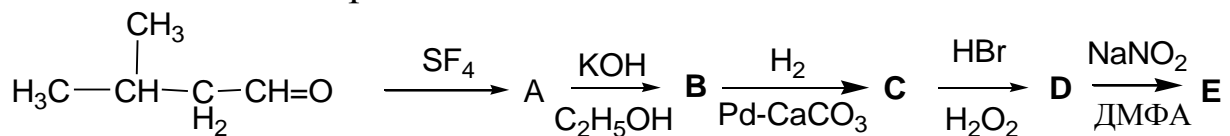


В-10.

а) Закончите реакции:

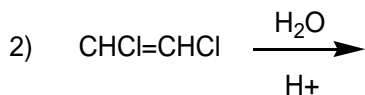
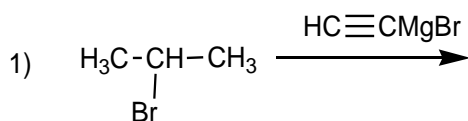


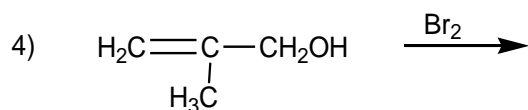
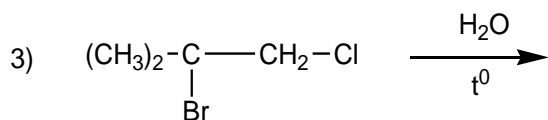
б) Выполните схему превращений, укажите на схеме реакции S_N , выскажите Ваши предположения о механизме.



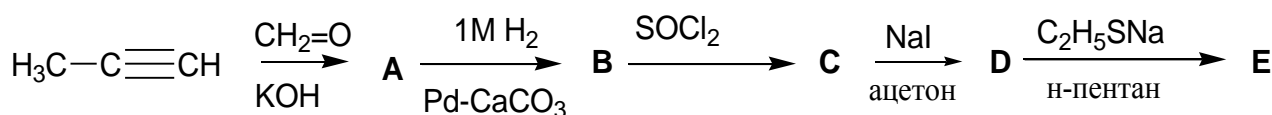
В-11.

а) Закончите реакции:



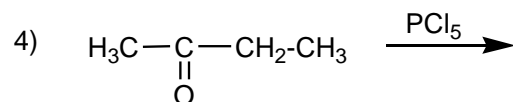
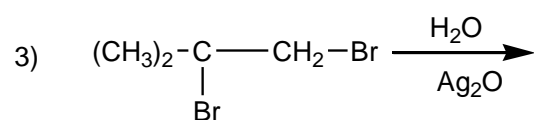
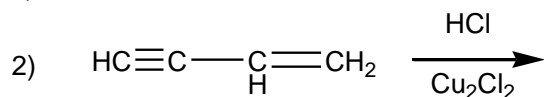
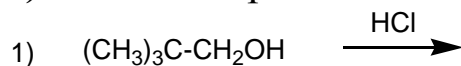


б) Выполните схему превращений, укажите на схеме реакции S_N , выскажите Ваши предположения о механизме.

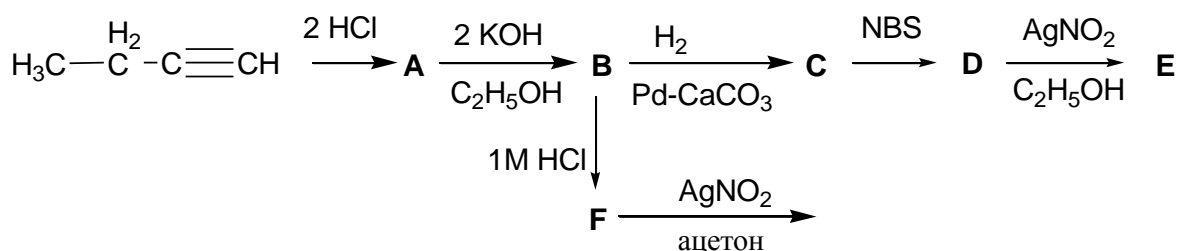


В-14.

а) Закончите реакции:

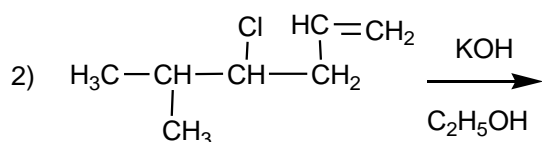
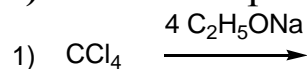


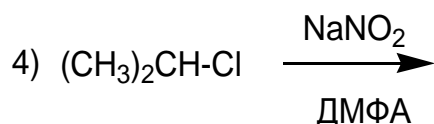
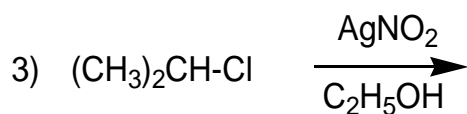
б) Выполните схему превращений, укажите на схеме реакции S_N , выскажите Ваши предположения о механизме.



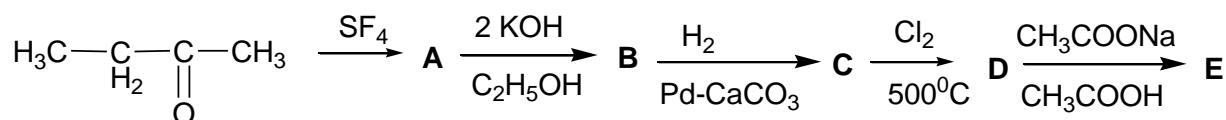
В-15.

а) Закончите реакции:



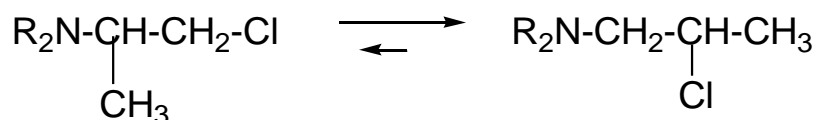


б) Выполните схему превращений, укажите на схеме реакции S_N , выскажите Ваши предположения о механизме.

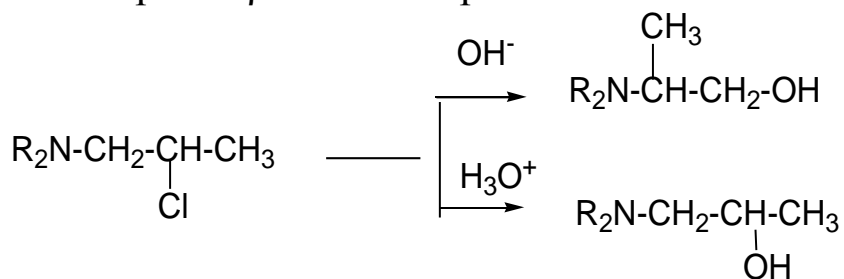


Раздел Г. Механизмы реакций

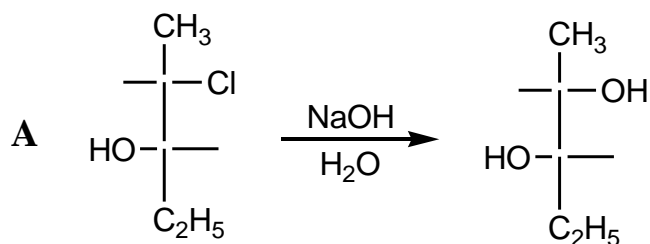
Г-1. Напишите механизм приведенной ниже изомеризации β -галогенаминов.



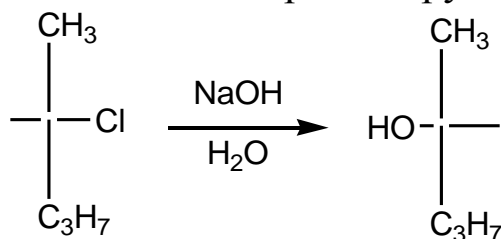
Почему в равновесии преобладает вторичный галогенид? Объясните, почему гидролиз β -хлораминов в щелочной и кислой средах приводит к изомерным β -аминоспиртам.



Г-2. Объясните сохранение конфигурации при щелочном гидролизе *трео*-1,2-хлоргидрина А:



Почему щелочной гидролиз 2-хлорпентана в этих же условиях приводит к образованию продукта с обращенной конфигурацией? Какова роль соседней гидроксигруппы?

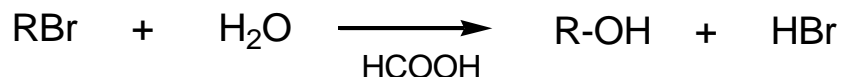


Г-3. Каждое из перечисленных ниже соединений нагревают в воде (условия реакции S_N1):

- трет*-бутилхлорид;
- (R)-3-хлор-3-метилгексан;
- (3R, 4S)-3-хлор-3,4-диметилгексан.

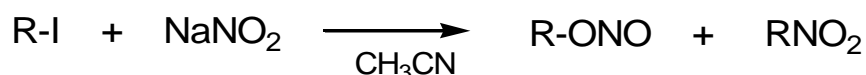
Какие продукты образуются в результате каждой реакции? (Все продукты являются спиртами). Для в) представьте механизм реакции. Укажите стереохимию продуктов реакции.

Г-4. Относительные скорости реакции гидролиза алкилбромидов при разных R равны: $\text{CH}_3 - 1$; $\text{C}_2\text{H}_5 - 1,71$; $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - 44,7$; $(\text{CH}_3)_3\text{C} - 10^8$. По какому механизму идет взаимодействие в указанных условиях? Зависит ли скорость этих реакций от концентрации воды в муравьиной кислоте?



Опишите переходное состояние лимитирующей стадии, представьте кинетическое уравнение.

Г-5. Объясните изменения соотношения продуктов реакции:



а) при переходе от $R = \text{CH}_3-$, CH_3CH_2- , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ и $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ содержание эфира азотистой кислоты возрастает;

б) при замене нитрита натрия на нитрит серебра в реакции с изопробилбромидом преобладающим продуктом становится эфир азотистой кислоты.

Г-6. Относительные скорости реакции с этилат-ионом для бромистого метила = 100; для бромистого этила = 6; для *n*-пропилбромида = 0,2; для неопентилбромида = 0,00002.

Какие предположения о механизме реакции можно высказать на основании этих данных? Приведите кинетическое уравнение реакции.

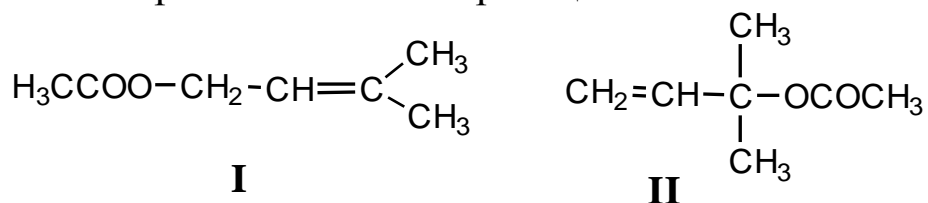
Г-7. Бромистый изопробил реагирует с гидроксид-ионом в 80%-ном этаноле согласно следующему кинетическому уравнению:

$$V = 4,7 \cdot 10^{-5} [\text{RHal}] [\text{OH}^-] + 0,04 \cdot 10^{-5} [\text{RHal}]$$

Какие выводы о механизме реакции могут быть сделаны на основании этого уравнения?

Г-8. При реакции (R)-2-бромоктана с этилат-анионом в спиртовом растворе получают (S)-2-этоксиоктан. Каков вероятнее всего механизм этой реакции? К какому стереохимическому результату приведет альтернативный синтез 2-этоксиоктана из алкоголята (S)-2-октанола и бромистого этила?

Г-9. При обработке 2-хлор-2-метилбутена-3 уксусной кислотой были получены ацетаты I и II (с преобладанием II). Объясните эти результаты с точки зрения механизма реакции.



Г-10. При взаимодействии 1-хлорбутена-2 с этилатом натрия в спирте образуется только один продукт 1-этоксидбутен-2; в аналогичных условиях из 3-хлорбутена-1 образуется исключительно 3-этоксидбутен-1. В то же время 1-хлорбутен-2, также как и 3-

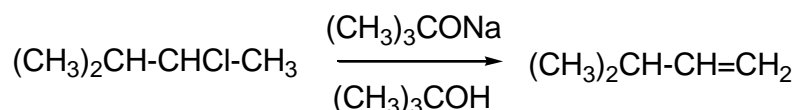
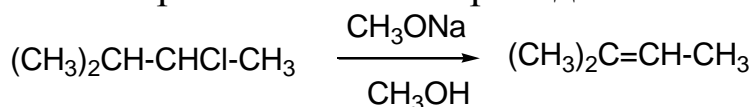
хлорбутен-1 дают в этаноле смесь двух изомерных продуктов: 1-этоксидбутен-2 и 3-этоксидбутен-1.

Объясните эти факты, используя представления о механизме реакции.

Г-11. Объясните, используя представления о механизме, различные результаты замещения в реакциях:

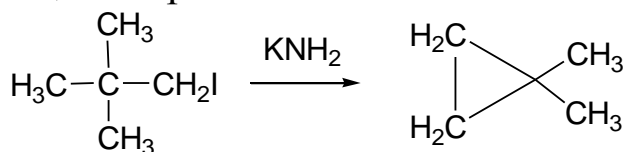


Г-12. Объясните, с точки зрения механизма реакции отщепления, образование изомерных алкенов в приведенных ниже реакциях:



Г-13. Как будут изменяться соотношения скоростей бимолекулярного нуклеофильного замещения и элиминирования при взаимодействии 2-бром-3-метилбутана со следующими реагентами: этанолом, этиламино, этиламидом натрия? Аргументируйте свой ответ, используя представления о механизмах реакций.

Г-14. При нагревании неопентиодида с амидом калия образуется 1,1-диметилциклопропан.



Напишите механизм реакции, согласующийся с характером реагентов и продуктов реакции.

Г-15. При нагревании в спиртовом растворе щелочи как (R)-, так и (S)-2-хлорбутан превращаются только в *транс*-бутен-2. Объясните эти факты, используя представления о механизме реакции элиминирования.

Раздел Д. Влияние природы нуклеофила и растворителя на результат и соотношение реакций S_N и E

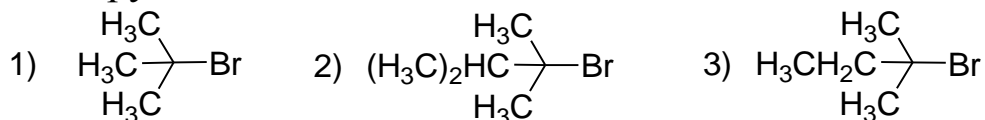
Д-1. Анализируя распределение заряда в переходном состоянии в приведенных ниже реакциях, выберите наиболее подходящий растворитель для их осуществления:



n-гексан ($\mu=0$); диэтиловый эфир ($\mu = 1,14 \text{ D}$); ацетон ($\mu = 2,71 \text{ D}$); ДМСО ($\mu = 4,30 \text{ D}$).

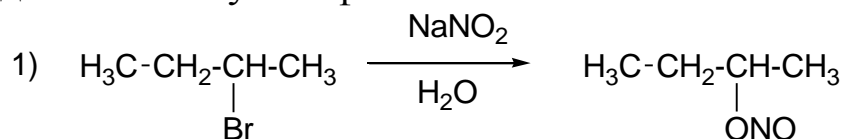
Д-2. Известно, что оптически активный иодистый *втор*-бутил в присутствии NaI рацемизируется в апротонном биполярном растворителе (ДМФА). Скорость рацемизации пропорциональна концентрации иодида натрия. Какие выводы о механизме реакции можно сделать на основании этих данных?

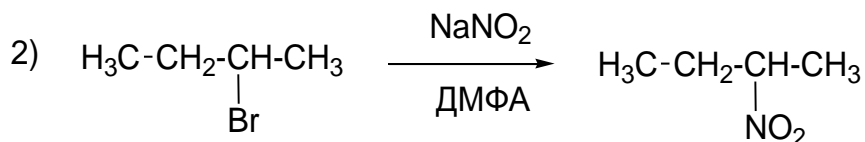
Д-3. Из какого галоидного алкила при действии алкоголята натрия получится наибольшее количество побочно образующегося алкена? Аргументируйте свой ответ.



Д-5. Какой из атомов брома в 3-бром-2-бромметилбутене-1 будет легче замещаться при действии цианида натрия в диоксане? Аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме реакций нуклеофильного замещения. Изменится ли соотношение подвижности атомов брома при замене диоксана на воду?

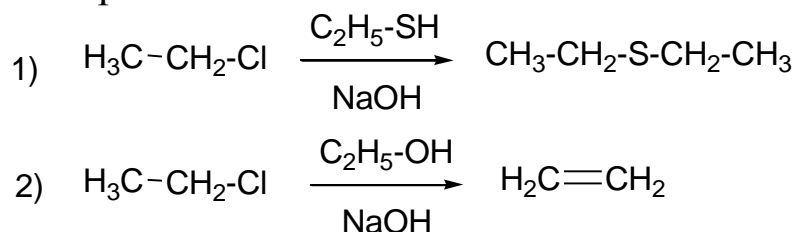
Д-6. Объясните результаты взаимодействия *втор*-бутилбромида с амбидентными нуклеофилами:





Д-7. Какие факторы влияют на соотношение скоростей S_N и E -реакций? Объясните, почему при нагревании 3-хлор-2,3,4-триметилпентана с водным раствором щелочи единственным продуктом реакции является 2,3,4-триметилпентен-2?

Д-8. Объясните результаты приведенных ниже реакций. Почему в первом случае преобладает нуклеофильное замещение, а во втором – элиминирование?



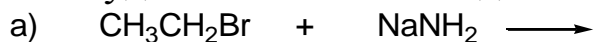
Д-9. Объясните следующий факт: дегидрогалогенирование бромистого изопронила, протекающее в течение нескольких часов при кипячении со спиртовым раствором KOH , проходит менее, чем за минуту при комнатной температуре под действием *трет*-бутилата калия в DMSO .

Д-10. Объясните следующий факт: на реакцию *трет*-бутилхлорида с водой, приводящую главным образом к *трет*-бутанолу, добавка фтористого натрия не оказывает заметного влияния. Однако при проведении реакции в DMSO фтористый натрий ускоряет образование изобутилена.

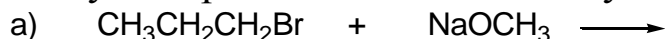
Д-11. Предскажите, как изменится скорость реакции цианида натрия с бромистым этилом при проведении ее в DMSO по сравнению со скоростью этой же реакции в этаноле. Аргументируйте свой ответ.

Д-12. Анализируя основность и нуклеофильность реагентов в различных растворителях: н-гексан ($\mu=0$ D), ацетон ($\mu=2,71$ D), диэти-

ловый эфир ($\mu=1,14$ D), ДМСО ($\mu=4,30$ D)- выберите оптимальный растворитель, в котором образование продукта нуклеофильного замещения будет максимальным для следующих реакций:



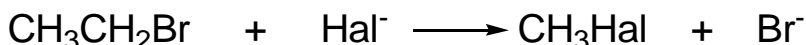
Д-13. Анализируя основность и нуклеофильность реагентов в различных растворителях: н-гексан ($\mu=0$), ацетон ($\mu=2,71$ D), диэтиловый эфир ($\mu=1,14$ D), ДМСО ($\mu=4,30$ D) – выберите оптимальный растворитель, в котором образование продукта элиминирования будет преобладающим в следующих реакциях:



Д-14. Предскажите, как изменится скорость реакции цианида натрия с иодистым метилом при проведении ее в ДМСО по сравнению со скоростью этой же реакции в этаноле. Аргументируйте Ваш ответ.

Д-15. Объясните изменение реакционной способности галогенид-ионов, наблюдаемое в реакции Финкельштейна с этилбромидом:

a) $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ в газовой фазе; б) $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ в метаноле.



Раздел Е. Целевые синтезы

(все требующиеся органические реагенты получите из исходного вещества)

Е-1. Предложите схему синтеза из хлористого пропила следующих соединений:

- изопропилового эфира пропионовой кислоты;
- глицерина;
- 1,5-гексадиена.

Е-2. Из 1-бромбутана получите следующие соединения:

- а) бутиловый эфир уксусной кислоты;
- б) бутил-*втор*-бутиловый эфир;
- в) 2,3-дибромбутан

Е-3. Предложите путь синтеза из 1-хлорпропана следующих соединений:

- а) 1,2-диметоксипропана;
- б) ацетона;
- в) 2,3-диметилбутана.

Е-4. Из пропилбромида получите следующие соединения:

- а) диизопропиловый эфир;
- б) нитрил изомасляной кислоты;
- в) гексин-3.

Е-5. Из пропилбромида получите следующие соединения:

- а) аллиловый спирт;
- б) изопропиламин;
- в) изопропиловый эфир масляной кислоты.

Е-6. Предложите схему синтеза, исходя из изопропилбромида:

- а) 1,3-дихлорпропанола-2;
- б) бромистого аллила;
- в) 1-метоксипропана.

Е-7. Предложите схему синтеза, исходя из изопропилбромида:

- а) 1,2-дигидроксипропана;
- б) 2,3-дибром-2,3-диметилбутана;
- в) 3-иодгексадиена-1,5.

Е-8. Из ацетиленя получите следующие соединения:

- а) пропаргилхлорид (1-хлорпропин-2);
- б) тетрагидрофуран;
- в) 2,2-дибромбутан.

Е-9. Из ацетиленда получите следующие соединения:

- а) 3,3-дихлортетрагидрофуран;
- б) динитрил адипиновой кислоты: $\text{NC}-(\text{CH}_2)_4\text{-CN}$;
- в) 1,2-дибром-3-хлорбутан.

Е-10. Предложите путь синтеза следующих соединений из 2-иодбутана:

- а) 1,4-дибромбутана;
- б) 2-метоксибутанола-3;
- в) 2,3-диацетоксибутана.

Е-11. Предложите путь синтеза следующих соединений из 1-иодбутана:

- а) 2,2-дихлорбутана;
- б) 1-бром-3-аминобутана.
- в) 2-хлор-3-гидроксибутана.

Е-12. Исходя из изобутилиодида предложите схемы синтеза следующих соединений:

- а) метил-*трет*-бутилового эфира;
- б) 1,6-дибром-2,5-диметилгексана;
- в) 2,5-диметилгексанола-3.

Е-13. Предложите путь синтеза из бромистого этила следующих соединений:

- а) 1,1-дихлорэтана;
- б) 2-амино-3-гидроксибутана;
- в) 2,3-дибромбутана.

Е-13. Синтезируйте из изобутилиодида следующие соединения:

- а) *трет*-бутилхлорид;
- б) 3-хлор-2-метилпропен;
- в) 3-бром-2,5-диметилгексадиен-1,5.

Е-14. Исходя из метана как единственного органического вещества, предложите схемы синтеза следующих веществ:

- а) диацетата этиленгликоля;

- б) гексахлорэтана;
- в) 1-бром-2-хлорэтана.

Е-15. Из бутилиодида получите следующие соединения:

- а) 1,2,3-тригидроксибутан;
- б) 2,3-диметоксибутан;
- в) 1,4-дибромбутан.

Раздел Ж. Определение структуры по свойствам

Ж-1. Алкилбромид при взаимодействии с цианидом натрия в апротонном биполярном растворителе образует продукт **A**, гидролизующийся в кислой среде с образованием 2-метилбутановой кислоты. Тот же алкилбромид при взаимодействии с цианидом серебра образует нестабильный изомер соединения **A**, под действием воды образующий муравьиную кислоту и 2-аминобутан.

Определите структуру исходного алкилбромида, напишите уравнения всех указанных реакций.

Ж-2. Соединение **A** (C_4H_9Br) при гидролизе дает первичный спирт, а при дегидробромировании и последующем гидробромировании продукта – третичное бромпроизводное **B** (C_4H_9Br).

Какова структура бромидов **A** и **B**? Какие соединения могут быть получены при взаимодействии алкилбромидов **A** и **B** с ацетатом натрия в ДМФА?

Ж-3. Алкилбромиды **A**, **B** и **C** имеют брутто-формулу C_4H_7Br . В результате обработки **A**, **B** и **C** магнием в ТГФ (тетрагидрофуране), последующего гидролиза и гидрирования образуется *n*-бутан. **A** и **B** не сразу реагируют со спиртовым раствором $AgNO_2$, но в случае **C** выпадение осадка $AgBr$ начинается сразу же после прибавления реагента. Галогенид **A** инертен к спиртовому раствору KOH , галогенид **B** реагирует с ним при нагревании, в то время как **C** реагирует уже на холоде.

Определите структуры **A**, **B** и **C**.

Ж-4. Углеводород **A** (C_6H_{14}), не обладающий оптической активностью, при фотохимическом монохлорировании образует два изомерных продукта: **B** и **C**. Один из этих продуктов легко гидролизуется при нагревании с водой, образуя соединение **D** ($C_6H_{14}O$), которое при нагревании с концентрированной серной кислотой превращается в вещество **E**, обесцвечивающее бромную воду.

Установите структуры всех соединений, если известно, что для вещества **E** не существует геометрических изомеров. Напишите уравнения всех указанных реакций.

Ж-5. Из смеси продуктов монохлорирования углеводорода **A** (C_6H_{14}) выделили два соединения **B** и **C**, которые при обработке спиртовым раствором щелочи превратились в одно и то же соединение **D**.

В результате окисления соединения **D** перманганатом в кислой среде в качестве одного из продуктов был получен бутанон-2.

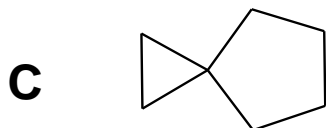
Установите структуру соединений **A–D**. Напишите уравнения всех указанных превращений.

Ж-6. Каждое из трех изомерных хлорпроизводных C_5H_9Cl , одно из которых содержит асимметрический атом углерода, при кипячении в водно-ацетоновом растворе дает в каждом случае одинаковую по составу смесь трех изомерных веществ.

Напишите структуры изомерных хлоридов и продуктов их превращения. Будет ли реакционная смесь обладать оптической активностью? Напишите схемы превращения каждого из продуктов в смесь изомерных продуктов.

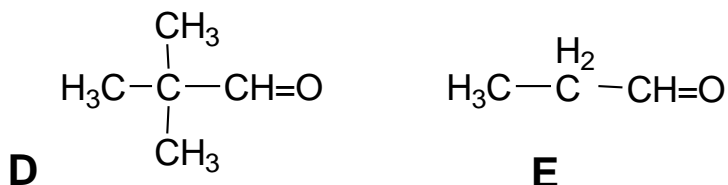
Ж-7. Определите структуру органического хлорида **A**, который может быть получен в качестве единственного продукта из углеводорода C_7H_{10} в условиях высокотемпературного хлорирования.

При действии на соединение **A** избытка бромистого водорода в присутствии перекиси образуется тетрагалогенид **B** ($C_7H_{12}Br_3Cl$), который при обработке цинковой пылью превращается в спиро[2,4]гептан **C**.



Напишите уравнения всех превращений.

Ж-8. Определите структуру органического хлорида **A**, который может быть получен в качестве единственного продукта из углеводорода C_8H_{18} в условиях фотохимического хлорирования. При кипячении с водой соединение **A** медленно превращается в продукт **B** состава $C_8H_{18}O$, который дегидратируется при нагревании с серной кислотой образуя преимущественно продукт **C** (C_8H_{16}). Озонолиз соединения **C** приводит к образованию смеси карбонильных соединений **D** и **E**.



Ж-9. Соединение **A** ($C_4H_8Br_2$) не имеет в структуре асимметрических атомов углерода. При нагревании со спиртовым раствором щелочи дибромид **A** превращается в углеводород **B**, который легко полимеризуется. При озонолизе полимера, полученного из соединения **B**, главным продуктом является янтарный альдегид **C**: $O=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{O}$.

Установите строение исходного дибромиды **A** и напишите уравнения всех перечисленных превращений.

Ж-10. Соединение **A** ($C_6H_{13}Br$) было получено в качестве единственного продукта при взаимодействии углеводорода **B** (C_6H_{12}) с избытком бромистого водорода. Последовательная обработка бромида **A** спиртовой щелочью и NBS приводит к бромиду **C** ($C_6H_{11}Br$), который также образуется в качестве единственного продукта в результате указанных превращений.

Установите структуры соединений **A–C**. Напишите уравнения всех реакций.

Ж-11. Установите строение соединения **A** (C_6H_{12}). Известно, что соединение **A** образует при взаимодействии с раствором брома в CCl_4 продукт **B** ($C_6H_{12}Br_2$), а при высокотемпературном хлорировании превращается в соединение **C** ($C_6H_{11}Cl$) – единственный продукт реакции. Полный гидролиз дибромида **B** приводит к продукту **D**, который в условиях жесткого окисления образует ацетон.

Установите структуры всех перечисленных соединений и напишите реакции, соответствующие всем указанным превращениям.

Ж-12. Из смеси продуктов фотохимического хлорирования алкана **A** (C_4H_{10}) был выделен монохлорид **B** (C_4H_9Cl), который в условиях реакции Вюрца образует смесь трех стереоизомеров **C**₁, **C**₂ и **C**₃. Один из этих стереоизомеров не обладает оптической активностью.

Напишите структуры всех соединений, для соединений **B** и **C** используйте проекционные формулы Фишера.

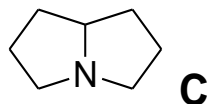
Ж-13. При высокотемпературном хлорировании одного из изомерных пентенов **A** образуется монохлорид **B** (C_5H_9Cl). Кипячение с водой хлорида **B** приводит к образованию двух изомерных соединений **C** и **D** состава $C_5H_{10}O$.

Установите возможные структуры соединений **A** - **D**, которые удовлетворяют условиям задачи (известно, что для исходного пентена нет геометрических изомеров), напишите уравнения всех реакций.

Ж-14. Монохлорид **A** образуется в качестве единственного продукта при фотохимическом хлорировании соответствующего алкана. Для соединения **A** характерна низкая реакционная способность в условиях как S_N1 , так и S_N2 реакций. При длительном кипячении в спиртовом растворе щелочи соединение **A** превращается в смесь двух изомерных продуктов **B** и **C** (C_5H_{10}). В продуктах озонлиза этой смеси наряду с другими были идентифицированы ацетон и бутанон-2.

Установите структуры всех перечисленных соединений **A** - **C** и напишите реакции, соответствующие всем указанным превращениям.

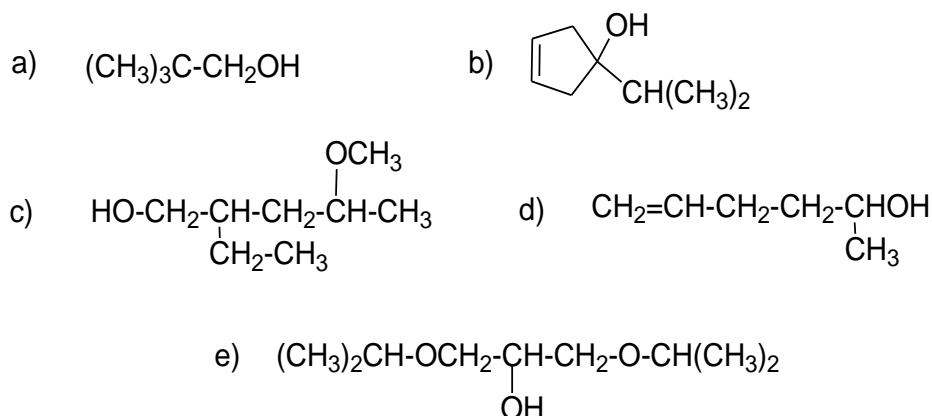
Ж-15. Определите структуру бромида **A** ($C_7H_{11}Br$), который при обработке избытком бромистого водорода в присутствии перекиси превращается в трибромпроизводное **B** ($C_7H_{13}Br_3$) симметричного строения. При взаимодействии с аммиаком соединение **B** образует гетероциклический продукт **C**.



СПИРТЫ И ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

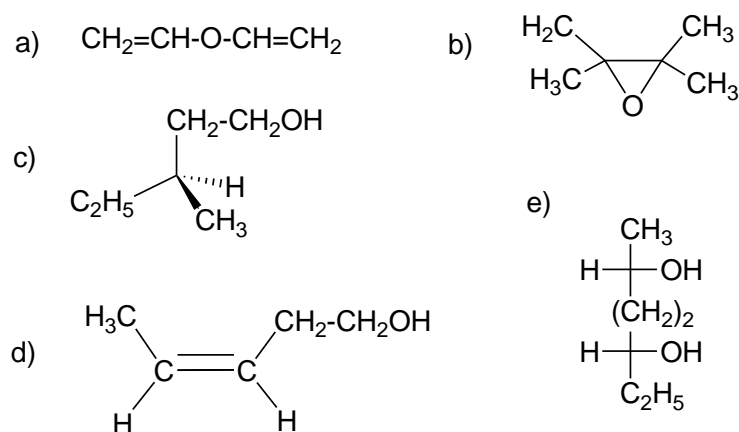
Раздел А. Номенклатура и изомерия

А-1. Назовите приведенные ниже соединения по номенклатуре ИУ-РАС:



Укажите структуры, которые могут существовать в оптически активной форме. Изобразите их стереоизомеры с помощью проекционных формул Фишера.

А-2. Назовите приведенные ниже соединения по номенклатуре ИУРАС:



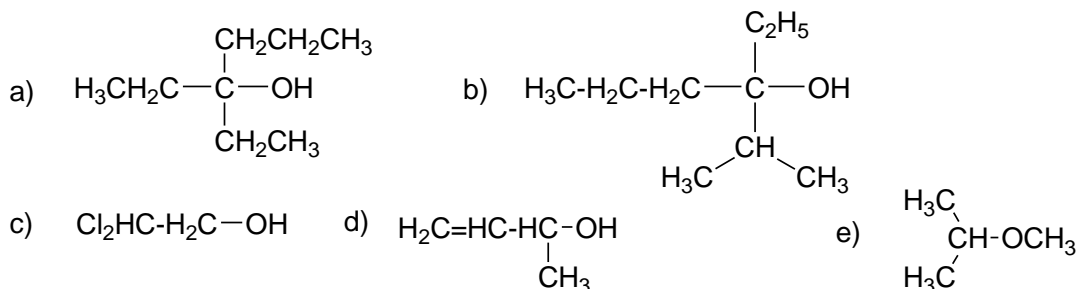
Для соединений с) – е) укажите пространственную конфигурацию.

А-3. В состав розового масла входят природные спирты (из разряда терпеноидов):

- а) 2,6-диметилоктен-1-ол-8 – *цитронеллол*;
- б) 2,6-диметилоктен-2-ол-8 – *родинол*;
- в) 3,7-диметилоктадиен-1,6-ол-3 – *линалоол*;
- г) *транс*-3,7-диметилоктадиен-2,6-ол-1 – *гераниол*;
- д) *цис*-3,7-диметилоктадиен-2,6-ол-1 – *нерол*.

Напишите структурные формулы этих спиртов, для соединений г) и д) изобразите проекционные формулы. Укажите спирты, которые могут обладать оптической активностью (выделите в них асимметрические атомы углерода).

А-4. Назовите соединения, структуры которых приведены ниже, по номенклатуре IUPAC:



Укажите соединения, содержащие асимметрический атом углерода, изобразите для них по одному стереоизомеру с помощью проекционных формул Фишера, укажите абсолютную конфигурацию асимметрического центра.

А-5. Напишите все структурные формулы первичных спиртов и простых эфиров, отвечающих составу $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$. Назовите их по номенклатуре IUPAC.

Укажите соединения, содержащие асимметрический атом углерода, изобразите для них по одному стереоизомеру с помощью проекционных формул Фишера, укажите абсолютную конфигурацию асимметрического центра.

А-6. Напишите структурные формулы изомерных третичных спиртов и симметричных простых эфиров состава $C_6H_{14}O$. Назовите их по номенклатуре IUPAC.

Укажите соединения, содержащие асимметрический атом углерода, изобразите для них по одному стереоизомеру с помощью проекционных формул Фишера, укажите абсолютную конфигурацию асимметрического центра.

А-7. Напишите проекционные формулы соединений:

- 1) E-2-пентанол-1;
- 2) S-1,2,4-бутантриол;
- 3) (1S, 2R)-1,2-циклогександиол;
- 4) (R)-2-метоксипропанол-1
- 5) (S)-2-этокси-(R)-3-гидроксибутан.

А-8. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) 3-этилгексанол-3;
- 2) 3-бутенол-2;
- 3) 2-хлор-2-бромпропанол;
- 4) этилизопропиловый эфир;
- 5) винилэтиловый эфир.

Укажите соединения, содержащие асимметрический атом углерода, изобразите для них по одному стереоизомеру с помощью проекционных формул Фишера, укажите абсолютную конфигурацию асимметрического центра.

А-9. Напишите структурные формулы всех изомерных диолов состава $C_4H_{10}O_2$. Назовите их по номенклатуре IUPAC.

Укажите соединения, содержащие асимметрический атом углерода, изобразите для них по одному стереоизомеру с помощью проекционных формул Фишера, укажите абсолютную конфигурацию асимметрического центра.

А-10. Напишите структурные формулы всех перечисленных ниже соединений:

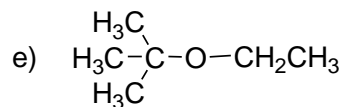
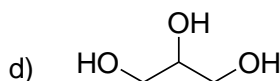
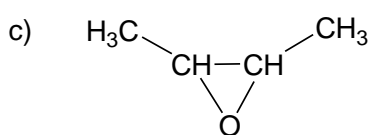
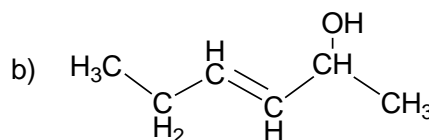
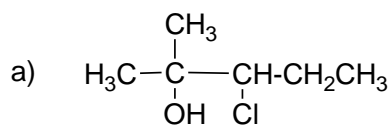
- 1) 3-метилгексен-5-ол-3;
- 2) 3,4-диметилгександиол-2,3;

- 3) 3-метокси-2,4-диметилпентанол-2;
- 4) 1,2,3,4-тетрагидроксипентан;
- 5) метил-*трет*-бутиловый эфир.

Для соединения **4** изобразите структуры всех стереоизомеров с помощью проекций Фишера. На примере одной из структур укажите абсолютную конфигурацию всех асимметрических атомов углерода.

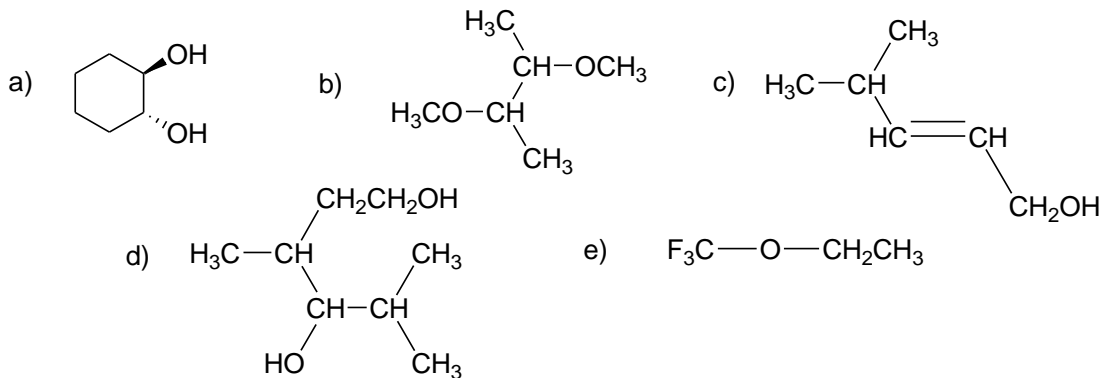
A-11. Изобразите структурные формулы всех изомерных спиртов и простых эфиров нециклического строения, отвечающих составу C_4H_8O . Назовите их по номенклатуре IUPAC. Укажите соединения, содержащие асимметрический атом углерода, изобразите для них по одному стереоизомеру с помощью проекционных формул Фишера, укажите абсолютную конфигурацию асимметрического центра. Укажите соединения, для которых возможна геометрическая изомерия. Изобразите геометрические изомеры в виде проекционных формул и укажите конфигурацию двойной связи с помощью E,Z-номенклатуры.

A-12. Назовите соединения, структурные формулы которых приведены ниже:



Напишите проекционные формулы всех геометрических и оптических стереоизомеров соединения b), обозначьте абсолютную конфигурацию асимметрического центра.

A-13. Назовите соединения, структурные формулы которых приведены ниже:



Напишите проекционные формулы всех оптических стереоизомеров соединения b), обозначьте абсолютную конфигурацию асимметрических центров.

A-14. Напишите структурные формулы 2,3- и 2,4-пентандиолов. Изобразите для каждого из них проекционные формулы всех стереоизомеров, все ли они будут оптически активными? Укажите абсолютную конфигурацию асимметрических центров.

A-15. Напишите проекционные формулы следующих соединений:

- 1) (Z)-2-пентен-1-ол;
- 2) (R)-1,2,5-пентантриол;
- 3) (1R, 2R)-1,2-циклогександиол;
- 4) (S)-2-метоксипропанол-1;
- 5) (R)-2-метокси-(S)-3-гидроксибутан.

Раздел Б. Структура и реакционная способность

Б-1. Предложите простую химическую пробу, чтобы отличить друг от друга соединения в следующих парах:

- а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$;
 - б) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ и $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$.
- Укажите аналитический эффект.

Б-2. Расположите соединения в порядке убывания их кислотных свойств: а) H_2O , б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, в) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$, г) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, д) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$. Аргументируйте свой ответ.

Б-3. С помощью каких химических реакций можно различить следующие пары соединений?

- а) $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;
- б) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;
- в) $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;
- г) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$.

Б-4. Каждое из приведенных ниже соединений может быть синтезировано по реакции $\text{S}_{\text{N}}2$ -типа. Предложите комбинацию исходного соединения и нуклеофильного реагента, которые приведут к указанным веществам: а) CH_3Cl ; б) $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$; в) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$; г) $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$; д) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

Б-5. Расположите соединения каждой группы в порядке изменения реакционной способности в $\text{S}_{\text{N}}2$ -реакциях:

- 1) *трет*-бутанол; изобутанол; *н*-бутиловый спирт; *втор*-бутанол.
- 2) циклогексанол; циклобутанол; циклопропанол.

Аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме реакции.

Б-6. Сравните реакционную способность в реакциях расщепления приведенных ниже простых эфиров под действием HI :

- а) этилвиниловый эфир;
- б) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$;
- в) этилаллиловый эфир;
- г) метил-*трет*-бутиловый эфир

Выскажите предположения о механизме реакции.

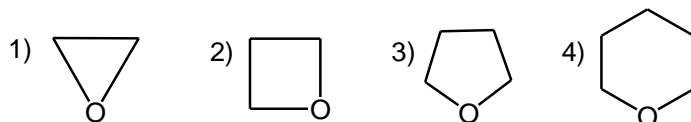
Б-7. Почему реакции элиминирования в спиртах (внутримолекулярная дегидратация) всегда идут по механизму $\text{E}1$, даже для первичных спиртов, в то время как реакции отщепления галогеноводорода в алкилгалогенидах могут осуществляться как по $\text{E}1$ - так и по $\text{E}2$ -механизму?

Б-8. Расположите перечисленные ниже спирты в порядке изменения реакционной способности в $\text{S}_{\text{N}}1$ -реакциях:

а) *трет*-бутанол; б) метанол; в) аллиловый спирт; г) *втор*-бутанол.

Аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме реакции.

Б-9. Сравните реакционную способность в реакциях расщепления циклических простых эфиров под действием концентрированной HI при нагревании:



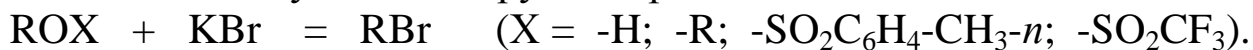
Выскажите предположения о механизме реакции.

Б-10. Расположите спирты в порядке убывания их кислотных свойств:

- а) CH_3OH ;
- б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;
- в) $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{-OH}$
- г) $\text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Аргументируйте свой ответ. Приведите реакции (не менее двух), подтверждающие кислотные свойства спиртов.

Б-11. Расположите приведенные ниже соединения в порядке легкости замещения уходящей группы при взаимодействии с KBr .



Какая группа может считаться «хорошо уходящей» группой? Укажите, когда для осуществления реакции необходимо присутствие кислоты.

Б-12. При обработке смеси этилового и пропилового спиртов серной кислотой образуется смесь трех эфиров. Каких? Из смеси *трет*-бутилового и этилового спиртов образуется с хорошим выходом один эфир. Какой? Объясните эти результаты.

Б-13. Объясните, почему диметилсульфат является более хорошим метилирующим реагентом, чем метилиодид в реакции со спиртами.

Б-14. Расположите спирты в порядке их реакционной способности к дегидратации, дайте обоснование:

- бутанол-1;
- бутанол-2;
- 2-метилпропанол-2;
- 3-метилбутанол-2.

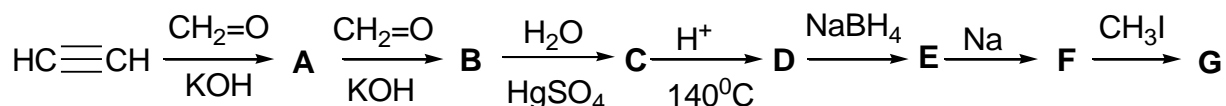
Б-15. Расположите спирты в порядке уменьшения их реакционной способности по отношению к водному раствору HBr ? Дайте обоснование:

- циклопентилкарбинол;
- 1-метилциклопентанол;
- транс*-2-метилциклопентанол;
- циклобутанол.

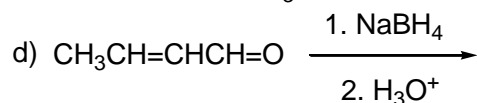
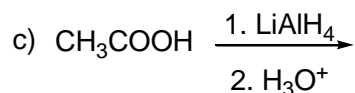
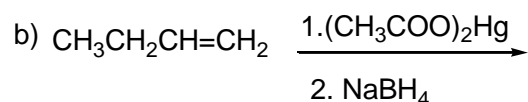
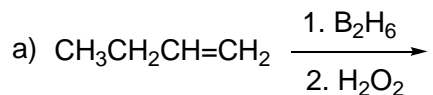
Раздел В. Способы получения и химические свойства

В-1.

а) Выполните последовательность превращений. Укажите, на какой стадии проявляются кислотные свойства спирта.

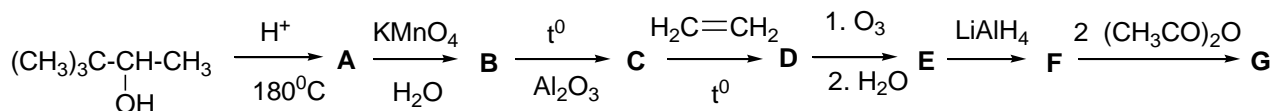


б) Закончите приведенные ниже реакции:

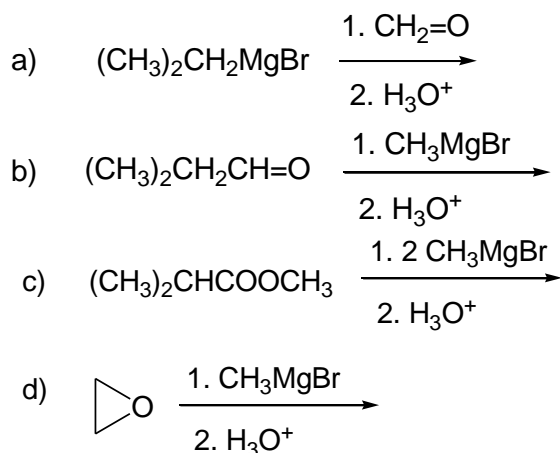


В-2.

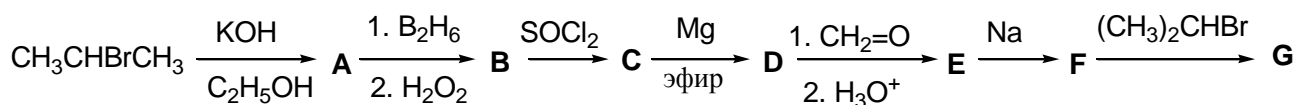
а) Выполните последовательность превращений, укажите стадию, на которой происходит реакция ацилирования.



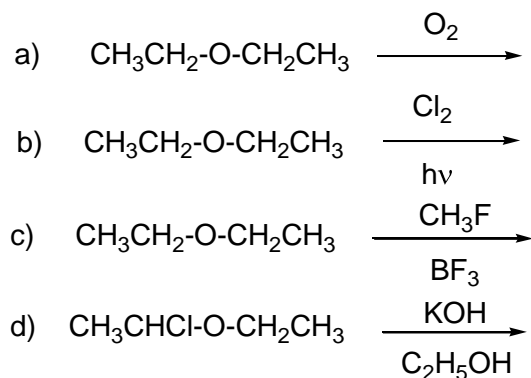
б) Закончите приведенные ниже реакции:

**В-3.**

а) Выполните последовательность превращений, укажите стадию, на которой происходит реакция Вильямсона.

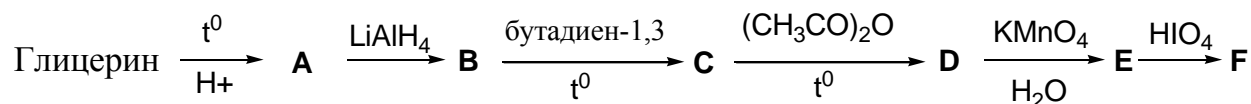


б) Закончите приведенные ниже реакции:

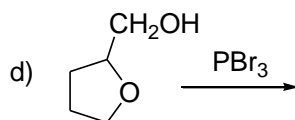
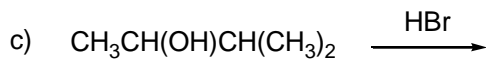
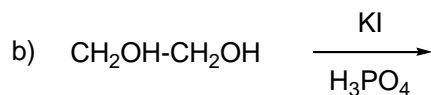
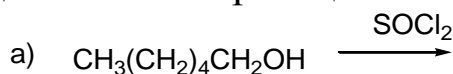


В-4.

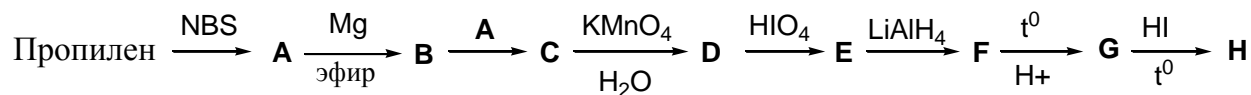
а) Выполните последовательность превращений, укажите стадию, на которой происходит реакция ацилирования.



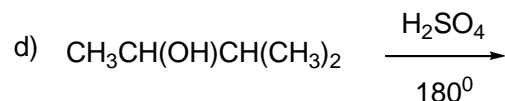
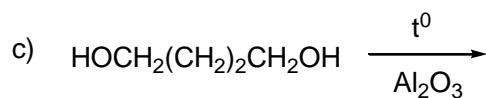
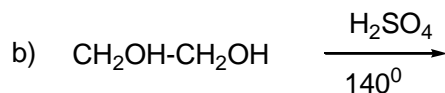
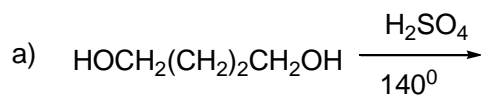
б) Закончите приведенные ниже реакции:

**В-5.**

а) Выполните последовательность превращений, укажите реакцию нуклеофильного замещения.

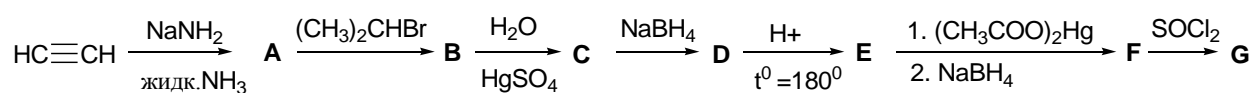


б) Закончите приведенные ниже реакции:

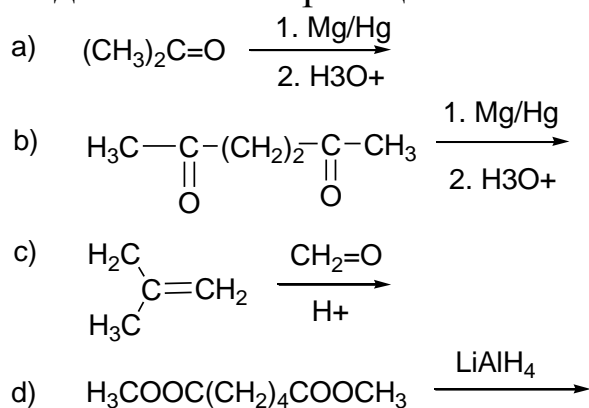


В-6.

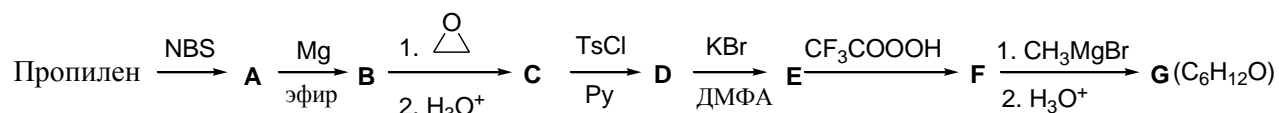
а) Выполните последовательность превращений, укажите стадию, на которой происходит реакция гидроксимеркурирования.



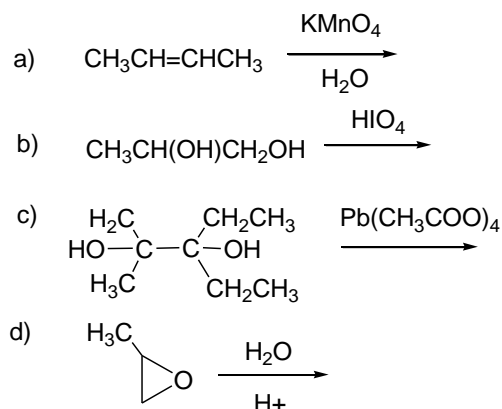
б) Закончите приведенные ниже реакции:

**В-7.**

а) Выполните последовательность превращений, укажите стадию, на которых происходят реакции нуклеофильного замещения.

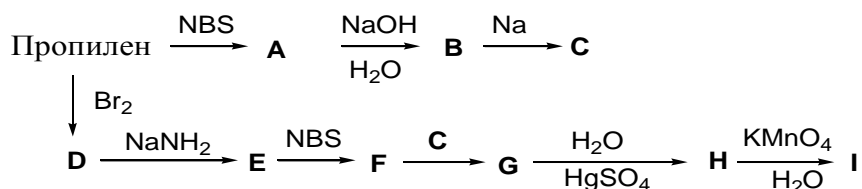


б) Закончите приведенные ниже реакции:

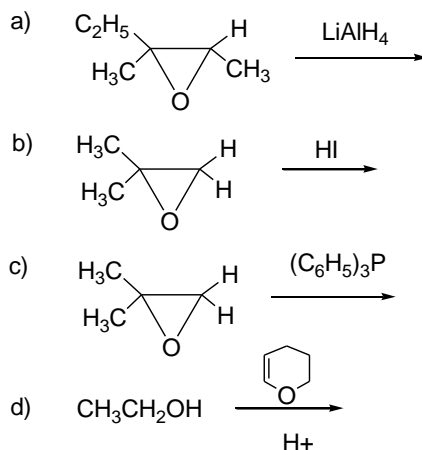


В-8.

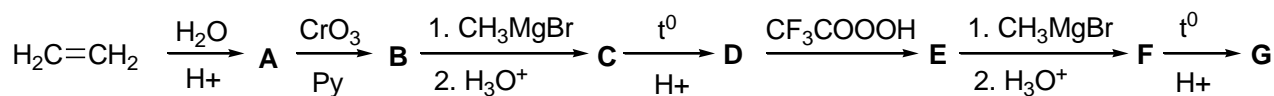
а) Выполните последовательность превращений, укажите стадию, на которой проявляются кислотные свойства спирта.



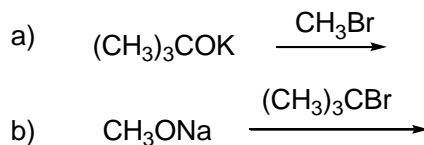
б) Закончите приведенные ниже реакции:

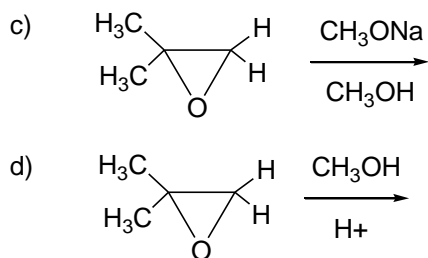
**В-9.**

а) Выполните последовательность превращений, укажите стадию, на которой происходит реакция Прилежаева.

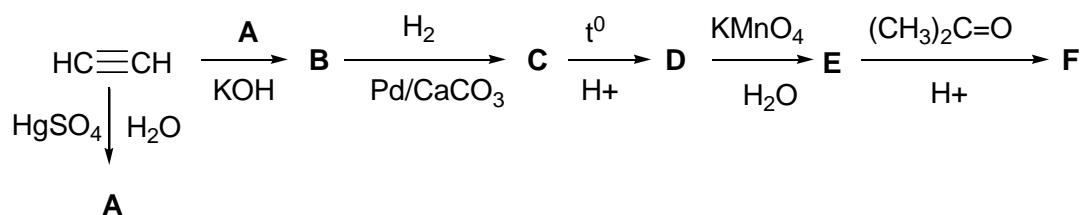


б) Закончите приведенные ниже реакции:

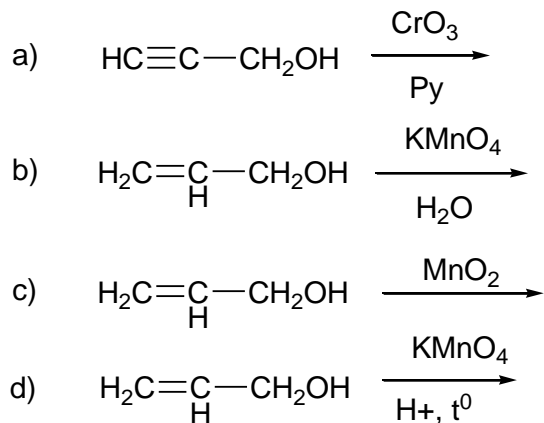


**B-10.**

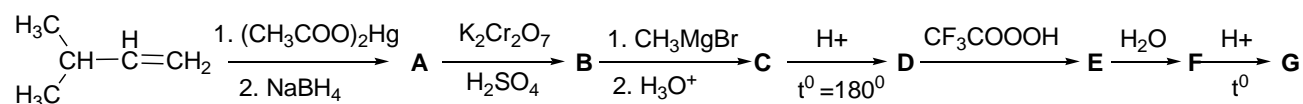
а) Выполните последовательность превращений, укажите стадию, на которой спирт используется как нуклеофильный реагент.



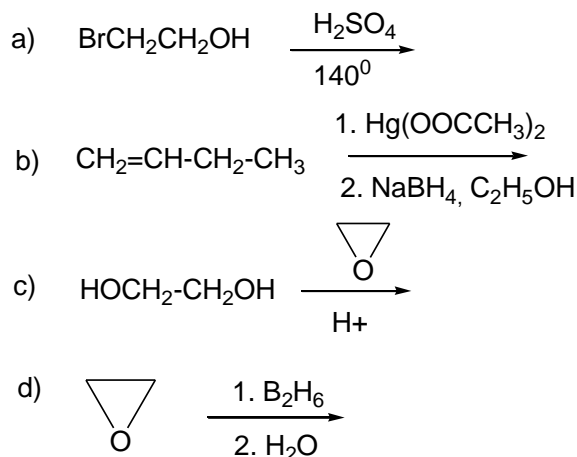
б) Закончите приведенные ниже реакции:

**B-11.**

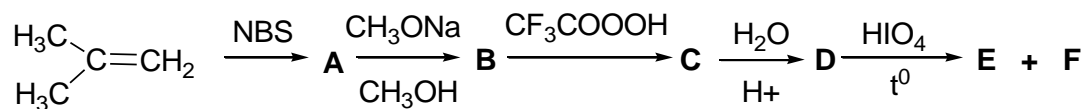
а) Выполните последовательность превращений, укажите, на какой стадии происходит реакция гидроксимеркурирования.



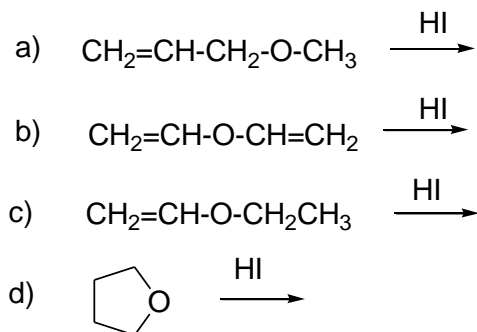
б) Закончите приведенные ниже реакции:

**V-12.**

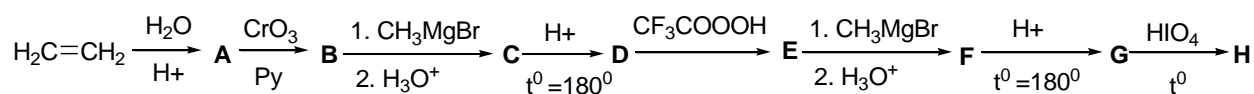
a) Выполните последовательность превращений, укажите, на какой стадии происходит реакция нуклеофильного замещения.



б) Закончите приведенные ниже реакции:

**V-13.**

a) Выполните последовательность превращений, укажите на какой стадии происходит реакция Прилежаева.



б) Закончите приведенные ниже реакции:

- a) $\text{HOCH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{Cu(OH)}_2}$
- b) $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{Na}}$
- c) $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{эфир}]{\text{Mg}}$
- d) $\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow[\text{эфир}]{\text{CH}_3\text{MgBr}}$

В-14.

а) Выполните последовательность превращений, укажите на какой стадии происходят кислотные свойства спирта.

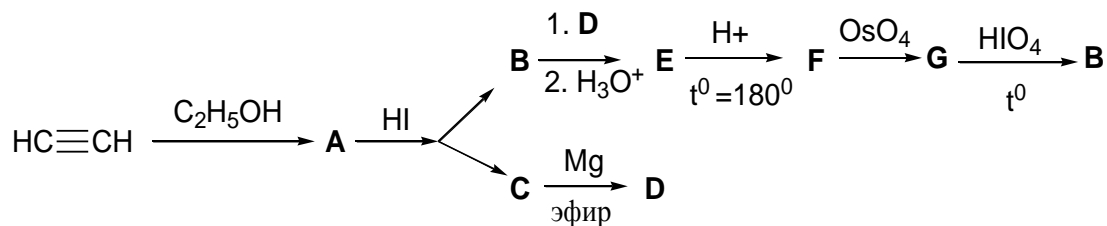


б) Закончите приведенные ниже реакции:

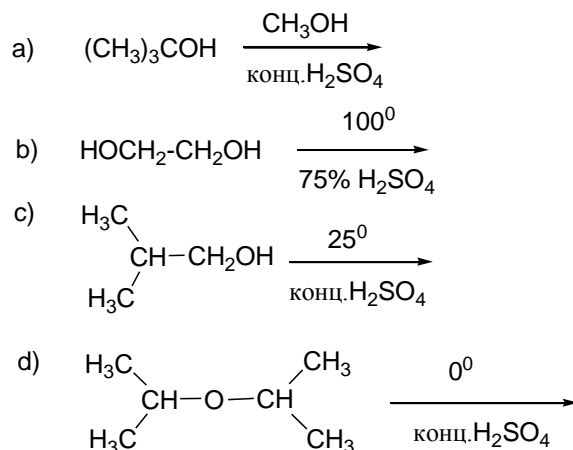
- a) $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH-OH} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \xrightarrow{\text{CH}_2\text{N}_2}$
- b) $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH-CH}_2\text{OH} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \xrightarrow[\text{NaOH}]{(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4}$
- c) $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{CH}_3\text{OH}}$
- d) $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{Ca(OH)}_2}$

В-15.

а) Выполните последовательность превращений, укажите, на какой стадии происходит реакция нуклеофильного замещения.

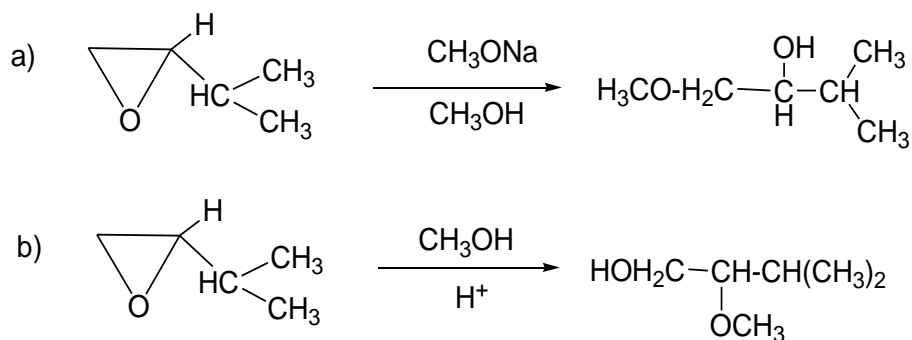


б) Закончите приведенные ниже реакции:

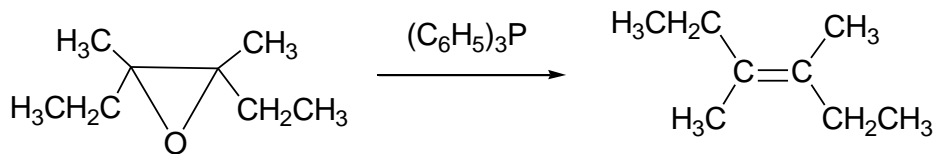


Раздел Г. Механизмы реакций

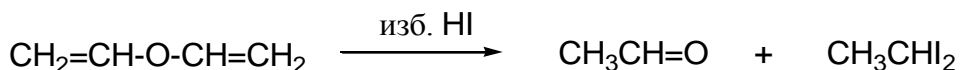
Г-1. Используя представления о механизме, объясните результаты следующих реакций:



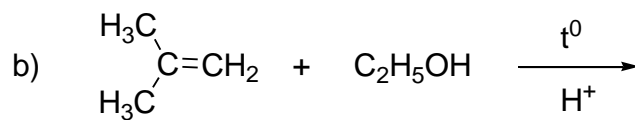
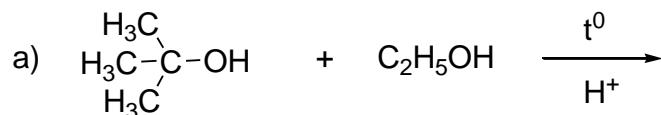
Г-2. Предложите механизм для приведенного ниже превращения:



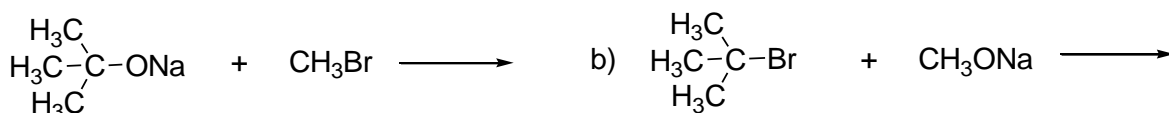
Г-3. Предложите механизм расщепления дивинилового эфира в кислой среде:



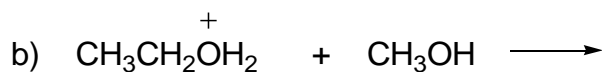
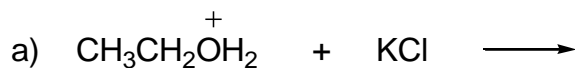
Г-4. Объясните, используя представления о механизме, какой метод целесообразнее применить для синтеза этил-*трет*-бутилового эфира.



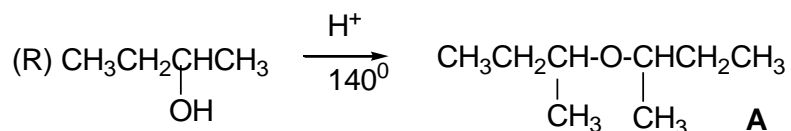
Г-5. Объясните, используя представления о механизме, какой метод целесообразнее применить для синтеза метил-*трет*-бутилового эфира.



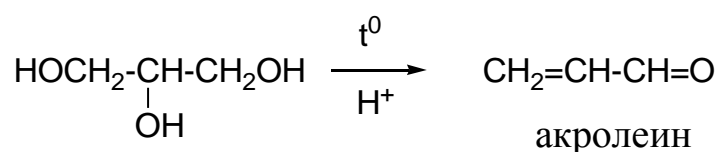
Г-6. Анализируя изменение полярности в переходном состоянии, укажите, какой растворитель (ацетон, $\mu=2,71\text{D}$ или диэтиловый эфир, $\mu=1,14\text{D}$) может быть рекомендован для проведения следующих реакций:



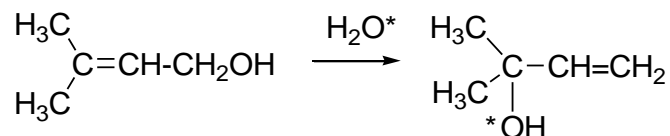
Г-7. Укажите, используя представления о механизме, какой будет конфигурация асимметрических центров в эфире **A**, полученном путем межмолекулярной дегидратации (R)-бутанола-2.



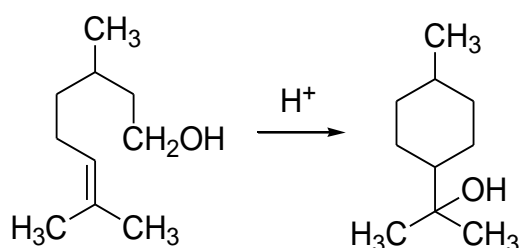
Г-8. Предложите механизм, объясняющий образование акролеина из глицерина при нагревании его с кислотой.



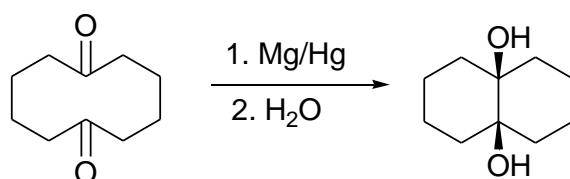
Г-9. Предложите механизм, объясняющий результат следующей реакции:



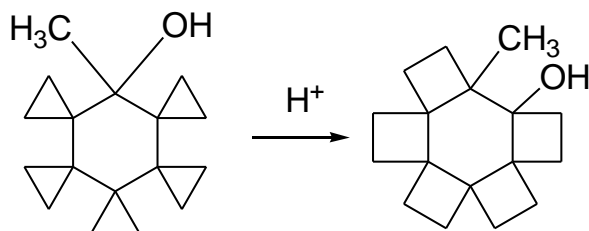
Г-10. Предложите механизм, объясняющий превращение нерола в α -терпинеол в кислой среде.



Г-11. Объясните результат приведенной ниже реакции, используя представления о механизме *пинаконового восстановления*.

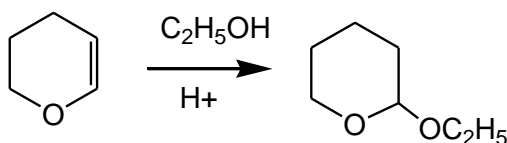


Г-12. Предложите механизм, объясняющий приведенное ниже превращение 16-метилпентаспиро[2,0,2,0,2,0,2,1]гексадекан-16-ола в 2-метилгексацикло[12,2,0,0^{2,5},0^{5,8},0^{8,11},0^{11,14}]гексадекан-1-ол при обработке кислотой.

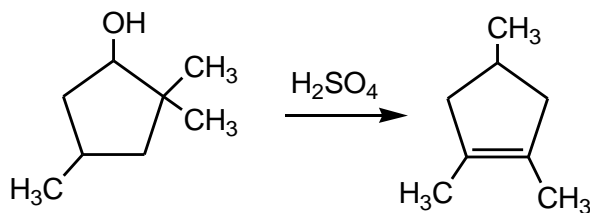


Г-13. 2,3-дигидро-4Н-пиран (ДГП) используется как защитная группа для спиртовых функциональных групп. В кислой среде ДГП легко образует эфиры со спиртами, в разбавленной кислоте защитную группу можно легко удалить.

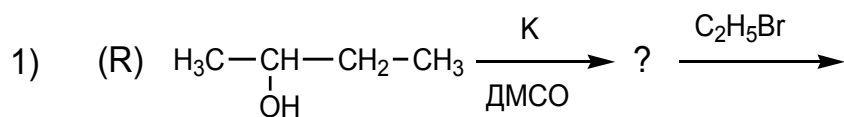
Приведите механизм введения защитной группы в реакции:

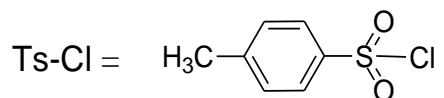
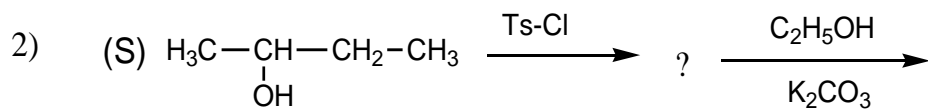


Г-14. Предложите механизм следующего превращения:



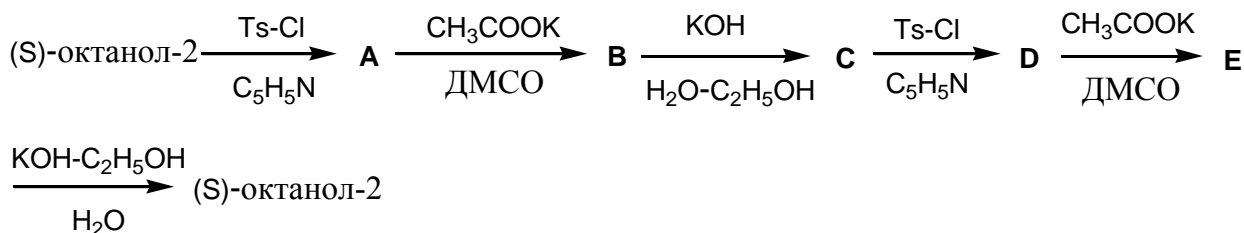
Г-15. Предскажите стереохимический результат реакций 1) и 2). Аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме S_N-реакций.



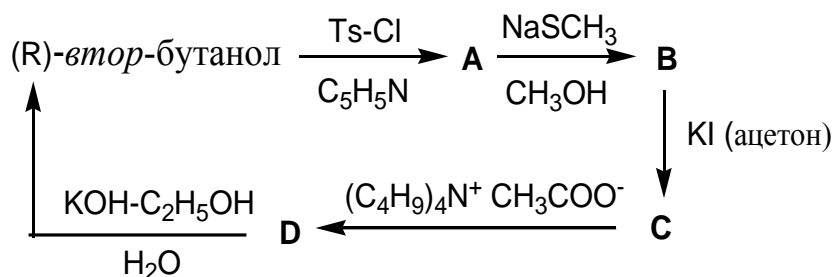


Раздел Д. Стереохимические аспекты реакций спиртов и простых эфиров

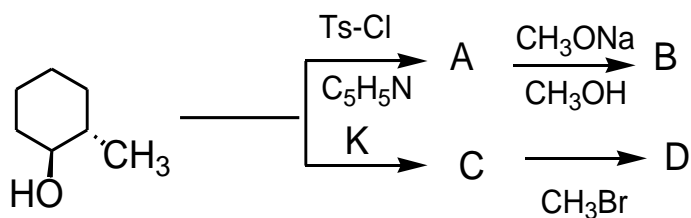
Д-1. Расшифруйте цепочку превращений и укажите конфигурацию (R или S) соединений на каждой из стадий приведенного цикла:



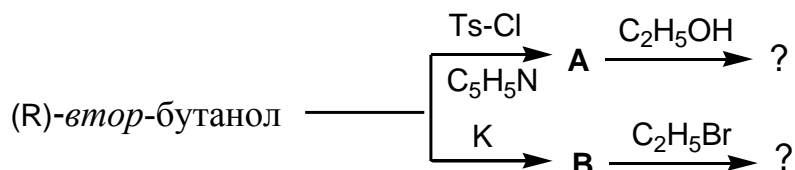
Д-2. Расшифруйте цепочку превращений и укажите конфигурацию (R или S) соединений на каждой из стадий приведенного цикла:



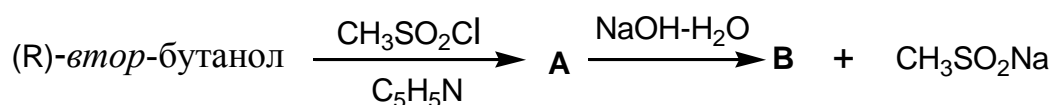
Д-3. Укажите, как изменится конфигурация реакционного центра в случае каждого из приведенных превращений:



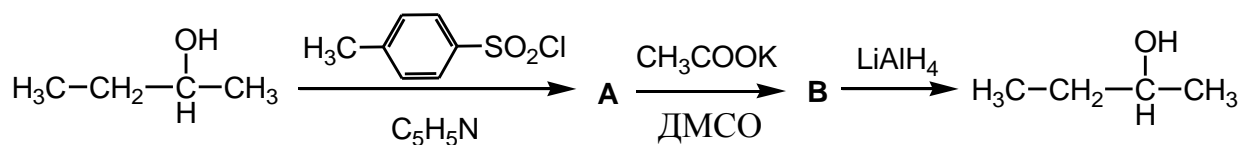
Д-4. Укажите, как изменится конфигурация реакционного центра в каждом случае:



Д-5. Укажите конфигурацию соединений **A** и **B** в приведенной схеме превращений. Аргументируйте свой ответ.

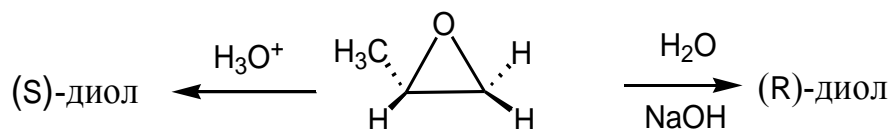


Д-6. Экспериментально осуществляют следующий цикл реакций:

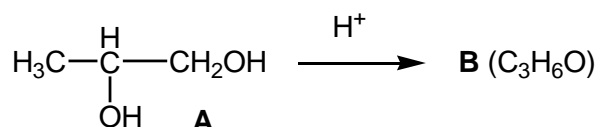


Последняя стадия возвращает нас к исходному спирту, но с обращенной конфигурацией. На какой стадии произошло обращение конфигурации? Каков механизм этой стадии?

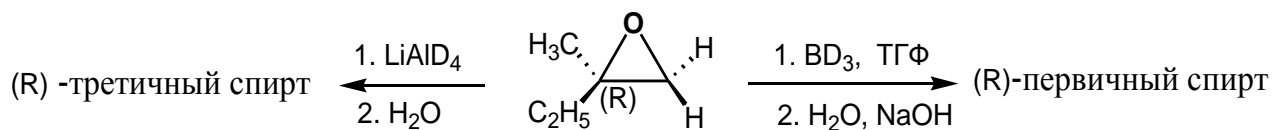
Д-7. Закончите уравнения реакций, объясните стереохимию процесса:



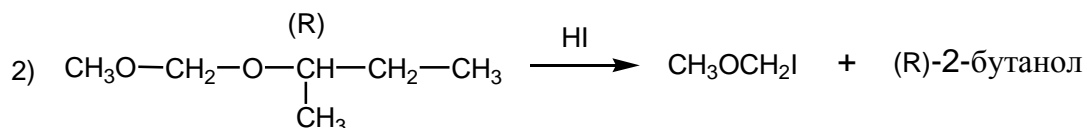
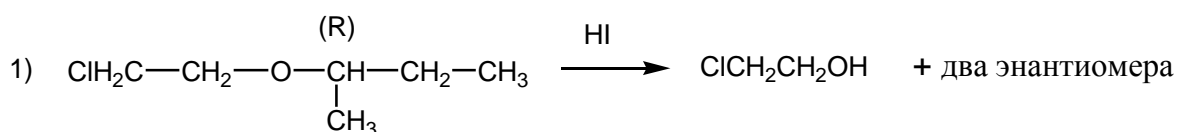
Д-8. Оптически активный диол **A** нагрели в присутствии серной кислоты. Будет ли продукт **B** оптически активным?



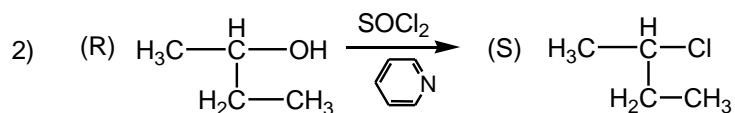
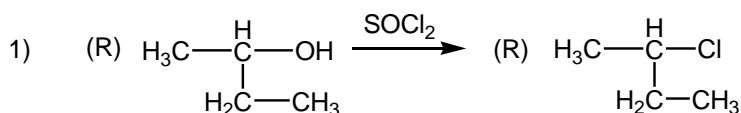
Д-9. Закончите уравнения реакций, объясните стереохимию процесса:



Д-10. Напишите проекционные формулы продуктов реакций, объясните стереохимию процесса:

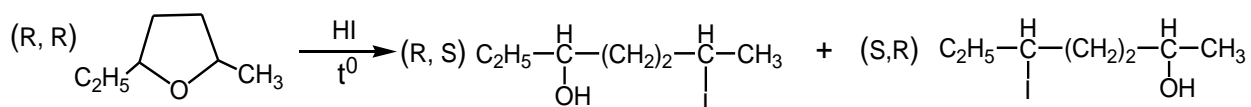


Д-11. Используя представления о механизме, объясните изменение стереохимического результата реакции в присутствии пиридина.

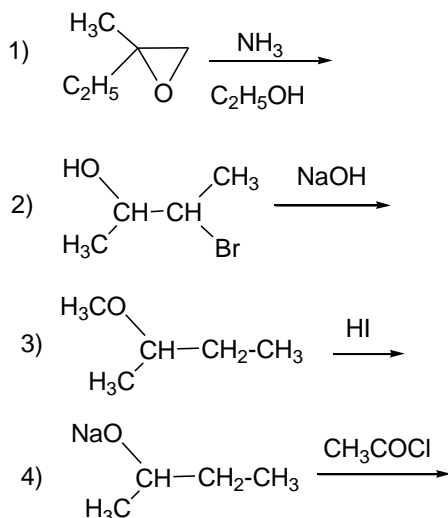


Д-12. Объясните, почему оптически активный гликоль **A** при нагревании в присутствии кислоты образует продукт **B**, для которого не может быть стереоизомеров.

Д-13. Объясните стереохимический результат расщепления тетрагидрофурана **A** иодистоводородной кислотой.



Д-14. Укажите реакции, в которых сохраняется конфигурация асимметрических атомов углерода, аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме реакций:



Д-15. Объясните, почему гидроксирование по Вагнеру цис-бутена-2 приводит к образованию *мезо*-гликоля **A**, в то время как получение гликоля эпоксицированием и последующим гидролизом в кислой среде дает *трео*-гликоль **B**. Используйте для объяснения конформационные формулы.

Раздел Е. Целевые синтезы

Е-1. Предложите пути превращения этанола в следующие соединения:

- бутадиен-1,3;
- дивиниловый эфир;
- тетрагидрофуран.

Е-2. Предложите пути превращения ацетилен в следующие соединения:

- этилацетат;
- этанол;
- этиленгликоль.

Е-3. Предложите пути превращения ацетилена в следующие соединения:

- а) бутандиол-2,3;
- б) бутанол-2;
- в) 3-гидрокси-2,4-диметилтетрагидрофуран.

Е-4. Предложите пути превращения пропина в следующие соединения:

- а) 2,3-диметилбутандиол-2,3;
- б) изопропиловый спирт;
- в) пропиловый спирт.

Е-5. Предложите пути превращения этилена в следующие соединения:

- а) диацетатэтиленгликоля;
- б) 1,2-дигидроксициклогексан;
- в) диэтиленгликоль.

Е-6. Предложите пути превращения этилена в следующие соединения:

- а) винилэтиловый эфир;
- б) винилацетат;
- в) моноэтиловый эфир этиленгликоля (этилцеллозольв).

Е-7. Предложите пути превращения 2-метилбутанола-2 в следующие соединения:

- а) 2-метилбутандиол-2,3;
- б) 3-метилбутанол-2;
- в) 2,2-диметилпропаналь.

Е-8. Предложите пути превращения *n*-бутанола в следующие соединения:

- а) 2-метоксибутан;
- б) 2,3-эпоксибутан;
- в) 1,2,3-тригидроксибутан.

Е-9. Предложите пути превращения этилена в следующие соединения:

- а) глиоксаль;
- б) 1,4-диоксан;
- в) этилацетат.

Е-10. Предложите пути превращения 2,3-эпоксибутана в следующие соединения:

- а) уксусный альдегид;
- б) бутен-2;
- в) 2-гидрокси-3-этоксидбутан.

Е-11. Предложите пути превращения пропанола в следующие соединения:

- а) 2-хлор-2-метилпентан;
- б) 2,3-диметибутандиол-2,3;
- в) диизопропиловый эфир.

Е-12. Предложите пути превращения *трет*-бутанола в следующие соединения:

- а) 1-метокси-2-метилпропан;
- б) 2-метилпропандиол-1,2;
- в) изомасляная кислота.

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

- а) 2,3-диметилбутандиол-2,3;
- б) изопропиловый эфир пропионовой кислоты;
- в) 3,3-диметилбутанон-2.

Е-14. Предложите пути превращения изопропанола в следующие соединения:

- а) диаллиловый эфир;
- б) пропиловый эфир пропионовой кислоты;
- в) аллиловый спирт.

Е-15. Предложите пути превращения глицерина в следующие соединения:

- а) аллиловый спирт;
- б) ацетон;
- в) аллиловый эфир пропионовой кислоты.

Раздел Ж. Определение структуры по свойствам

Ж-1. Ацетон, взаимодействуя с газообразным углеводородом в присутствии амида натрия, при последующей обработке водой образует соединение **A** (C_5H_8O), которое обесцвечивает бромную воду, не реагирует с $NaBH_4$.

Гидратация соединения **A** в присутствии сульфата ртути в сернокислом растворе дает продукт **B** ($C_5H_{10}O_2$), который не обесцвечивает бромную воду, но реагирует с $NaBH_4$, превращаясь в соединение **C** ($C_5H_{12}O_2$).

При действии иодной кислоты как соединение **B**, так и соединение **C** образуют по два продукта, причем одним из них в обоих случаях является ацетон. В случае окисления **B** – вторым продуктом является **D** ($C_2H_4O_2$), а в случае окисления **C** – продукт **E** (C_2H_4O). **E** легко превращается в **D** под действием реактива Толленса.

Определите структуры всех перечисленных соединений. Напишите уравнения указанных превращений.

Ж-2. Определите структуру соединения **A** ($C_6H_{14}O_2$), не обладающего оптической активностью и реагирующего с иодистым метилмагнием с выделением двух молей метана; в кислой среде соединение **A** превращается в соединение **B** ($C_6H_{12}O$) также оптически неактивное, реагирующее с CH_3MgI без выделения газа, а при действии натрийборгидрида образующее смесь энантиомерных спиртов – 3,3-диметилбутанолов-2.

Ж-3. Соединение **A** (C_5H_8O) не реагирует с металлическим натрием и реактивом Гриньяра, обесцвечивает бромную воду, превращаясь в соединение **B** ($C_5H_8Br_4O$), а под действием избытка иодистоводо-

родной кислоты соединение **A** образует два продукта **C** (C_2H_4O) и **D** ($C_3H_6I_2$), которое может существовать в виде двух энантиомеров. Определите структуры всех перечисленных соединений **A** – **D**, напишите уравнения всех реакций.

Ж-4. Соединение **A** ($C_4H_{10}O_2$) при дегидратации образует смесь двух веществ **B** (C_4H_8O) и **C** (C_4H_6). Вещество **C**, присоединяя 1 моль HCl при $25^\circ C$ превращается в смесь двух изомерных хлоридов **D** и **E** (C_4H_7Cl). Соединение **B** не способно к присоединению HCl . Установите строение всех соединений и напишите уравнения реакций.

Ж-5. Соединения **A** (C_3H_7MgBr) и **B** (C_3H_6O) при взаимодействии и последующем гидролизе образуют продукт **C**, нагревание которого с конц. H_2SO_4 приводит к соединению **D**. Единственным продуктом озонлиза соединения **D** является ацетон. Определите структуры всех соединений, напишите уравнения реакций.

Ж-6. Установите структуру соединения **A** (C_4H_8O), которое не обладает оптической активностью, не реагирует с металлическим натрием и не обесцвечивает бромную воду. При взаимодействии с подкисленным водным раствором соединение **A** превращается в продукт **B** ($C_4H_{10}O_2$), дающий синее окрашивание при взаимодействии с гидроксидом меди (II). Дальнейшее нагревание соединения **B** в присутствии кислоты приводит к образованию **C** (C_4H_8O), который с реактивом Толленса дает реакцию серебряного зеркала. Напишите уравнения всех реакций.

Ж-7. Напишите возможную структуру соединения **A** ($C_7H_{16}O$), которое при действии метилмагнийхлорида выделяет метан, а при нагревании с концентрированной серной кислотой превращается в соединение **B** (C_7H_{14}), образующий при озонлизе смесь уксусного и изовалерианового альдегидов.

Ж-8. Два спирта **A** и **B** при действии HBr образуют изомерные бромпроизводные, дающие при нагревании со спиртовым раство-

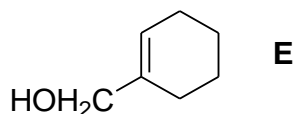
ром щелочи один и тот же алкен – 2-метилбутен-2. Установите строение спиртов **A** и **B**, напишите уравнения реакций.

Ж-9. Соединение **A** – первичный бромид обесцвечивает бромную воду, легко гидролизуется водным раствором щелочи, образуя смесь изомерных спиртов **B** и **C**. При пропускании последних через нагретую трубку, содержащую медь, образуются кротоновый альдегид и метилвинилкетон. Установите строение всех соединений, напишите уравнения реакций.

Ж-10. При нагревании соединения **A** с концентрированной серной кислотой выделено два соединения **B** и **C**. Соединение **B** ($C_8H_{18}O$) не реагирует с металлическим натрием, не обесцвечивает водный раствор перманганата калия, соединение **C** (C_4H_8) обесцвечивает бромную воду.

Соединение **A** при нагревании с $KMnO_4$ в кислой среде образует изомаляновую кислоту. Установите строение всех соединений, напишите уравнения реакций.

Ж-11. Соединение **A** (C_5H_8O), не обладающее оптической активностью, обесцвечивает бромную воду, мгновенно реагирует с реактивом Лукаса, образуя смесь изомерных хлоридов **B** и **C** (C_5H_7Cl). Соединение **B** может вступать в реакцию диенового синтеза с этиленом, превращаясь в аддукт **D** ($C_7H_{12}O$), который после щелочного гидролиза образует соединение **E**.



Определите структуры соединений **A** - **E**, напишите уравнения всех реакций. Объясните факт образования двух изомерных хлоридов **B** и **C** из соединения **A**.

Ж-12. Определите структуру соединения **A** ($C_6H_{12}O$), если известно, что оно не реагирует с металлическим натрием, обесцвечивает бромную воду, а под действием концентрированной HI образует смесь двух соединений **B** (C_3H_6O) и **C** (C_3H_7I).

Соединение **C** при действии магниевой стружки в эфире превращается в продукт **D** (C_3H_7MgI), который при взаимодействии с соединением **B** и последующем гидролизе образует 2,3-диметилбутанол-2. Напишите уравнения всех реакций.

Ж-13. Определите структуру соединения **A** (C_4H_9ClO), обладающего оптической активностью, реагирующего с металлическим натрием с выделением газа, а при нагревании образующим продукт **B** (C_4H_8O), который взаимодействует с метилмагниййодидом без выделения метана, превращаясь после гидролиза в соединение **C** ($C_5H_{12}O$), которое может быть оптически активным и реагирует с метилмагниййодидом выделяя метан.

Нагревание соединения **C** над оксидом алюминия приводит к триметилэтилену. Напишите уравнения всех реакций.

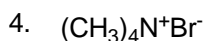
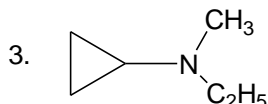
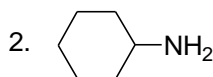
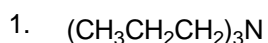
Ж-14. Определите структуру соединения **A** ($C_5H_{12}O$), которое взаимодействует с металлическим натрием, выделяя газ, но не изменяется при нагревании над оксидом алюминия. Выдерживание соединения **A** в растворе с концентрированной кислотой без нагревания приводит к изомерному соединению **B**, которое также реагирует с металлическим натрием, а при нагревании над оксидом алюминия образует 2-метилбутен-2. Напишите уравнения всех реакций приведенных в задаче.

Ж-15. Определите структуру соединения **A** ($C_6H_{14}O_2$), которое может существовать в виде трех стереоизомеров, из них два – оптически активны. При нагревании с кислотой соединение **A** превращается в оптически неактивное соединение **B** ($C_6H_{12}O$), которое при взаимодействии с боргидридом натрия образует 3,3-диметилбутанол-2. Напишите уравнения всех реакций.

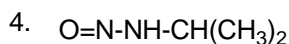
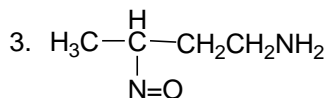
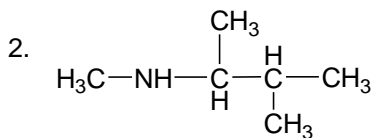
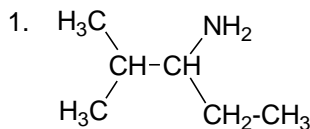
АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

Раздел А. Изомерия и номенклатура

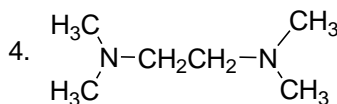
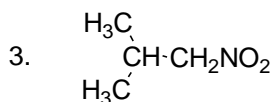
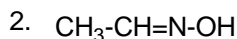
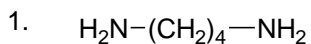
А-1. Назовите следующие соединения:



А-2. Назовите следующие соединения:



А-3. Назовите следующие соединения:



А-4. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) 3-амино-2-метилпентан;
- б) циклогексиламин;
- в) 1-нитро-2-метилпропан;
- г) α -аминопропионовая кислота.

А-5. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) N-метил- α -аминопропионовая кислота;
- б) 1-амино-2-нитро-2-метилпропан;
- в) тетраэтиламмоний-гидросульфат;
- г) моноамид α -аминоянтарной кислоты.

A-6. Напишите структуры четырех изомеров, отвечающих составу $C_3H_7NO_2$: все изомеры должны принадлежать к классу аминокислот или их производных. Назовите все соединения.

A-7. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- N,N-диметил-1-аминопропан;
- N-пропил-1-амино-2-метилпропан;
- метиламмоний-сульфат;
- 2-нитрозо-2-нитробутан.

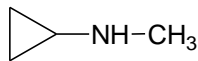
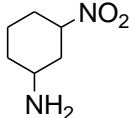
A-8. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- метилдиэтилаллиламмоний-йодид;
- амид аланина;
- N,N,N,N-тетраметилэтилендиамин;
- N-нитрозо-1-аминопропан.

A-9. Назовите следующие соединения:

- $NO_2-CH_2-NO_2$
- $CH_3CH=NH$
- $H_2N-(CH_2)_3-C \begin{matrix} O \\ // \\ NH_2 \end{matrix}$
- $H_2N-(CH_2)_3-N \begin{matrix} CH_3 \\ / \\ CH_3 \end{matrix}$

A-10. Назовите следующие соединения:

- 
- $H_2N-CH_2-C \begin{matrix} O \\ // \\ ONH_4 \end{matrix}$
- 
- $H_3C-H_2C-C \begin{matrix} H \\ | \\ H_2C-NO_2 \\ | \\ NO_2 \end{matrix}$

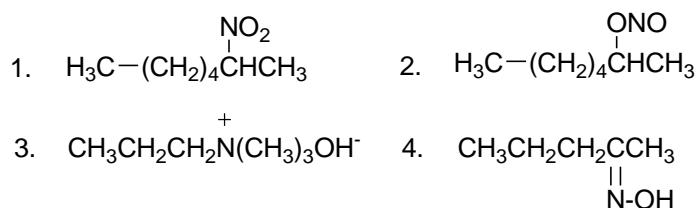
A-11. Назовите следующие соединения:

- $[(CH_3)_2CH]_2NH$
- $H_2N-CH_2-CH \begin{matrix} CH_3 \\ | \end{matrix} CH_2-NO_2$
- $NH_2(CH_2)_6COOH$
- $H_3C-N \begin{matrix} H_3C \\ / \\ H_3C \end{matrix} -CH_2COOH$

A-12. Приведите структурные формулы следующих соединений:

- а) метилдициклопропиламин;
- б) аммонийная соль аминоэтановой кислоты;
- в) 1-амино-2-нитробутан;
- г) 1,3-диамино-2-метилпропан.

A-13. Назовите следующие соединения:



A-14. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) оксим 3-пентанона;
- б) бутиронитрил;
- в) N,N-диэтилформамид;
- г) N-нитрозо-1-амино-3-нитро-2-метилбутан.

A-15. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) оксим 2,2-диметилциклогексанона;
- б) тетраэтиламмоний-нитрат;
- в) N-метил-3-аминопентан;
- г) 1,4-динитро-2-метилбутан.

Раздел Б. Строение и реакционная способность

Б-1. Напишите таутомерные формы для 2-нитробутана и 1-нитрозо-1-нитробутана. Сравните их устойчивость.

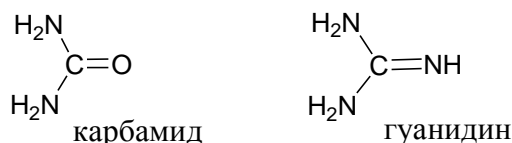
Б-2. Объясните, почему оптически активный (R) 2-нитробутан при стоянии в щелочном растворе теряет свою оптическую активность.

Б-3. Чем обусловлена кислотность нитроалканов? Расположите по убыванию кислотности следующие нитросоединения:

- а) нитрометан;
- б) 2-нитропропан;
- в) динитрометан;
- г) 1-нитропропан;

Аргументируйте свой ответ, учитывая не только эффекты заместителей в исходном соединении, но и в образующемся анионе.

Б-4. Объясните причины практически полного отсутствия основных свойств в карбамиде (мочевине) и проявление очень сильной основности в азамочевине – гуанидине. Аргументируйте свой ответ, учитывая не только эффекты заместителей в исходном соединении, но и в образующемся катионе.



Б-5. Аминокислота – *аланин* (α -аминопропионовая кислота) имеет два кислотных центра: $pK_{a1} = 2,34$ и $pK_{a2} = 9,69$. Для дипептида, образованного из аланина значения pK_a изменяются в противоположных направлениях: $pK_{a1}=3,12$ и $pK_{a2} = 8,30$. Напишите структуры аланина и дипептида – аланилаланина, укажите центры кислотности, определите, каким центрам соответствуют приведенные значения pK_a . Дайте объяснения наблюдаемым изменениям pK_a .

Б-6. Расположите следующие соединения по убыванию их кислотных свойств:

- а) пропин;
- б) пропионовая кислота;
- в) пропанол;
- г) нитрометан.

Аргументируйте свой ответ. Подтвердите уравнением соответствующей реакции наличие кислотных свойств у нитроэтана.

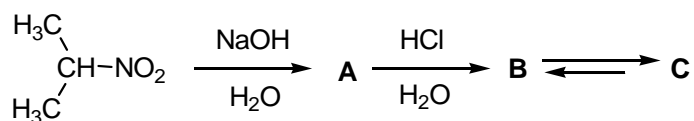
Б-7. Укажите, с какими реагентами нитроэтан будет реагировать как кислота:

- а) $\text{NaHCO}_3 (\text{H}_2\text{O})$;

- б) NaOH (H₂O);
 в) ацетиленид натрия;
 г) этилат натрия.

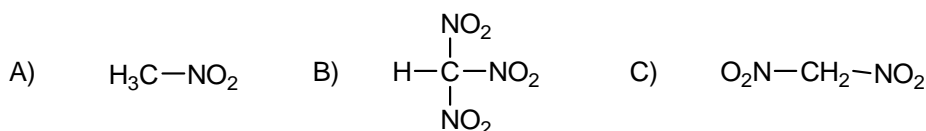
Аргументируйте Ваш ответ. Приведите уравнения соответствующих реакций.

Б-8. Напишите уравнения реакций, которые происходят в результате следующих взаимодействий:



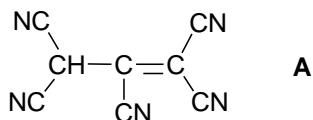
Будет ли изменяться pH среды при переходе от **В** к **С**, дайте объяснение.

Б-9. Среди приведенных ниже нитросоединений укажите обладающее наибольшей кислотностью (диссоциирует даже в воде), аргументируйте свой выбор, напишите для него возможную *аци*-форму.



Какой продукт получится при взаимодействии этого соединения с формальдегидом в присутствии основания?

Б-10. Объясните высокую кислотность соединения **А** (сравнимую с кислотностью серной кислоты).



Б-11. Укажите более сильное основание в приведенных ниже парах соединений:

- а) N,N-диметилформаид и диметиламин;
 б) *n*-пропиламин и *n*-пропанол;

- в) ацетонитрил и этиламин;
 г) оксим ацетона и изопропиламин.
 Аргументируйте Ваш ответ.

Б-12. В кислой среде 2-аминобутандиовая (аспарагиновая) кислота существует в полностью протонированной форме. Сколько центров кислотности у этой формы аспарагиновой кислоты? В какой последовательности они будут депротонироваться при добавлении щелочного раствора? Прокомментируйте Ваш ответ.

Б-13. Основность аминов в воде уменьшается в ряду:

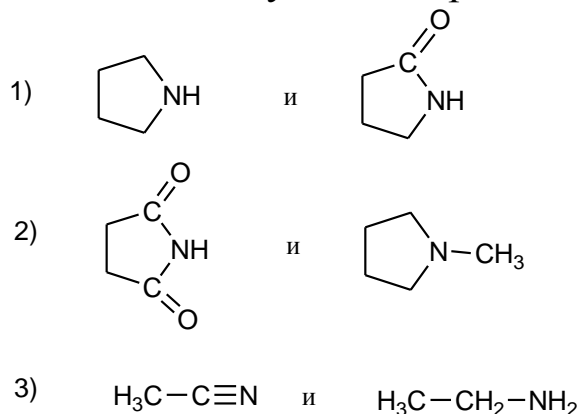


В газовой фазе основность аминов понижается в другой последовательности:



Приведите Ваши объяснения относительно изменения основности аминов в различных условиях.

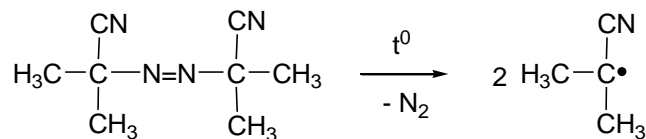
Б-14. Сравните основность следующих пар соединений:



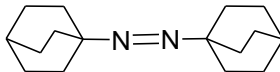
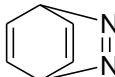
Аргументируйте свой ответ. Укажите, какие из приведенных соединений могут проявлять кислотные свойства под действием сильных оснований. Напишите уравнения соответствующих реакций.

Б-15. Алифатические азосоединения $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}$ при нагревании разлагаются с образованием радикалов $\text{R}\cdot$ и выделением азота, так

α, α' -азо-бис-изобутиронитрил используется как удобный источник радикалов, необходимых для инициирования полимеризации винильных производных.

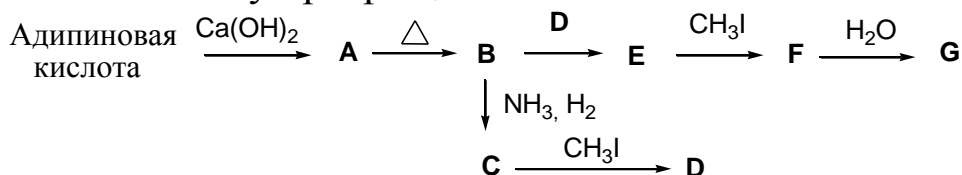


Расположите приведенные ниже азосоединения в порядке возрастания скоростей их термического разложения с выделением азота. Аргументируйте свой ответ.

1. $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
2. $\text{CH}_3-\text{N}=\text{N}-\text{CH}_3$
3. 
4. 

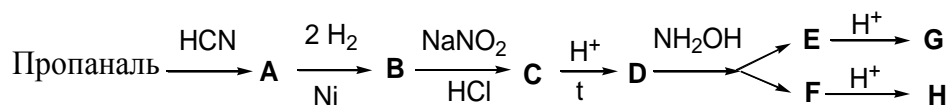
Раздел В. Химические свойства и способы получения

В-1. Выполните схему превращений:



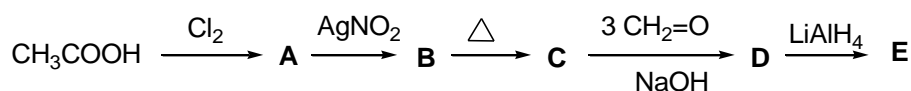
Укажите, на какой стадии образуется енамин.

В-2. Выполните схему превращений:



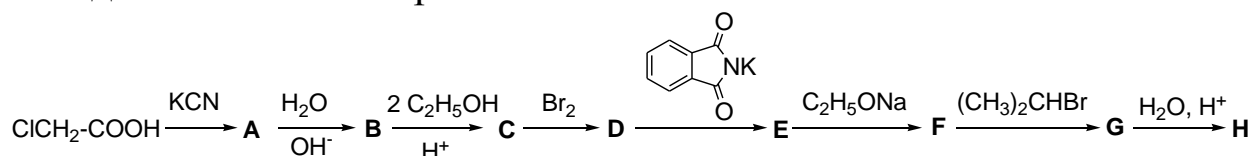
Укажите, на какой стадии происходит перегруппировка Бекмана.

В-3. Выполните схему превращений:

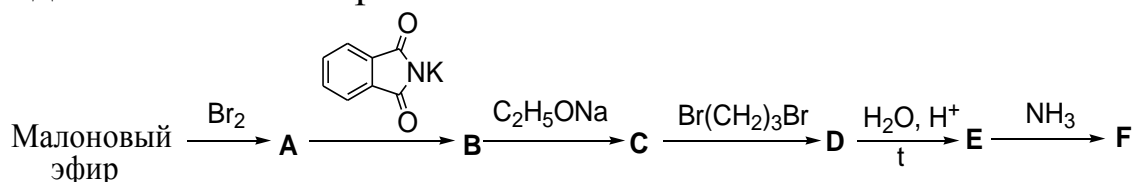


Укажите, на какой стадии происходит реакция, напоминающая по типу альдольно-кетоновую конденсацию.

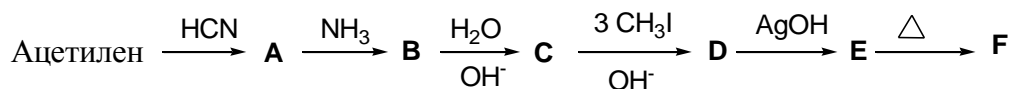
В-4. Выполните схему превращений, укажите на какой стадии происходит синтез по Габриэлю.



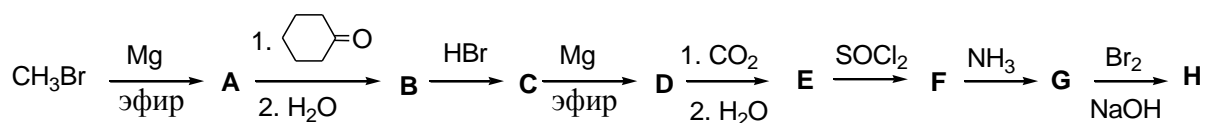
В-5. Выполните схему превращений, укажите на какой стадии происходит синтез по Габриэлю.



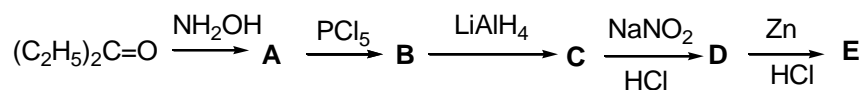
В-6. Выполните схему превращений, укажите, на какой стадии образуется бетаин:



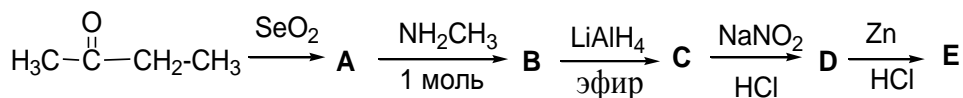
В-7. Выполните схему превращений, укажите, на какой стадии происходит перегруппировка Гофмана:



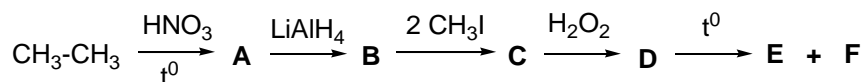
В-8. Выполните схему превращений, укажите, на какой стадии происходит перегруппировка Бекмана:



В-9. Выполните схему превращений, укажите, на какой стадии происходит образование N-нитрозоамина:

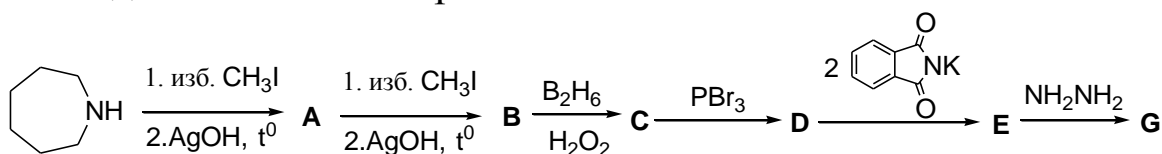


В-10. Выполните схему превращений:

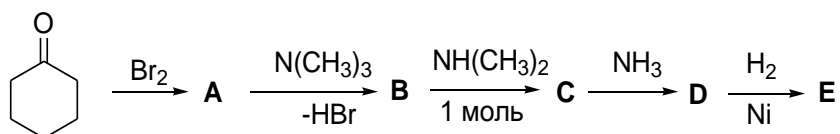


Укажите, на какой стадии происходит расщепление по Коупу.

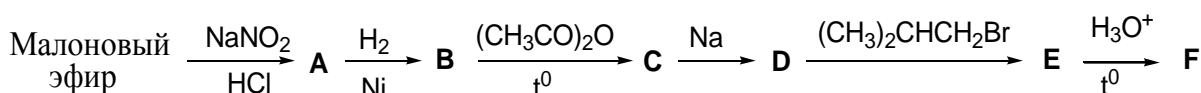
В-11. Выполните схему превращений, укажите на какой стадии происходит синтез по Габриэлю:



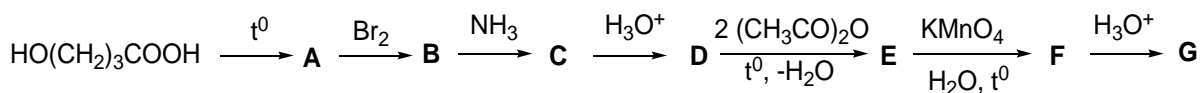
В-12. Выполните схему превращений, назовите конечный продукт:



В-13. Выполните схему превращений, укажите, на какой стадии происходит реакция нитрозирования.

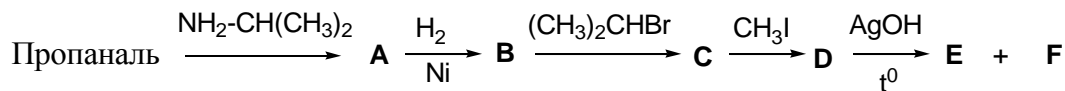


В-14. Выполните схему превращений:



Укажите, на какой стадии осуществляется «защита» аминогруппы, объясните, для чего она необходима.

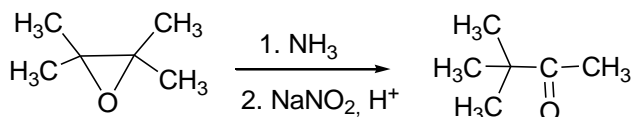
В-15. Выполните схему превращений:



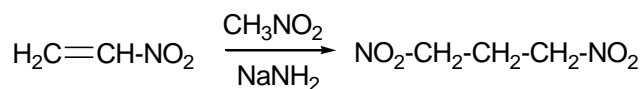
Укажите, на какой стадии осуществляется расщепление по Гофману.

Раздел Г. Механизмы реакций

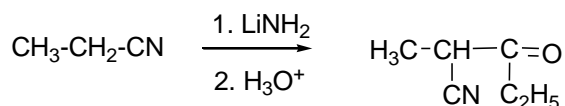
Г-1. Предложите механизм, объясняющий приведенное ниже превращение:



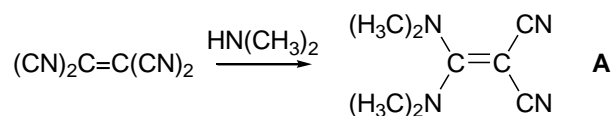
Г-2. Предложите механизм, объясняющий приведенное ниже превращение:



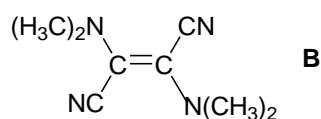
Г-3. Предложите механизм, объясняющий приведенное ниже превращение:



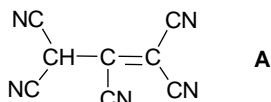
Г-4. Диметиламин, взаимодействуя с тетрацианэтиленом, образует только соединение **A**.



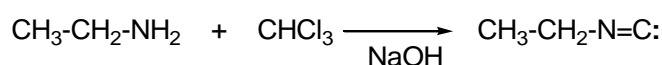
Предложите механизм этой реакции, объясните, почему не образуется соединение **B**.



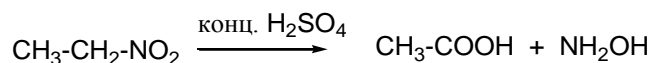
Г-5. Малонитрил $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ взаимодействует с тетрацианэтиленом в присутствии основания, образуя соединение **A** – $\text{HC}_3(\text{CN})_5$, которое является очень сильной кислотой. Напишите механизм образования этого вещества.



Г-6. Предложите механизм образования изонитрила при взаимодействии этиламина с хлороформом в присутствии щелочи, какой продукт образуется при гидролизе изонитрила?



Г-7. При нагревании в концентрированной кислоте первичные нитросоединения разлагаются, образуя гидросиламин и карбоновую кислоту. Предложите механизм этой реакции на примере нитроэтана.

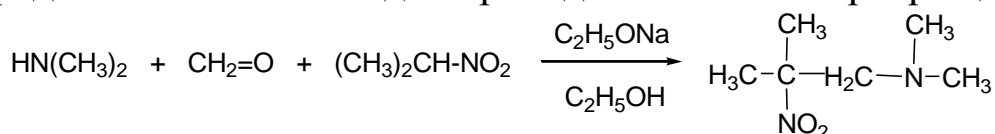


(Подсказка! Промежуточным продуктом в этом превращении является гидроксамовая кислота: R-CO-NH-OH).

Какой продукт образуется в этих условиях из 1,2-динитроэтана?

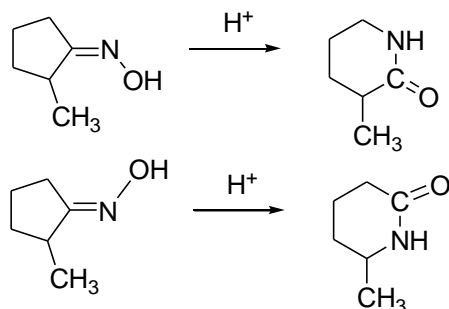
Г-8. Изоцианаты R-N=C=O являются неустойчивыми промежуточными продуктами для целого ряда перегруппировок, происходящих с азотсодержащими производными карбоновых кислот (укажите каких?). При взаимодействии с водой они легко превращаются в амины, выделяя углекислый газ. Рассмотрите механизм этого превращения на примере этилизоцианата. Какие продукты образуются, если разложение изоцианата будет осуществляться в метаноле? В этилаmine?

Г-9. Предложите механизм для приведенного ниже превращения:



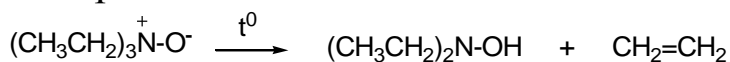
(Подсказка! Используйте аналогию с реакцией Манниха).

Г-10. Предложите механизм для приведенных ниже превращений:

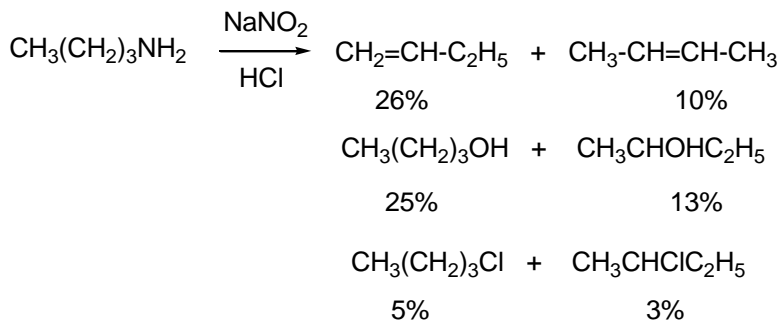


Укажите, для синтеза какого важного в промышленном отношении продукта, используется подобное превращение.

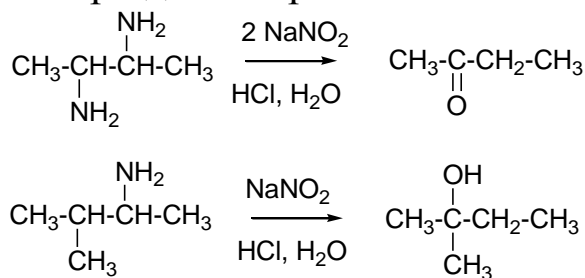
Г-11. Приведите механизм расщепления N-оксида триэтиламина, как называется эта реакция?



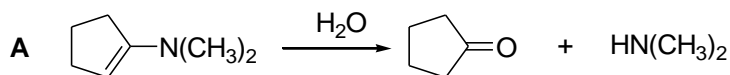
Г-12. Используя представления о механизме реакции, объясните образование смеси продуктов при диазотировании амина:



Г-13. Предложите механизм, объясняющий превращения приведенных ниже аминов при диазотировании:

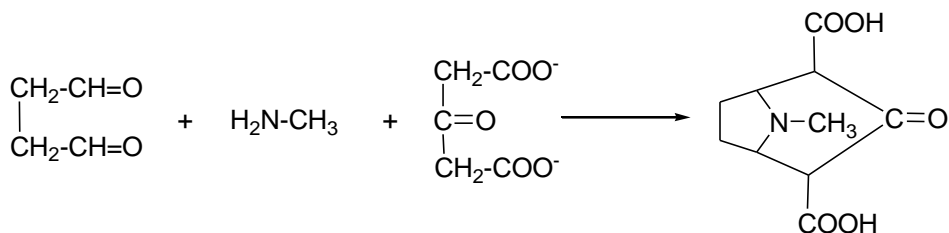


Г-14. Предложите механизм гидролиза енамина **A**, в результате которого образуются циклопентанон и диметиламин.



Каким образом может быть получен данный енамин?

Г-15. Предложите механизм для приведенного ниже превращения:



(Подсказка! Используйте аналогию с реакцией Манниха).

Раздел Д. Целевые синтезы

Д-1. Предложите последовательность превращений, для того, чтобы синтезировать из янтарной кислоты следующие вещества:

- β-аминопропионовую кислоту;
- этилендиамин;
- аспарагиновую (2-аминобутандиовую) кислоту.

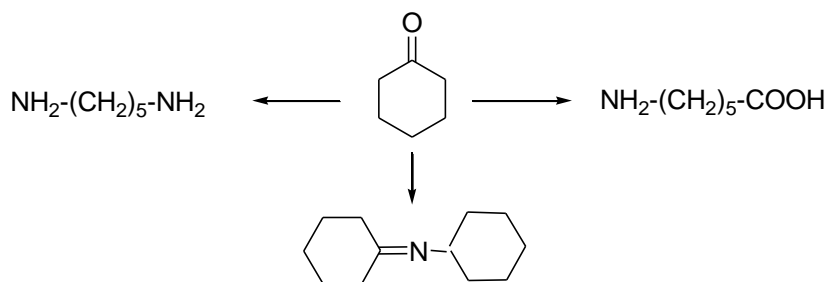
Д-2. Предложите путь синтеза следующих веществ из этилена:

- пропиламина;
- диэтиламина;
- амида пропионовой кислоты.

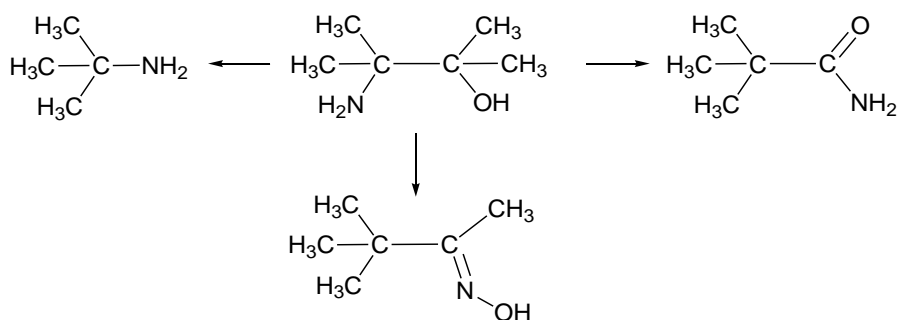
Д-3. Укажите, каким образом можно синтезировать следующие соединения из ацетона:

- изопропиламина;
- неопентиламина;
- 3-амино-2-метилпропановой кислоты.

Д-4. Укажите, каким образом можно осуществить следующие синтезы из циклогексанона:



Д-5. Предложите путь для следующих превращений:



Д-6. Предложите пути синтеза следующих веществ из этиламина:

- триэтиламина;
- аланина (α -аминопропионовой кислоты);
- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

Д-7. Укажите, каким образом можно синтезировать следующие соединения из адипиновой кислоты:

- найлон (полиамидное волокно)
 $[-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_4\text{NH}-]_n-$;
- оксим циклопентанона;
- ω -аминокапроновую кислоту.

Д-8. Осуществите синтез перечисленных ниже соединений, исходя из этилена:

- 3-амино-1-пропанол;
- аланин (α -аминопропионовая кислота);
- O-ацетил-N,N,N-триметилэтаноламин (холин – нейромедиатор).

Д-9. Осуществите синтез перечисленных ниже соединений, исходя из пропилена:

- n-бутиламин;

- б) изобутиламин;
- в) α -аминопропионовая кислота.

Д-10. Предложите пути синтеза следующих веществ из малонового эфира:

- а) 3-аминопентан;
- б) β -аминопропионовая кислота;
- в) нитроуксусная кислота.

Д-11. Исходя из этанола предложите пути синтеза следующих соединений:

- а) 2-нитробутен-2;
- б) 2-амино-3-N-этиламинобутан;
- в) N-этиламид уксусной кислоты.

Д-12. Используйте хлористый этил в качестве исходного вещества для синтеза следующих соединений:

- а) тетраметилендиамина;
- б) полиакрилонитрила;
- в) полиэтиленамина.

Д-13. Используйте уксусную кислоту в качестве исходного соединения для получения следующих веществ:

- а) 2-аминопропана;
- б) оксима пропанона;
- в) нитрометана.

Д-14. Синтезируйте следующие вещества из ацетамида:

- а) этиламин;
- б) метиламин;
- в) глицин (аминоуксусная кислота).

Д-15. Синтезируйте следующие вещества из пропанала:

- а) нитроэтан;
- б) этилпропиламин;
- в) пропионитрил.

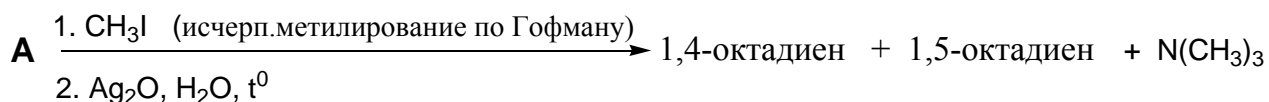
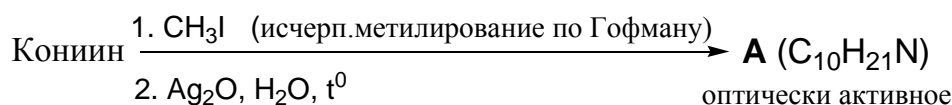
Раздел Е. Определение структуры по свойствам

Е-1. Соединение **A** ($C_5H_{13}N$) подвергли исчерпывающему метилированию избытком иодистого метила, обработали влажным оксидом серебра и нагрели. При этом образовался триметиламин и алкен **B**. Озонолиз соединения **B** привел к образованию формальдегида и метилкетона.

Определите структуры соединений **A** и **B**, напишите уравнения реакций.

Е-2. *Кониин* – алколоид, физиологическое действие которого известно с давних времен. *Кониин* содержится в растении *Conium maculatum*, называемом в народной медицине «*болиголов*». От его сока умер, приговоренный к смертной казни, Сократ.

Расшифруйте строение *кониина* на основе приведенных ниже схем превращений:



Е-3. При исчерпывающем метилировании аминокислоты иодистым метилом и последующем действии щелочи образуется кристаллическое вещество – *бетаин*. Бетаин обладает большим дипольным моментом, хорошо растворяется в воде и практически не летуч.

При нагревании бетаин превращается в изомерное соединение, которое в отличие от бетаина обладает небольшим дипольным моментом, практически не растворимо в воде и в щелочи, но растворяется в кислотах.

Напишите структуру бетаина, и его изомера, объясните их свойства.

Е-4. При диазотировании 3-амино-4-гидрокси-3,4-диметилгексана образуются два изомерных соединения **A** и **B** ($C_8H_{16}O$). Соединение

A дает положительную иодоформную реакцию, а соединение **B** – нет.

Определите структуры этих соединений, напишите уравнения всех реакций.

E-5. Определите строение соединения **A** ($C_6H_8N_2$), которое практически лишено основных свойств, под действием избытка $LiAlH_4$ превращается в соединение **B** ($C_6H_{16}N_2$), легко образующее соли с кислотами. Соединение **A** при нагревании в присутствии этилата натрия и последующем гидролизе превращается в циклическое производное **C** ($C_6H_8O_3$), выделяя аммиак.

Определите структуру соединений **A** – **C**, напишите уравнения всех реакций.

E-6. При нагревании вещества C_5H_9Br с нитритом серебра в эфире образуется смесь двух изомерных продуктов состава $C_5H_9O_2N$. Одно из них растворяется в щелочи, а при подкислении снова выделяется без изменения, другое в тех же условиях превращается в циклопентанол.

Напишите уравнения всех реакций и установите строение исходного вещества. Укажите, как, изменив условия реакции, добиться преимущественного образования одного продукта.

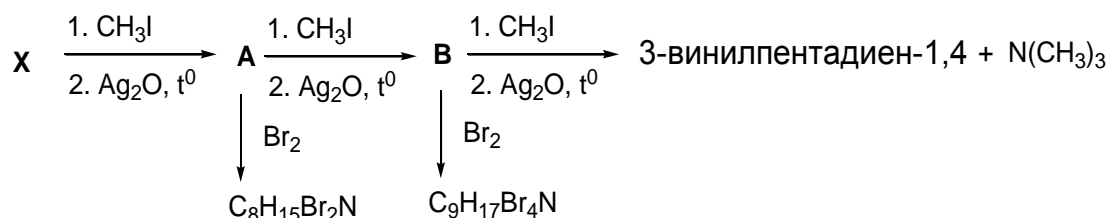
E-7. Определите структуру азотсодержащего соединения состава $C_4H_{11}N$, если оно растворяется в водных кислотах, не реагирует с азотистой кислотой, а под действием перекиси водорода превращается в продукт $C_4H_{11}NO$, который при нагревании образует *N,N*-диметилгидроксиламин и выделяет газ, обесцвечивающий бромную воду.

E-8. Определите структуру соединения **A** состава $C_7H_{11}NO$, которое при нагревании в кислой среде претерпевает превращение в изомерный продукт **B**. Последний, подвергаясь щелочному гидролизу, образует смесь: соль циклопропилкарбоновой кислоты и циклопропиламина.

Е-9. Три изомерных амина (**А**, **В** и **С**) имеют состав C_3H_9N . Амины **А** и **В** с азотистой кислотой образуют изомеры **Д** и **Е** состава C_3H_8O , дающие при окислении: **Д** - ацетон; **Е** - пропионовую кислоту. Амин **С** не реагирует с азотистой кислотой.

Определите структуры всех указанных соединений. Напишите уравнения реакций.

Е-10. Определите строение соединения **Х** и продуктов его превращения **А**, **В** на основе приведенной ниже схемы. Соединения **Х**, **А** и **В** не взаимодействуют с азотистой кислотой и растворяются в кислотах с образованием солей.



Е-11. Соединение **А** состава $C_4H_8N_2O_2$ нерастворимо в разбавленных кислотах и щелочах и реагирует с азотистой кислотой, образуя соединение **В** состава $C_4H_6O_4$, которое при нагревании легко теряет воду и превращается в соединение **С** ($C_4H_4O_3$); соединение **А** реагирует с раствором брома и едкого натра в воде, образуя соединение **Д** ($C_2H_8N_2$), которое под действием азотистой кислоты в присутствии хлорной кислоты образует этаналь.

Напишите структуры, соответствующие соединениям **А** – **Д**, напишите уравнения всех упомянутых в условиях задачи реакций.

Е-12. Оптически активное соединение **А** ($C_5H_{11}NO_2$), являющееся функциональным производным важного в биологическом отношении вещества, не растворяется в щелочах, образует соли с минеральными кислотами, при действии азотистой кислоты выделяет газ, превращаясь в соединение **В** ($C_5H_{10}O_3$), которое также может существовать в оптически активной форме, а при нагревании с кислотой соединение **В** расщепляется с образованием двух продуктов – **С** (C_2H_6O) и **Д** ($C_3H_6O_3$), как **С**, так и **Д** реагируют с металлическим натрием, выделяя газ.

Определите структуры соединений **A** – **D**, напишите уравнения всех реакций.

E-13. Определите структуру соединения **A** ($C_4H_5NO_2$), которое не реагирует с кислотами, но образует соли с щелочными металлами. При нагревании с избытком брома в щелочном растворе соединение **A** выделяет газ и превращается в продукт **B** ($C_3H_7NO_2$), проявляющий амфотерные свойства. При нагревании соединение **B** образует продукт **C** ($C_3H_4O_2$), обесцвечивающий бромную воду и реагирующий с раствором бикарбоната натрия с выделением газа.

Определите структуры соединений **A**– **C**, напишите уравнения всех реакций.

E-14. Три изомерных амина **A**, **B** и **C** имеют состав C_3H_9N . Амин **A** при взаимодействии с тозилхлоридом образует осадок, который растворяется в концентрированной щелочи; амин **B** также реагирует с тозилхлоридом образуя осадок, который не растворяется в щелочи; амин **C** не вступает во взаимодействие с тозилхлоридом.

Определите структуры аминов **A**–**C**, напишите уравнения всех реакций.

E-15. Соединение **A** (C_4H_7N) легко гидролизуется в кислой среде, расщепляясь на соединения **B** (C_3H_9N) и соединение **C**, дающее реакцию серебряного зеркала. При взаимодействии соединения **A** с водородом оно превращается в продукт **D** (C_4H_9N), обладающий свойствами основания, а под действием азотистой кислоты превращающийся в *N*-нитрозо-метилизопропиламин.

Определите структуры соединений **A**–**D**, напишите уравнения всех реакций.