



ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
РФ  
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

«УТВЕРЖДАЮ»

Декан ХФ

\_\_\_\_\_ Ю. Г. Слижов

«\_\_» \_\_\_\_\_ 200\_\_ г.

# ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

(ЧАСТЬ I)

Учебное пособие для самостоятельной работы

для студентов 2 и 3 курсов специальностей «Химия» и «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов» Химического факультета

Томск – 2009

ОДОБРЕНО кафедрой органической химии  
Зав. кафедрой \_\_\_\_\_ Ю. Г. Слижов  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 200\_\_ г.

РАССМОТРЕНО И УТВЕРЖДЕНО методической комиссией  
химического факультета

Председатель комиссии  
доцент \_\_\_\_\_ Т. С. Минакова  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 200\_\_ г.

Пособие предназначено для использования в учебном процессе при осуществлении промежуточного контроля знаний при подготовке по курсу «Органическая химия» студентов химического факультета. Пособие представляет собой сборник задач для выполнения индивидуальных заданий по органической химии в часы самостоятельной работы. Задания из разделов «Алканы», «Алкены», «Алкадиены» и «Алкины» выполняются в 4-м семестре обучения (2 курс), а задания разделов «Ароматические соединения», «Галогенопроизводные углеводов» и «Спирты и фенолы» выполняются в 5-м семестре (3 курс).

Перечень требуемых задач по каждой теме и сроки выполнения определяются преподавателем.

Задачи каждого раздела охватывают темы номенклатуры, способов получения и реакционной способности органических соединений соответствующего класса.

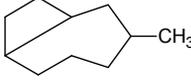
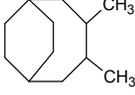
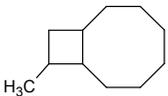
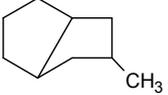
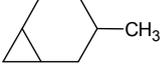
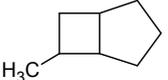
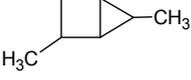
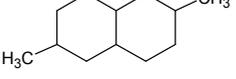
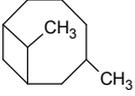
Составители:

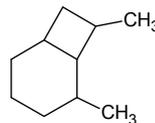
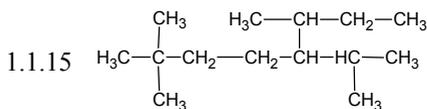
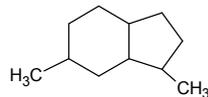
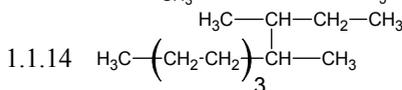
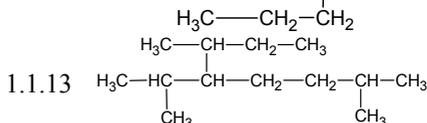
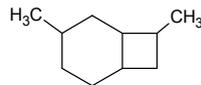
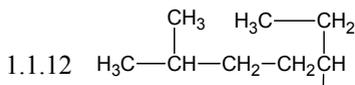
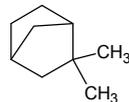
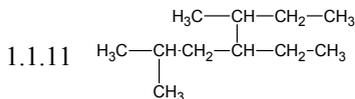
Кравцова С. С., Куряева Т. Т., Матвеева Т. Н.  
Прялкин Б. С., Слижов Ю. Г.,  
Хасанов В. В.

# АЛКАНЫ

## 1. Структура и номенклатура

### 1.1. Назовите соединения по номенклатуре IUPAC:

- 1.1.1 
$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
 
- 1.1.2 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$$
 
- 1.1.3 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
 
- 1.1.4 
$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
 
- 1.1.5 
$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{H}_3\text{C} \quad \quad \quad \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$$
 
- 1.1.6 
$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$$
 
- 1.1.7 
$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \\ \text{H}_3\text{C} \quad \quad \quad \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$$
 
- 1.1.8 
$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{HC}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$$
 
- 1.1.9 
$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \quad \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$$
 
- 1.1.10 
$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$$
 



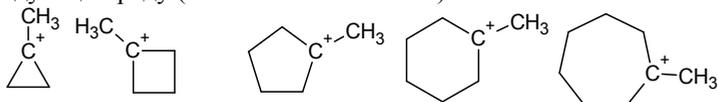
## 1.2. Напишите структурные формулы по названию соединения:

- 1.2.1. Бицикло[4.2.0]октан; 3,5-диметил-4-этилгептан
- 1.2.2. Бицикло[4.3.0]нонан; 3,5-диметилундекан
- 1.2.3. Бицикло[6.2.0]декан; 2,4,6,6-тетрамтилоктан
- 1.2.4. Бицикло[2.2.1]гептан; 5-пропилнонан
- 1.2.5. Бицикло[5.1.1]нонан; 2,5,6-тримтилоктан
- 1.2.6. Бицикло[4.4.0]декан; 3,4,4-тримтил-4-этилгексан
- 1.2.7. Бицикло[2.1.0]пентан; 2,2,6-тримтил-5-(пропан-2-ил)октан
- 1.2.8. Бицикло[3.2.0]гептан; 2,3,4-тримтилгексан
- 1.2.9. Бицикло[4.1.0]гептан; 3,3,6-тримтил-5-этилоктан
- 1.2.10. Бицикло[3.3.0]октан; 2-метил-4-пропилгептан
- 1.2.11. Бицикло[4.2.1]нонан; 2,6-димтил-5-(пропан-2-ил)октан
- 1.2.12. Бицикло[4.2.2]декан; 2,5-димтил-4-(2-метилпропил)гептан
- 1.2.13. Бицикло[6.2.1]ундекан; 2,5-димтил-4-этилгептан
- 1.2.14. Бицикло[6.1.1]декан; 2,7-димтил-3-этилнонан
- 1.2.15. Бицикло[5.3.0]декан; 2,4-димтил-4-(бутан-2-ил)-5-этилгептан

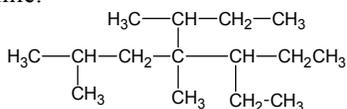
## 1.3. Структура

- 1.3.1. Напишите структурные формулы радикалов состава  $\text{C}_4\text{H}_9$  и назовите их.

- 1.3.2. Приведите электронные формулы для метана, а также частиц  $\cdot\text{CH}_3$ ,  $^+\text{CH}_3$ ,  $^-\text{CH}_3$ .
- 1.3.3. В свете представлений теории Байера объясните разную стабильность трех-, четырех-, пяти-, шести- и восьмичленных циклоалканов.
- 1.3.4. Напишите структурные формулы всех возможных радикалов состава  $\text{C}_5\text{H}_{11}$ . Какие из них относятся к первичным, вторичным и третичным? Укажите наиболее устойчивые из них.
- 1.3.5. Напишите электронные конфигурации атому углерода в основном и возбужденном состояниях. Чем объясняется равноценность всех связей в молекуле метана?
- 1.3.6. Сколько электронов во внешнем слое несет атом углерода в свободном радикале, карбанионе, карбокатионе? Как в этих частицах располагаются заместители вокруг углеродного атома?
- 1.3.7. Какие виды гибридизации характерны для атома углерода? Охарактеризуйте в каждом случае форму и пространственную направленность атомных орбиталей.
- 1.3.8. Предскажите изменение устойчивости карбокатионов в следующем ряду (R- алкильный остаток):

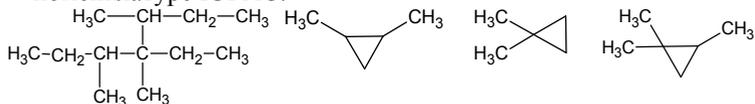


- 1.3.9. Сколько первичных, вторичных и третичных атомов углерода имеет соединение:

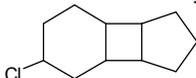


Назовите его по номенклатуре IUPAC и по заместительной номенклатуре.

- 1.3.10. Какие из углеводородов- разветвленные или нормального строения углеродной цепи имеют более высокие температуры кипения и с чем это связано?
- 1.3.11. Какие из нижеприведенных соединений могут иметь пространственные изомеры? Назовите все соединения по номенклатуре IUPAC:

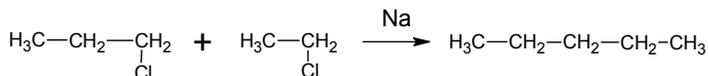


- 1.3.12. Какая из конформаций 1,4-диметилциклогексана более устойчива и почему?
- 1.3.13. Что такое конформации бутана? Приведите схематические обозначения и энергетические характеристики для всех возможных конформеров бутана.
- 1.3.14. Напишите структурную формулу углеводорода  $C_8H_{18}$  с максимальным числом метильных групп и назовите его по номенклатуре IUPAC.
- 1.3.15. Назовите соединение по номенклатуре IUPAC:

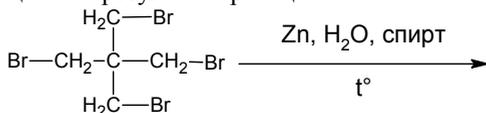


## 2. Способы получения

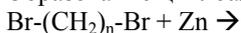
- 2.1. Какие углеводороды образуются при электролизе водных растворов калиевых солей бутановой, пропановой, этановой кислот? Напишите уравнения реакций.
- 2.2. Какие побочные вещества образуются при получении пентана по нижеприведенной схеме:



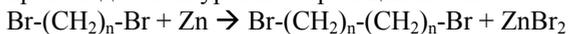
- 2.3. Фотолиз диазометана в среде жидкого бутена-2 приводит к образованию, наряду с другими продуктами, 1,2-диметилциклопропана. Из *цис*-бутена-2 образуется только *цис*-продукт, а из *транс*-бутена-2 – только *транс*-продукт. Какова стереохимия присоединения метилена в этом случае?
- 2.4. Из какого исходного соединения можно получить 2,3,6,7-тетраметилоктан по реакции Вюрца? Назовите исходное соединение.
- 2.5. Какие углеводороды получают при нагревании с натронной известью ( $\text{NaOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ ) натриевых солей уксусной, пропионовой, масляной и изомасляной кислот? Напишите схемы и назовите получаемые углеводороды.
- 2.6. Какое соединение получится при реакции 1-хлор-2,3-диметилбутана с металлическим натрием?
- 2.7. Определите строение и назовите углеводород  $C_5H_8$ , образующийся в результате реакции:



2.8. Образование циклоалканов  $(\text{CH}_2)_n$  по реакции:

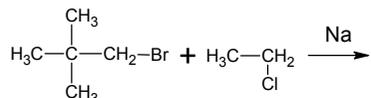


происходит конкурентно с реакциями типа:



Объясните:

- почему реакции циклизации такого типа при проведении в разбавленных растворах дают лучшие выходы циклоалканов, чем в концентрированных растворах;
  - как должен зависеть выход циклоалкана от величины образующегося цикла.
- 2.9. Какие углеводороды могут образоваться при электролизе водного раствора смеси пропионовой и уксусной кислот? Напишите схему реакции и объясните состав продуктов.
- 2.10. Дополните схему реакции, назовите исходные соединения и продукты:



- 2.11. Из какого исходного соединения можно получить 2,2,3,3-тетраметилбутан по реакции Вюрца? Напишите схему реакции.
- 2.12. Может ли иметь пространственную изомерию продукт реакции бутена-1 с диазометаном? Напишите схему реакции и назовите продукт.
- 2.13. Будет ли иметь пространственную изомерию продукт реакции пропилена с диазометаном? Напишите схему реакции и назовите продукт.
- 2.14. Может ли быть получен 2,2,4-триметилпентан гидрированием соединения, содержащего одну тройную связь? Какие соединения из группы триметилпентанов можно получить гидрированием соответствующих по строению углеродного скелета алкинов?
- 2.15. Какое соединение получится при реакции с металлическим Zn 1,4-дибромбутана?

### 3. Свойства

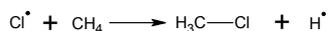
- 3.1.1. При фотохимическом монохлорировании изопентана получается смесь, содержащая 50 % первичного, 28 % вторичного и 22 % третичного хлорпроизводного. Какова относительная реакционная способность первичной, вторичной и третичной C-H связи в реакции хлорирования?

- 3.1.2. Какое количество кислорода потребуется для сжигания 1 кг керосина (среднего состава  $C_{14}H_{30}$ )? Какое количество теплоты выделится при сгорании 1 кг керосина (считаем 157 ккал/моль на каждую  $CH_2$ - группу и 186 ккал/моль на каждую  $CH_3$ -группу).
- 3.1.3. Объясните, почему при сульфохлорировании алканов в качестве побочных продуктов образуются хлорпроизводные предельных углеводородов?
- 3.1.4. Какая из каждой пары углеводородов легче реагирует с разбавленной азотной кислотой при  $130\text{ }^\circ\text{C}$  с образованием нитропроизводных: а) *n*-гексан и 3-метилпентан; б) 2-метилбутан или тетраметилбутан? Предложите механизм реакции.
- 3.1.5. Рассчитайте изомерный состав смесей, образующихся при бромировании в газовой фазе при  $127\text{ }^\circ\text{C}$ : а) *n*-бутана и б) *изо*-бутана. Относительные реакционные способности первичной, вторичной и третичной C-H связей составляют, соответственно, 1:82:1600. Объясните, почему бромирование алканов является более избирательным, чем хлорирование?
- 3.1.6. Углеводород  $C_5H_{12}$  при хлорировании образует только одно монохлорзамещенное соединение. Какое строение имеет исходный углеводород? Приведите механизм хлорирования этого соединения.
- 3.1.7. Напишите схему сульфохлорирования додекана, разберите механизм. Какое практическое значение имеют продукты реакции?
- 3.1.8. Приведите проекции Ньюмена для предельных конформаций бутана. Объясните затруднение свободного вращения метильных групп относительно друг друга.
- 3.1.9. Напишите уравнения реакций, укажите механизм и назовите продукты:  
а) пропан +  $HNO_3$  + квант света;  
б) метан +  $Cl_2$  + квант света;  
в) пентан +  $SO_2$  +  $Cl_2$  + квант света.
- 3.1.10. Углеводород  $C_5H_{12}$  в условиях реакции Коновалова превращается в третичное нитропроизводное. Какое строение имеет исходное соединение?
- 3.1.11. Объясните влияние алкильных групп на относительную устойчивость свободных углеводородных радикалов. Расположите радикалы состава  $C_4H_9$  в порядке возрастания устойчивости.

- 3.1.12. Дайте определения следующим понятиям: гомолитический разрыв связи, свободный радикал, реакция свободно-радикального замещения. Объясните механизм термического крекинга октадекана с указанием путей превращения образующихся свободных радикалов.
- 3.1.13. Образование каких монохлорпроизводных возможно при хлорировании 2,2,3-триметилпентана? Рассмотрите механизм реакции. Какие факторы необходимо учитывать при определении главного направления реакции?
- 3.1.14. Какие свободные радикалы могут образоваться при гомолитическом разрыве связей в 2,2,4,4-тетраметилпентане? Расположите эти радикалы в порядке возрастания их устойчивости.
- 3.1.15. Углеводород  $C_5H_{10}$  при хлорировании образует только одно монохлорзамещенное соединение. Какое строение имеет исходный углеводород? Приведите механизм хлорирования этого соединения.

### 3.2. Рассчитайте энтальпии образования

- 3.2.1- 3.2.15. С помощью приведенных ниже данных рассчитайте энтальпии каждой стадии процессов, представляющих механизмы, предполагаемые для хлорирования метана:



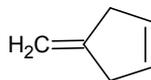
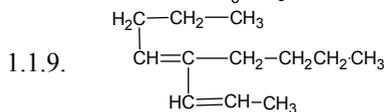
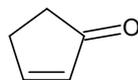
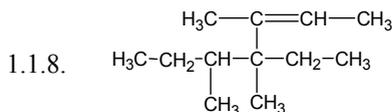
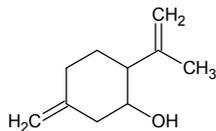
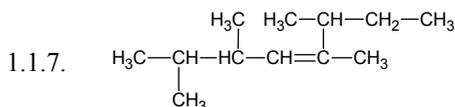
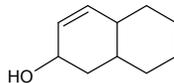
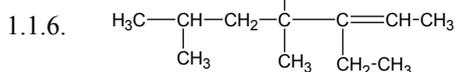
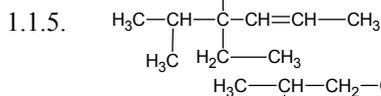
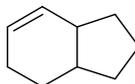
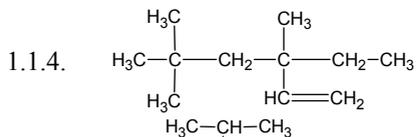
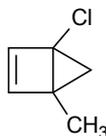
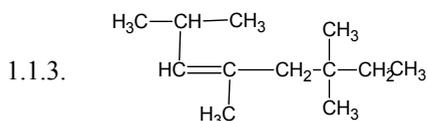
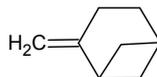
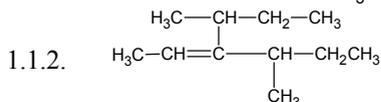
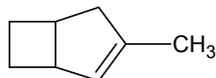
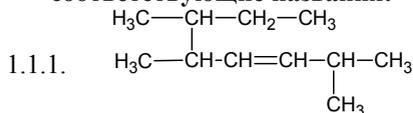
Обсудите правдоподобность этих механизмов. Укажите для каждого из двух случаев общий ход изменения энергии системы в процессе реакции переноса цепи.

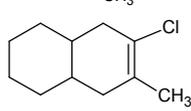
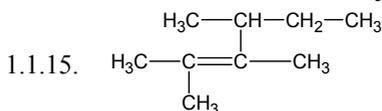
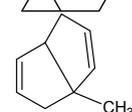
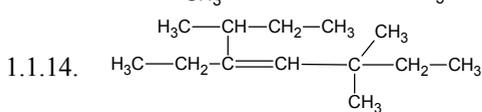
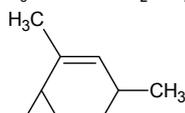
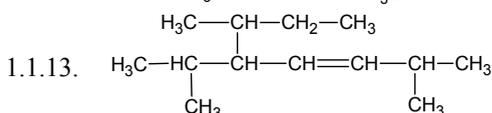
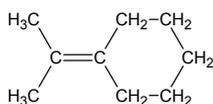
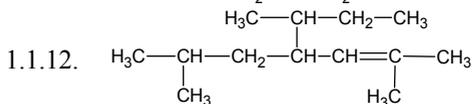
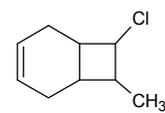
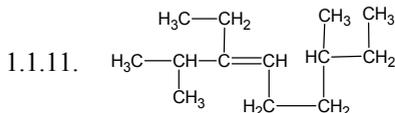
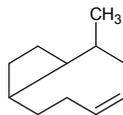
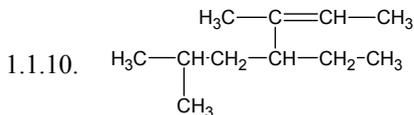
Значения некоторых энтальпий образования (ккал/моль при 25 °C): H-H = - 104,2; H-Cl = - 103,2; C-Cl = - 81,0; Cl-Cl = - 58; C-H = - 97,8.

# АЛКЕНЫ

## 1. Струкция и номенклатура

1.1. Назовите соединения по номенклатуре IUPAC. Для тех случаев, когда возможна *цис-транс*-изомерия, дайте соответствующие названия:





## 1.2. Напишите структурные формулы по названию соединения:

- 1.2.1. 2-метилбицикло[6.2.0]децен-4; пропан-2-илиденциклогексан
- 1.2.2. 4,8-дихлорбицикло[4.3.0]нонен-2; 3-этиленгекса-1,4-диен
- 1.2.3. 7-хлор-8-метилбицикло[4.2.0]октен-3; 2,4,6-октатриен
- 1.2.4. 5-метилен-2-(пропен-1-ил-2)циклогексанол;  
3-этиленгекса-1,4-диен
- 1.2.5. 1-(1-хлорэтилен)-2-метиленциклобутан;  
2,5,6-триметилгептен-1
- 1.2.6. 8-метилбицикло[5.1.1]нона-2,5-диен; 2,2,6-триметил-3-октен
- 1.2.7. 3-хлор-4-метилбицикло[4.4.0]децен-2; 4-этилен-7-метил-1-октен
- 1.2.8. 1-хлор-4-метилбицикло[2.1.0]пентен-2;  
3,3-ди(2-пропил)-1,4-гексадиен
- 1.2.9. 2-метилбицикло[4.1.0]гепта-2,4-диен; 3,4,4-триметил-4-этилгексен-1
- 1.2.10. 3-хлорбицикло[3.2.0]гептен-2; 3-метилен-1-гексен
- 1.2.11. 1-метилбицикло[3.3.0]октен-2; 3-этилен-3,5,5-триметил-1-гексен
- 1.2.12. 3-метилбицикло[4.2.1]нона-3,7-диен; 2,7-диметил-3-этилен-4,5-нонадиен

- 1.2.13. (2Z)-10-метилбицикло[4.2.2]децен-2; 2,5-диметил-4-этилгептен-3  
 1.2.14. (2Z,5Z)-6-метилбицикло[6.2.0]дека-2,5-диен;  
 2,5-диметил-4-(2-метилпропил)гептен-1  
 1.2.15. 8-метилбицикло[5.2.0]нона-2,5-диен; 7-метил-2-этил-2,4-октадиен

## 2. Цис- транс- изомерия и ее влияние на реакционную способность

- 2.1. Логарифм константы скорости реакции с хлором соединений А и В состава  $C_2H_2Cl_2$  равен -3,66 и -4,05, соответственно. Чем вызвано это различие? К какому из изомеров относится каждое значение?
- 2.2. Логарифмы константы скорости реакции с бромом для двух изомеров состава  $C_4H_8$  равны, соответственно, 2,93 и 3,12. К какому из изомеров относится каждое значение?
- 2.3. Для вещества  $C_2H_2(C_2H_5)_2$  известны два изомера. Логарифмы констант скорости их реакции с бромом равны 3,51 и 3,27. К какому из изомеров относится каждое значение?
- 2.4. Цис- и транс- изомеры бутена-2 имеют теплоты гидрирования 27,6 и 28,6 ккал/моль. К какому из изомеров относится каждое значение? В чем причина различия?
- 2.5. Известно, что изомеры состава  $C_2H_2(CH_3)_2$  реагируют с бромом, причем логарифмы констант скоростей равны 2,88 и 3,22. Соотнесите эти величины с цис- и транс- изомерами. Ответ аргументируйте.
- 2.6. Два изомера состава  $C_2H_2(C_2H_5)_2$  реагируют с водой в присутствии кислоты, образуя соответствующие спирты. Логарифмы констант скоростей этих процессов равны -3,43 и -3,50. Какому из изомеров принадлежит каждое из этих значений.
- 2.7. При иодмеркурировании изомеров хлорида 2-хлорвинилртути иодом образуются соответствующие иодиды по реакции:  
 $CiCH=CHHgCl + I_2 \rightarrow CiCH=CHI + HgICl$   
 Логарифм константы скорости этой реакции, проводимой в метаноле при 20 °С, в зависимости от изомера равен 1,83 или 1,75. К какому из изомеров относится каждое значение и почему?
- 2.8. Реакции этиловых эфиров малеиновой и фумаровой кислот с HCl при 25 °С характеризуются логарифмами констант скоростей, равными -4,40 и 6,29. Определите соответствие этих величин каждому из эфиров.
- 2.9. Логарифмы констант скоростей малеиновой и фумаровой кислот с бромом равны -5,29 и -5,71 (при 25 °С). К какому из изомеров относится каждое значение?

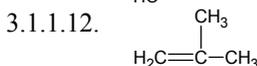
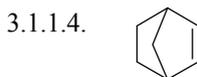
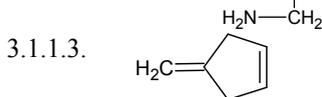
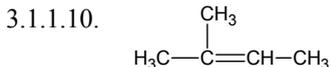
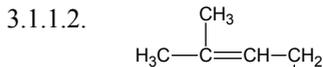
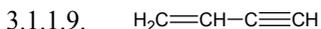
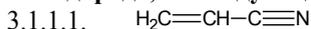
- 2.10. Логарифмы констант скорости образования озонида для изомерных 1,2-дихлорэтенон равны 1,55 и 2,77 (при 25 °С). К какому из изомеров относится каждое значение и почему?
- 2.11. Отличается ли от нулевого значения дипольный момент *транс*-1-хлор-2-бромэтена? Будет ли он меньше или больше соответствующего дипольного момента *цис*-1-хлор-2-бромэтена? Ответ поясните.
- 2.12. Фумаровая кислота, в отличие от малеиновой, не образует ангидрида. С чем это связано? Ответ поясните. Какая из кислот стабильнее?
- 2.13. Какое из соединений является Z-, а какое E- изомером?
- $$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{Br} \end{array}$$

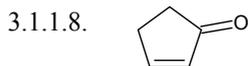
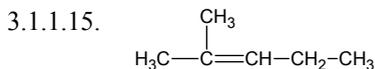
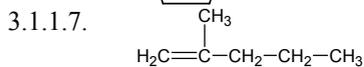
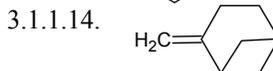
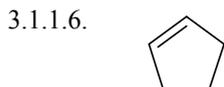
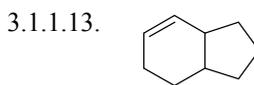
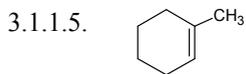
$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{Br} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$$
- 2.14. Чем различаются так называемые стереорегулярные полипропилены от атактических? Как строение полимерной цепи сказывается на физико-химических свойствах полимеров? Приведите схемы звена стереорегулярного и атактического полипропилена.
- 2.15. Теплоты гидрирования изомеров бутена с нормальной цепью составляют 127, 120 и 115 кДж/моль. Напишите структуры изомерных бутенов и соотнесите каждой структуре ее теплоту гидрирования. Ответ обоснуйте.

### 3. Реакции присоединения

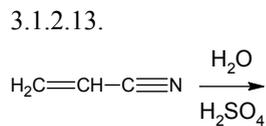
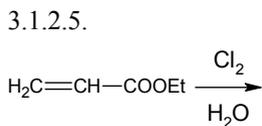
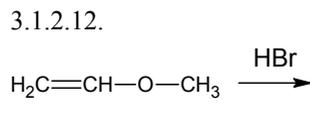
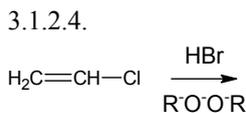
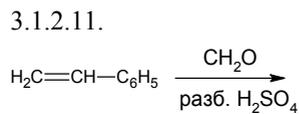
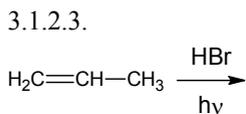
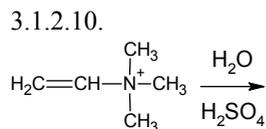
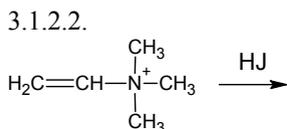
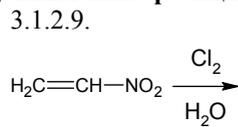
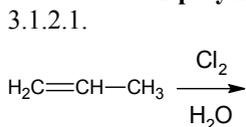
#### 3.1. Укажите механизм и строение интермедиатов в реакциях электрофильного присоединения

##### 3.1.1. Предскажите конфигурацию соединения, получающегося в результате реакции $\text{B}_2\text{H}_6$ , а затем действия перекиси водорода, на следующие соединения:

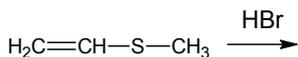




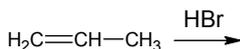
**3.1.2. На основании анализа относительных энергий переходных состояний, установите структуру соединений, образующихся в результате приведенных ниже реакций:**



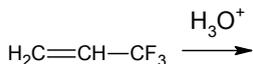
3.1.2.6.



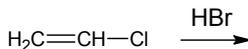
3.1.2.14.



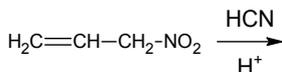
3.1.2.7.



3.1.2.15.



3.1.2.8.



### 3.2. Реакции электрофильного присоединения в синтезе

3.2.1 – 3.2.4. Какое соединение, содержащее двойную углерод-углеродную связь, и с каким реагентом реагирует с образованием следующих соединений. Напишите схему превращений.

3.2.1. а) 2-бром-2-метилбутан, б)  $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Cl}$ ;

3.2.2. а) 3-хлор-2-метилпропен, б)  $\text{CH}_2\text{BrCHBrCOOH}$ ;

3.2.3. а)  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ , б)  $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ ;

3.2.4. а)  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$ , б)  $\text{ClCH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ .

3.2.5 – 3.2.8. Какой алкен из каждой пары более активен в реакции присоединения  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ? Ответ поясните.

3.2.5. а) этилен или пропилен, б) винилхлорид или 1,2-дихлорэтен;

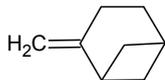
3.2.6. а) этилен или винилбромид, б) пентен-1 или 2-метилбутен-1;

3.2.7. а) пропилен или бутен-2, б) этилен или  $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ ;

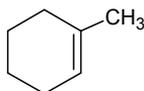
3.2.8. а) бутен-2 или изобутилен, б) пропилен или 3,3,3-трифтор-1-пропен.

3.2.9. – 3.2.10. Предскажите конфигурацию соединения, которое получается при взаимодействии с диазометаном при освещении и температуре  $-30^\circ\text{C}$ :

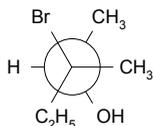
3.2.9.



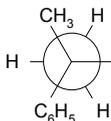
3.2.10.



3.2.11. Какой алкен необходимо взять, чтобы получить соединение:



- 3.2.12. Напишите схему и механизм алкилирования изобутана изобутиленом. Какой продукт получается?
- 3.2.13. Какие алкены могут быть использованы для получения третичного бутанола? Приведите схемы получения.
- 3.2.14. Получите из пропилена следующее соединение:



- 3.2.15. Как из бутена-1 получить бутен-2? Приведите схему получения и укажите, какой изомер будет получаться (*цис*-, *транс*-).

**3.3. Напишите все стадии возможных лабораторных синтезов следующих соединений, используя только данное исходное органическое вещество и некоторые необходимые растворители и неорганические реагенты.**

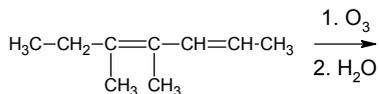
*Каждый синтез должен давать чистое вещество с достаточно хорошим выходом. Необязательно составлять полное уравнение. Можно только написать структурные формулы органических соединений, а над стрелками указать необходимые реагенты.*

- 3.3.1. этилена из этана
- 3.3.2. пропилен из пропана
- 3.3.3. этилиодид из этана
- 3.3.4. 2-бромпропан из пропана (замечание: *простое монобromирование пропана дает, естественно, смесь 1- и 2-бром-пропана и поэтому не годится для этого синтеза, однако, смесь может быть использована в качестве промежуточного продукта*)
- 3.3.5. 1,2-дибромпропан из пропана
- 3.3.6. 1,2-дибромбутан из 1-бромбутана
- 3.3.7. 2-иодбутан из 1-хлорбутана
- 3.3.8. 2,3-диметилбутан из пропилена
- 3.3.9. 3,4-диметилгексан из *n*-бутилбромида
- 3.3.10. 1,2-дибром-2-метилпропан из изобутана
- 3.3.11. 2-иодбутан из *n*-бутилового спирта
- 3.3.12. *n*-пропилбромид из изопропилбромида
- 3.3.13. пропиленхлоргидрин из *n*-пропилиодида
- 3.3.14. изогексан из  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
- 3.3.15. 2,2-диметилбутан из 3-хлор-2,2-диметилбутана.

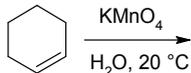
#### 4. Реакции окисления

Приведите механизм и продукты реакции окисления. Где необходимо, укажите на стереохимические особенности реакций и получаемых продуктов.

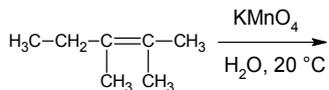
4.1.



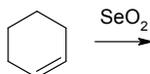
4.6.



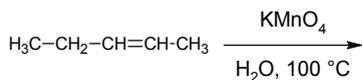
4.2.



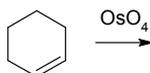
4.7.



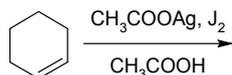
4.3.



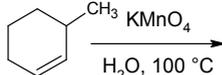
4.8.



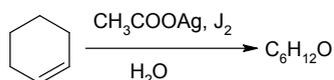
4.4.



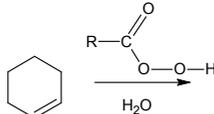
4.9.



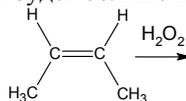
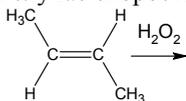
4.5.



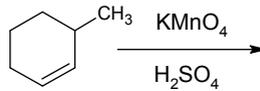
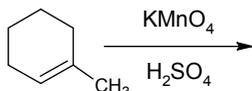
4.10.



4.11. В каком случае скорость реакции будет больше и почему:



4.12. В каком случае скорость реакции будет больше и почему:

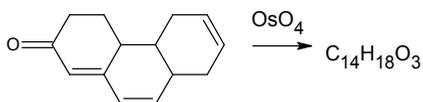


4.13. Какие соединения образуются при окислении циклопентена перманганатом калия в щелочной среде?

4.14. Какая из двойных связей в соединении будет быстрее подвергаться атаке перманганатом калия (в кислом растворе):



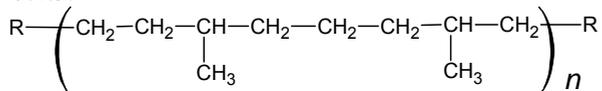
4.15. Предложите возможный механизм и направление реакции:



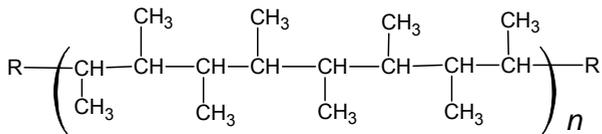
## 5. Реакции полимеризации

### 5.1. Напишите механизм реакций, мономеры и условия получения следующих полимеров

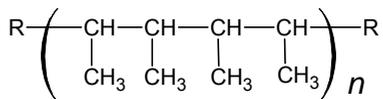
5.1.1 – 5.1.3.



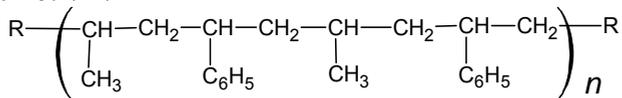
5.1.4 – 5.1.6.



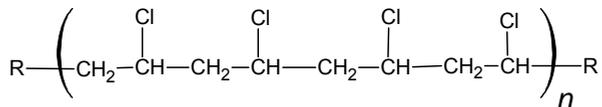
5.1.7 – 5.1.9.



5.1.10 – 5.1.12.



5.1.13 – 5.1.15.

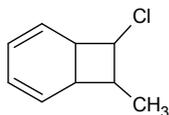
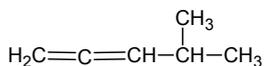


# АЛКАДИЕНЫ

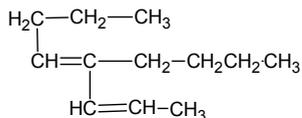
## 1. Структура и номенклатура

1.1. Назовите соединения по номенклатуре IUPAC. Для тех случаев, когда возможна *цис-транс*-изомерия, дайте соответствующие названия:

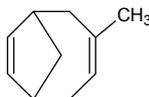
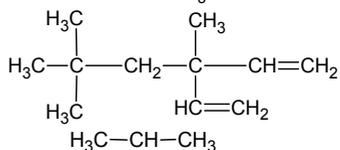
1.1.1.



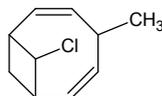
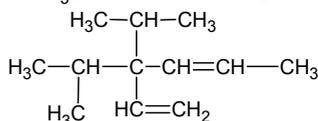
1.1.2.



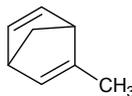
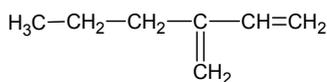
1.1.3.



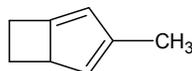
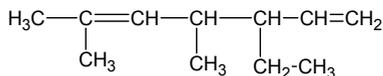
1.1.4.



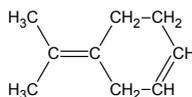
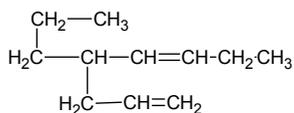
1.1.5.



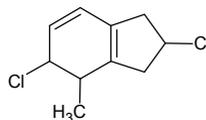
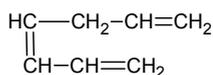
1.1.6.



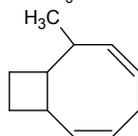
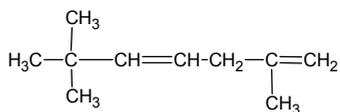
1.1.7.

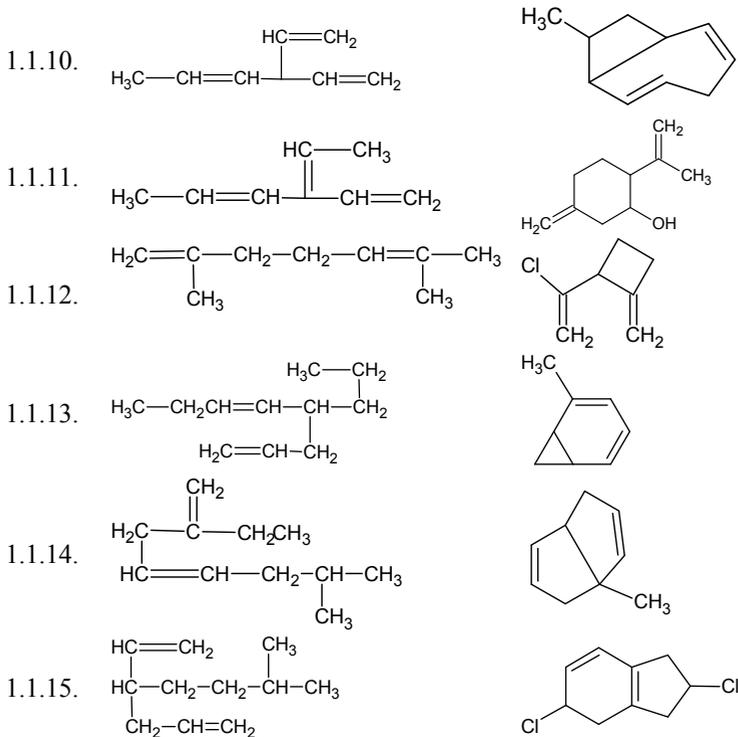


1.1.8.



1.1.9.





## 1.2. Напишите структурные формулы по названию соединения:

- 1.2.1. 2-метилбицикло[6.2.0]декадиен-3,6;  
4-(пропан-2-илиден)циклогексен
- 1.2.2. 4,8-дихлорбицикло[4.3.0]нонадиен-2,4;  
3-этилгекса-1,4-диен
- 1.2.3. 7-хлор-8-метилбицикло[4.2.0]октен-3;  
2,4,6-октатриен
- 1.2.4. 5-метилен-2-(пропен-1-ил-2)циклогексанол;  
3-этилиден-гекса-1,4-диен
- 1.2.5. 1-(1-хлорэтилен)-2-метиленциклобутан;  
2,5,6-триметилгептадиен-1,3
- 1.2.6. 8-метилбицикло[5.1.1]нона-2,5-диен;  
2,2,6-триметил-3,5-октадиен
- 1.2.7. 3-хлор-4-метилбицикло[4.4.0]декадиен-2,4;  
4-этилен-7-метил-1-октен

- 1.2.8. 8,9-диметилбицикло[4.3.0]нона-2,6-диен;  
3,3-ди(2-пропил)-1,4-гексадиен
- 1.2.9. 2-метилбицикло[4.1.0]гепта-2,4-диен;  
3,4,4-триметил-4-этилгексен-1
- 1.2.10. 3-хлорбицикло[3.2.0]гептен-2; 3-метилен-1-гексен
- 1.2.11. 1-метилбицикло[3.3.0]октен-2;  
3-этилен-3,5,5-триметил-1-гексен
- 1.2.12. 3-метилбицикло[4.2.1]нона-3,7-диен;  
2,7-диметил-3-этил-4,5-нонадиен
- 1.2.13. (2Z)-10-метилбицикло[4.2.2]децен-2;  
2,5-диметил-4-этилгептен-3
- 1.2.14. (2Z,5Z)-6-метилбицикло[6.2.0]дека-2,5-диен;  
2,5-диметил-4-(2-метилпропил)гептен-1
- 1.2.15. 8-метилбицикло[5.2.0]нона-2,5-диен;  
7-метил-2-этил-2,4-октадиен

## 2. Способы получения

- 2.1 – 2.15.** Напишите схемы реакций получения изопрена и бутадиена-1,3.

## 3. Химические свойства

### **3.1. Реакции 1,2- и 1,4- присоединения. Напишите возможный механизм и продукты присоединения реагентов к указанным в каждой задаче алкадиенам:**

- 3.1.1. Присоединение к бутадиену-1,3 следующих реагентов:  
а) 1 моль  $\text{HOCl}$  (1,4-присоединение); б) 1 моль  $\text{HCl}$  (1,2-).
- 3.1.2. Присоединение к бутадиену-1,3 следующих реагентов:  
а) 1 моль брома (1,4-присоединение); б) 1 моль  $\text{HBr}$  (40 °С).
- 3.1.3. Присоединение к бутадиену-1,3 следующих реагентов:  
а) 1 моль воды (1,4-присоединение,  $\text{H}^+$ ); б) 1 моль  $\text{HBr}$  (80 °С).
- 3.1.4. Присоединение к пентадиену-2,4 следующих реагентов:  
а) 1 моль  $\text{HOCl}$  (1,4-присоединение); б) 1 моль  $\text{HCl}$  (1,2-).
- 3.1.5. Присоединение к 2-метилбутадиену-1,3 следующих реагентов:  
а) 1 моль  $\text{HOCl}$  (1,4-присоединение); б) 1 моль  $\text{HCl}$  (1,2-).
- 3.1.6. Присоединение к циклогексадиену-1,3 следующих реагентов:  
а) 1 моль брома (1,4-присоединение); б) 1 моль  $\text{HBr}$  (40 °С).
- 3.1.7. Присоединение к изопрену следующих реагентов:  
а) 1 моль брома (1,4-присоединение); б) 1 моль  $\text{HBr}$  (40 °С).
- 3.1.8. Присоединение к изопрену следующих реагентов:  
а) 1 моль воды (1,4-присоединение,  $\text{H}^+$ ); б) 1 моль  $\text{HBr}$  (80 °С).

- 3.1.9. Присоединение к изопрену следующих реагентов:  
 а) 1 моль брома (1,4-присоединение); б) 1 моль HBr (40 °С).
- 3.1.10. Присоединение к изопрену следующих реагентов:  
 а) 1 моль HOCl (1,4-присоединение, H<sup>+</sup>); б) 1 моль HBr (40 °С).
- 3.1.11 – 3.1.15. Напишите состав продуктов озонирования (с последующим разложением водой в присутствии цинковой пыли) соединения, получающегося в результате реакции:
- 3.1.11. 1,4-присоединения HBr к изопрену  
 3.1.12. 1,2-присоединения HBr к изопрену  
 3.1.13. 1,2-присоединения HOBr к изопрену  
 3.1.14. 1,4-присоединения HOCl к бутадиену-1,3  
 3.1.15. 1,4-присоединения брома к бутадиену-1,3.

### 3.2. Реакции Дильса-Альдера. Напишите структуры продуктов приведенных реакций:

- 3.2.1. Циклопентадиен и *транс*-коричная кислота  
 (Ph-CH=CH-COOH)
- 3.2.2. Бутадиен-1,3 и 1-хлорциклогексен
- 3.2.3. Фуран и малеинимид
- 3.2.4. Гексадиен-2,4 и малеиновый ангидрид
- 3.2.5. Циклопентадиен и акрилонитрил
- 3.2.6. Циклогексадиен-1,3 и акролеин
- 3.2.7. Гексадиен-1,4 и тетрафторэтилен
- 3.2.8. Изопрен и малеиновый ангидрид
- 3.2.9. Гексадиен-2,4 и кротоновый альдегид
- 3.2.10. Циклопентадиен и малеиновый ангидрид
- 3.2.11. Антрацен и акрилонитрил
- 3.2.12. Тетрацианэтилен и антрацен
- 3.2.13. Тетрацен и малеинимид
- 3.2.14. Циклогексадиен-1,3 и тетрацианэтилен
- 3.2.15. Метилакрилат и циклопентадиен.

### 3.3. Напишите схемы полимеризации диенов:

- 3.3.1. Схему полимеризации изопрена, при которой получается полимер, идентичный натуральному каучуку.
- 3.3.2. Схему свободнорадикальной полимеризации пентадиена-1,3
- 3.3.3. Схему свободнорадикальной полимеризации изопрена
- 3.3.4. Схему свободнорадикальной полимеризации хлоропрена
- 3.3.5. Схему катионной полимеризации бутадиена-1,3 по типу 1,2-
- 3.3.6. Схему катионной полимеризации бутадиена-1,3 по типу 1,4-

- 3.3.7. Схему свободнорадикальной полимеризации метилакрилата
- 3.3.8. Схему катионной полимеризации изопрена по типу 1,4-присоединения.
- 3.3.9. Схему катионной полимеризации изопрена по типу 1,2-присоединения.
- 3.3.10. Схему катионной полимеризации изопрена по типу 1,4-присоединения.
- 3.3.11. Схему свободнорадикальной сополимеризации бутадиена-1,3 и акрилонитрила.
- 3.3.12. Схему свободнорадикальной сополимеризации бутадиена-1,3 и изобутилена.
- 3.3.13. Схему свободнорадикальной сополимеризации бутадиена-1,3 и метилакрилата.
- 3.3.14. Схему свободнорадикальной сополимеризации бутадиена-1,3 и изопрена.
- 3.3.15. Схему свободнорадикальной сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола.

## АЛКИНЫ

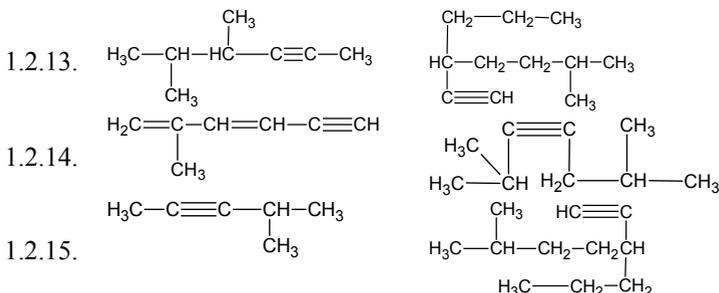
### 1. Изомерия, номенклатура

#### 1.1. Общие положения

- 1.1.1. Какими причинами обусловлена изомерия алкинов? Ответ поясните примерами.
- 1.1.2. Напишите структурные формулы семи изомерных алкинов состава  $C_6H_{10}$ . Назовите их по рациональной номенклатуре и номенклатуре IUPAC.
- 1.1.3. Напишите структурные формулы алкинов состава  $C_5H_8$ . Назовите их по рациональной и IUPAC номенклатурам.
- 1.1.4. Сформулируйте основные принципы построения названий алкинов по рациональной номенклатуре и укажите границы её применимости.
- 1.1.5. Сформулируйте правила построения названий алкинов по номенклатуре IUPAC.
- 1.1.6. Напишите структурные формулы и дайте названия всем алкинам, образующимся при дегидрировании 2-метилпентана.
- 1.1.7. Назовите следующие природные соединения:  
 $CH_3-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-CH=CH_2$ ;  
 $CH_3-CH=CH-(C\equiv C)_4-CH=CH_2$ .
- 1.1.8. Чем отличается изомерия алкинов от изомерии алкадиенов? Ответ поясните примерами.
- 1.1.9. Почему молекулы алкинов не имеют геометрической изомерии?
- 1.1.10. Назовите углеводородные остатки  $CH_3-C\equiv C-$ ,  $HC\equiv C-CH_2-$ ,  $HC\equiv C-$ .
- 1.1.11. Сформулируйте правило построения названий непредельных алифатических соединений, имеющих одновременно тройную и двойную кратные связь. Ответ поясните примерами.
- 1.1.12. Изобразите алифатические углеводородные заместители, содержащие тройную связь, имеющие тривиальное название.
- 1.1.13. Изобразите циклические алкины. Какой самый маленький циклоалкин существует? Объясните причины отсутствия меньших циклоалкинов.
- 1.1.14. Сформулируйте правило построения названий солей, полученных из алкинов. Ответ поясните примерами. Какое они имеют строение.
- 1.1.15. Напишите структурные формулы изомерных циклических алкинов состава  $C_8H_{12}$ .

## 1.2. Назовите соединения по IUPAC номенклатуре:

- 1.2.1. 
$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
- 1.2.2. 
$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
- 1.2.3. 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
- 1.2.4. 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
- 1.2.5. 
$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
- 1.2.6. 
$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$$
- 1.2.7. 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
- 1.2.8. 
$$\begin{array}{c} \text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
- 1.2.9. 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
- 1.2.10. 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 1.2.11. 
$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$$
- 1.2.12. 
$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$$
- $$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$$
- $$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{C}\equiv\text{CH} \\ | \quad | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$$
- $$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{HC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{C}\equiv\text{CH} \quad \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ ||| \\ \text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$$
- $$\text{H}_3\text{C}-\left(\text{C}\equiv\text{C}\right)_3-\text{CH}=\text{CH}_2$$
- $$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$$
- $$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\left(\text{C}\equiv\text{C}\right)_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$$
- $$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ || \\ \text{HC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$$
- $$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{HC} \\ | \quad | \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$$



### 1.3. Напишите структурные формулы:

- 1.3.1. 4,4-Диметил-3-изопропилпентин-1.
- 1.3.2. 5,6-Диметил-5-этил-8-*n*-пропилнонин-1.
- 1.3.3. 5,5-Дибутилдекадиин-2,4.
- 1.3.4. 3,6-Диметилоктадиин-1,7.
- 1.3.5. 3-Метил-4-*нео*-пентилоктин-1.
- 1.3.6. 3-Этил-4-изопропилгексен-2-ин-5.
- 1.3.7. 4,4-Ди-*трет*-бутилгептадиин-2,5.
- 1.3.8. 4,4-Дивинилоктадиин-2,5.
- 1.3.9. 4,5-Ди-*втор*-бутилдецен-2-ин-6.
- 1.3.10. 5,6-Ди-*изо*-бутилундекадиин-2,7.
- 1.3.11. 6,7-Ди-*трет*-бутилдекадиин.
- 1.3.12. 3,5-Ди-*изо*-бутилдецен-1-ин-2.
- 1.3.13. 3-*нео*-Пентилпентадиин 1,4.
- 1.3.14. 3-*n*-Амилгексадиин-1,5.
- 1.3.15. 3-*втор*-Бутилпентан-1-ин-1.

### 1.4. Напишите структурные формулы и дайте названия по номенклатуре IUPAC:

- 1.4.1. Метилизопропилацетилен.
- 1.4.2. Пропил-*трет*-бутилацетилен.
- 1.4.3. Изопропил-*втор*-бутилацетилен.
- 1.4.4. Диэтилацетиленилметан.
- 1.4.5. Этилацетиленил-*трет*-бутилметан.
- 1.4.6. Ацетиленил-диизопропил-*трет*-бутилметан.
- 1.4.7. Диацетиленил-ди-*втор*-бутилметан.
- 1.4.8. *симм*-Диацетиленил-*n*-пропилизопропилэтилен.
- 1.4.9. Пентаметилацетиленилэтан.
- 1.4.10. *изо*-Бутил-*втор*-бутилацетилен.
- 1.4.11. Гептаметиленациетилен.

- 1.4.12. Ди-изо-амилацетилен.
- 1.4.13. Тетраацетиленилметан.
- 1.4.14. 1,3,5-Триацетиленилциклогексан.
- 1.4.15. *втор*-Бутил-*трет*-бутилацетилен.

## 2. Строение молекул алкинов

- 2.1. Изобразите форму электронного облака  $\pi$ -связей в молекуле ацетилена, укажите его элементы симметрии.
- 2.2. Сравните электронные конфигурации молекул ацетилена и двуокиси углерода, найдите в них общие черты.
- 2.3. Охарактеризуйте природу тройной связи в ацетилене с точки зрения современных представлений.
- 2.4. Как изменяется электроотрицательность атома углерода в ряду  $sp^3$ - $sp^2$ - $sp$ ? Каким образом это отражается на свойствах молекул ацетилена?
- 2.5. Охарактеризуйте третье валентное состояние атома углерода. Изобразите строение молекулы метилацетилена с помощью атомных орбиталей.
- 2.6. Опишите длину, энергию, полярность и поляризуемость тройной связи углерод-углерод. Что можно сказать о реакционной способности соединений с тройной связью?
- 2.7. Сравните длину углерод-углеродной связи в этилене и ацетилене. Объясните различие. Как это сказывается на химических свойствах ацетилена?
- 2.8. Исходя из представлений о строении тройной связи, объясните отсутствие пространственной изомерии у соединений строения  $R-C\equiv C-R'$ .
- 2.9. Как объяснить изменение кислотных свойств углеводородов: ацетилен ( $pK_a \sim 22$ ), этилен ( $pK_a \sim 40$ ), этан ( $pK_a \sim 43$ )?
- 2.10. Какое соединение имеет более кислые свойства ацетилен ( $HC\equiv CH$ ) или синильная кислота ( $HC\equiv N$ ). Ответ поясните.
- 2.11. Сравните длину C-H связей в этане, этилене и ацетилене. Объясните различие. Как это сказывается на химических свойствах C-H связей в ацетилене по сравнению с C-H связями в этане и этилене?
- 2.12. Сравните электронные конфигурации молекул ацетилена и синильной кислоты. Найдите в них общие черты.
- 2.13. Сравните длину тройной углерод-углеродной связи и кратной связи  $C\equiv N$  в синильной кислоте. Объясните различие.

- 2.14. Найдите сходство и различие в электронном строении ацетиленид-аниона и молекул окиси углерода (CO) и двуокиси углерода (CO<sub>2</sub>). Ответ объясните.
- 2.15. С помощью метода МО изобразите электронное строение и диаграмму энергетических уровней, связывающих и не связывающих орбиталей молекулы ацетилена.

### 3. Способы получения

- 3.1. Охарактеризуйте промышленные способы получения ацетилена, приведите уравнения реакций.
- 3.2. Напишите уравнения реакций синтеза ацетилена из исходных веществ: этилен; бромистый этилиден; ацетальдегид;
- 3.3. Напишите уравнения реакций синтеза ацетилена из исходных веществ: этан; винилхлорид; этанол.
- 3.4. Напишите все стадии синтеза пропина из приведённых соединений, используя необходимые органические и неорганические реагенты: 1,2-дибромпропан; 2-бромпропан, пропилен.
- 3.5. Напишите все стадии синтеза пропина из приведённых соединений, используя необходимые органические и неорганические реагенты: пропан; изопропанол; 1,1-дихлорпропан.
- 3.6. Напишите все стадии синтеза пропина из приведённых соединений, используя необходимые органические и неорганические реагенты: C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>; CHBr<sub>2</sub>CBr<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.
- 3.7. Напишите уравнения реакций синтеза из ацетилена следующих соединений, используя любые органические и неорганические реагенты: этилен; этан; пентин-2.
- 3.8. Напишите уравнения реакций синтеза из ацетилена следующих соединений, используя любые органические и неорганические реагенты: гексин-3; пентин-1; ацетальдегид.
- 3.9. Какие дигалогенопроизводные алканов необходимо взять в качестве исходных веществ для получения алкинов:  
а) диметилацетилен;      б) 2,2-диметилгексин-3;  
в) метил-*изо*-бутилацетилен.
- 3.10. Напишите уравнения реакций синтеза из ацетилена следующих соединений, используя любые органические и неорганические реагенты: винилхлорид; циклобутен.
- 3.11. Напишите уравнения реакций синтеза из ацетилена следующих соединений, используя любые органические и неорганические реагенты: *транс*-бутен-2; этилиденбромид.

- 3.12. Напишите уравнения реакций получения:
- а) метилацетилен из пропилена;
  - б) метилэтилацетилен из пентена-2;
  - в) бутин-1 из бутена-1;
  - г) пентин-1 из пентанола-1;
- 3.13. Какие алкины можно получить из:
- а)  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{CH}_3$
  - б)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CH}_3$
  - в)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
  - г)  $\text{CHBr}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
  - д)  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}-\text{CHCl}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
  - е)  $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{CH}_3$ ?
- 3.14. Напишите уравнения реакций синтеза из ацетиленя следующих соединений, используя любые органические и неорганические реагенты: пропин; бутин-1; бутин-2.
- 3.15. Получите всеми известными способами:
- а) метилацетилен;                      в) пентин-1;
  - б) бутин-2;                                г) *трет*-бутилацетилен.

#### 4. Химические свойства ацетиленя

- 4.1. Приведите уравнения и механизмы реакций, показывающих активность атомов водорода в ацетилене.
- 4.2. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить из ацетиленя:
  - а) этан; б) бензол; в) бутадиен-1,3; г) акрилонитрил.
- 4.3. Напишите формулы и названия органических соединений, получающихся при реакции (если она идёт) ацетиленя со следующими реагентами:
  - а)  $\text{NaNH}_2$ ; б) 2 моля  $\text{HCl}$ ; в)  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Hg}^{++}$ ); г)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ ;
  - д)  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; е) горячий раствор  $\text{KMnO}_4$ .
- 4.4. Какие продукты образуют ацетилен при полимеризации в различных условиях? Напишите уравнения реакций.
- 4.5. Какие продукты получаются при взаимодействии ацетиленя с озоном?
- 4.6. Приведите химические реакции, с помощью которых можно отличить ацетилен от следующих веществ:
  - а) этилена; б) бутадиена-1,3; в) метилацетиленя.
- 4.7. Напишите уравнения реакций перехода от ацетиленя к этилацетату.

4.8. Напишите химические реакции ацетилена, которые нашли промышленное применение.

4.9. Напишите уравнения двух стадий присоединения брома к ацетилену.

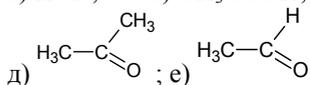
а) Как будет влиять присоединение первой молекулы брома на реакционную способность двойной связи и как это скажется на конкурирующей реакции галогена с ацетиленом?

б) В каком соотношении нужно смешать реагенты, чтобы ограничить реакцию первой стадией?

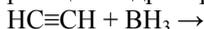
в) Как лучше провести реакцию: пропускать ацетилен в раствор брома в четырёххлористом углероде или прибавлять раствор брома к раствору ацетилена?

4.10. Какие реакции называются реакциями винилирования (этинилирования)? Что получится при взаимодействии ацетилена (в присутствии катализаторов) с:

а) HCN; б) CH<sub>3</sub>COOH; в) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH; г) CH<sub>2</sub>O;



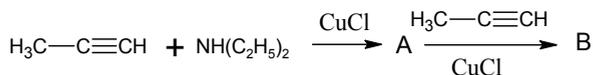
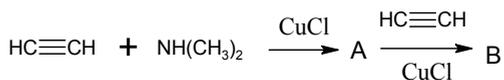
4.11. Напишите механизмы реакций гидроборирования ацетилена:



Имеют ли продукты этой реакции синтетическое значение?

4.12. Опишите способы получения ацетилена, винилацетилена и их полимеризации.

4.13. Какие вещества получаются в приведённых ниже реакциях Реппе:



4.14. Напишите реакции:



4.15. Получите циклооктан из ацетилена.

## 5. Химические свойства алкинов

- 5.1. Почему при действии 1 моля брома на аллилацетилен образуется дибромид  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  ?
- 5.2. Какие галогенопроизводные соединения получаются при взаимодействии с *n*-бутилацетиленом 1 моля газообразного бромистого водорода:
- а) в обычных условиях; б) в присутствии перекиси.  
Рассмотрите механизмы этих реакций. Какие факторы определяют направление этих реакций в каждом из этих случаев?
- 5.3. Расположите указанные углеводороды в ряд по возрастанию их реакционной способности: пропилен, 2-метилпентадиен-2,4, пропин. Ответ поясните.
- 5.4. Соединение типа  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  реагирует со щелочным раствором гипохлорита натрия образуя  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cl}$ .
- а) Напишите механизм этой реакции хлорирования.  
б) Можно ли ожидать аналогичной реакции в случае этилена или этана?
- 5.5. Предложите механизм гидратации пропина, включающий промежуточное образование оксимеркуризамещённого пропена. Можно ли ожидать, что структура конечного продукта гидратации будет соответствовать правилу Марковникова? Если да (или нет), то почему?
- 5.6. Напишите строение продуктов озонлиза изомерных алкинов состава  $\text{C}_5\text{H}_8$ .
- 5.7. Какие углеводороды образуются при нагревании со спиртовым раствором едкого кали:
- а) этилацетилена; б) пропилацетилена.  
Укажите условия реакций, при которых происходит перемещение тройной связи в конец углеводорода и концевой тройной связи в середину молекулы.
- 5.8. Приведите несколько катализаторов, которые селективно восстанавливают алкины до *cis*-алкенов. Ответ поясните.
- 5.9. Какие соединения получаются при каталитической гидратации по Кучерову следующих алкинов:
- а) метилацетилен; г) *n*-амилацетилен;  
б) диметилацетилен; д) 3,3-диметилпентин-1;  
в) этилацетилен; е) метилэтилацетилен;  
Укажите условия проведения реакции, её практическое значение.

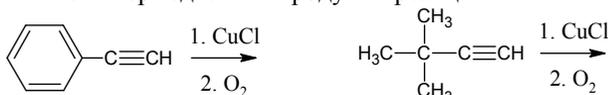
5.10. Напишите реакции и названия органических соединений, получающихся при взаимодействии бутин-1 со следующими веществами:

- а)  $\text{NaNH}_2$ ; б)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ ; в) 2 моля  $\text{HBr}$ ;  
г)  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Hg}^{++}$ ); д)  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ;

5.11. Напишите механизмы реакций гидроборирования алкинов.

5.12. Рассмотрите механизмы изомеризации алкинов.

5.13. Опишите интермедиаты и продукты реакций:



5.14. Напишите структурные формулы частичного и полного гидрирования следующих алкинов:

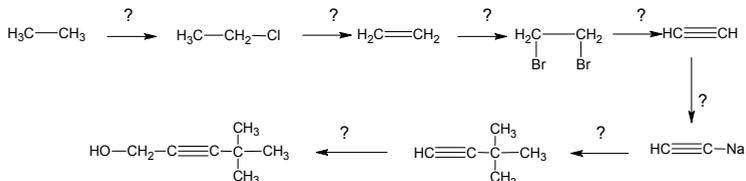
- а) бутин-1; в) 2,6-диметил октин-4;  
б) 5-метилгексин-2; г) пентин-3.

Укажите катализаторы частичного гидрирования алкинов. Какова конфигурация продуктов первой стадии гидрирования бутена-1 и 5-метилгексина-2?

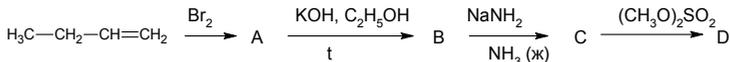
5.15. Приведите примеры катализаторов, которые селективно восстанавливают алкины до *транс*-алкенов. Ответ поясните.

## 6. Реакции синтеза с участием алкинов

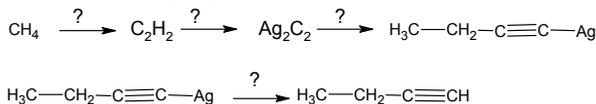
6.1. Заполните схему превращений:



6.2. Заполните схему превращений:

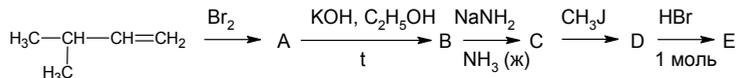


6.3. Заполните схему превращений:



6.4. Предложите схему синтеза из ацетилена углеводорода  $C_5H_8$ , который образует метилизопропилкетон в условиях реакции Кучерова.

6.5. Заполните схему превращений:



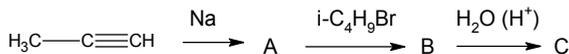
6.6. При добавлении гексина-1 к раствору  $C_3H_7MgBr$  выделяется газ с молекулярной массой 44. При пропускании газа в водный раствор перманганата калия или раствор брома в четырёххлористом углероде никаких изменений не наблюдается. Какой это газ? Напишите уравнение его образования. Как можно предсказать такую реакцию?

6.7. Назовите следующие соединения и предложите способы получения соединений (в), (д) и (е):

- а)  $CaC_2$ ; г)  $CH_3C\equiv CAg$ ;  
 б)  $CH_3C\equiv CNa$ ; д)  $CH_3CH_2C\equiv CMgBr$ ;  
 в)  $CH_3CH_2C\equiv CAg$ ; е)  $CH_3C\equiv C-Br$

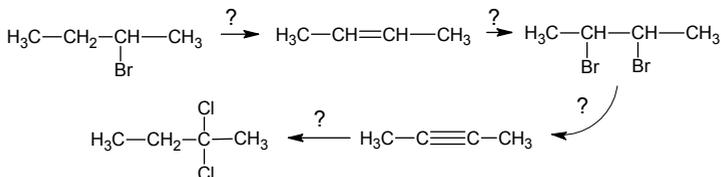
Как они относятся к действию воды? Напишите уравнения тех реакций, которые пойдут.

6.8. Заполните схему превращений:



6.9. С помощью каких реакций через стадию образования ацетиленового углерода можно симметричный диметилэтилен превратить в метилэтилкетон?

6.10. Какими реагентами можно осуществить следующий ряд превращений:



6.11. С помощью каких реакций можно осуществить превращения:

- а)  $(CH_3)_2CH-C\equiv CH \rightarrow (CH_3)_2CH-CH=CH_2$   
 б)  $CH_3CH_2C\equiv CH \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2Br$   
 в)  $(CH_3)_2CH-C\equiv C-CH_3 \rightarrow (CH_3)_2CH-CH_2CH=CH_2$   
 г)  $CH_3C\equiv CCH_3 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ ?



- 7.5. Какими превращениями можно доказать строение углеводорода  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ?
- 7.6. Предложите химические способы, которыми можно различить четыре изомерных соединения:  
пентадиен-1,3, 2-метилбутадиен-1,3, пентин-1, пентин-2.
- 7.7. Каково строение соединения  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ , которое присоединяет 4 атома брома, но не реагирует с аммиачным раствором гидрата закиси меди? По реакции Кучерова углеводород даёт смесь метил-изобутилкетона и этил-изопропилкетона.
- 7.8. Как с помощью реакции озонлиза можно различить следующие изомеры:  
а) пентин-1, пентин-2 и 2-метилбутин-1;  
б) 2-метилпентин-3 и гексин-3?
- 7.9. Определите строение углеводорода состава  $\text{C}_5\text{H}_8$ , реагирующего с аммиачным раствором однохлористой меди с образованием осадка красного цвета, а при нагревании со спиртовой щёлочью изомеризующегося в углеводород, который при окислении, наряду с другими продуктами, образует ацетон.
- 7.10. Предложите химические методы установления структуры винилацетилена.
- 7.11. На основании физических свойств предполагается, что неизвестное вещество является одним из восьми соединений: пентеном-2, *n*-пентаном, 1-хлорпропеном, триметилэтиленом, пентином-1, хлористым метиленом, 3,3-диметилбутеном-1, пентадиеном-1,3. Как установить какому из возможных соединений соответствует неизвестное вещество?
- 7.12. Приведите несколько химических реакций, которые можно использовать для идентификации алкинов.
- 7.13. Предложите химические методы установления структуры природной тарировой кислоты:  
 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$
- 7.14. Эфирное масло цветков ромашки аптечной (из семейства сложноцветных) содержит некоторое количество полиина:  
 $\text{CH}_3-(\text{C}\equiv\text{C})_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$   
Предложите несколько химических реакций, с помощью которых можно идентифицировать это соединение.
- 7.15. Для установления структуры алкинов используется реакция гидроксирования. Продукт этой реакции подвергается дополнительно ещё нескольким преобразованиям. Опишите все эти процессы.

# АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

## 1. Строение

- 1.1. Приведите термодимические данные, подтверждающие ароматичность бензола.
- 1.2. Приведите химические данные и данные по геометрии бензола, подтверждающие его ароматичность.
- 1.3. Напишите резонансные структуры бензола. Какой смысл имеет понятие граничных или резонансных структур?
- 1.4. На примере катиона тропилия проиллюстрируйте концепцию ароматичности Хюккеля.
- 1.5. Приведите примеры небензоидных ароматических систем.
- 1.6. Методом МО изобразите электронное строение молекулы бензола и бензильного радикала.
- 1.7. Методом МО изобразите электронное строение бензильного катиона и бензильного аниона.
- 1.8. Какие свойства бензола отличают его от других ненасыщенных соединений – алкенов и алкинов?
- 1.9. Что означает термин – ароматическое соединение?
- 1.10. Какими способами можно описать делокализацию  $\pi$ -электронов в молекуле бензола?
- 1.11. Какие анионы, соответствующие углеводородам: циклопропену; цикlopentadiену-1,3 и циклогептатриену-1,3,5, могут обладать ароматическим характером?
- 1.12. Теплоты гидрирования циклогексена и бензола равны соответственно 119,74 и 208,50 кДж/моль.  
Определите по этим данным энергию сопряжения бензола.
- 1.13. Объясните, почему ароматические аннулены состава  $C_{14}H_{14}$  и  $C_{18}H_{18}$  легче вступают в реакции присоединения и окисления, чем бензол?
- 1.14. Правило Хюккеля применимо для углеводородов с конденсированными кольцами. Объясните, почему антрацен и фенантрен менее «ароматичны», чем бензол: например, легко окисляются  $CrO_3$  до хинонов.
- 1.15. Ароматичность соединений определяется совокупностью энергетических, структурных и магнитных критериев. Проиллюстрируйте суть этих критериев на молекуле бензола.

## 1.2. Изобразите распределение электронной плотности в молекулах с помощью резонансных структур

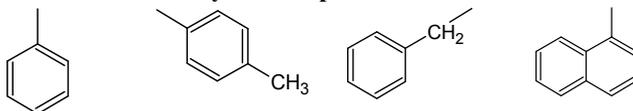
- 1.2.1. Анилин и бензойная кислота.

- 1.2.2. Фенол и этилбензоат.
- 1.2.3. Ацетофенон и хлорбензол.
- 1.2.4. Анизол и бензофенон.
- 1.2.5. *o* – Нитроанилин (по обеим группировкам).
- 1.2.6. *n* – Нитроанилин (по обеим группировкам).
- 1.2.7. *N, N* – Диметиланилин и бензолсульфокислота.
- 1.2.8. Ацетанилид и нитробензол.
- 1.2.9. Бромбензол и бензойная кислота.
- 1.2.10. Бензальдегид и фенол.
- 1.2.11. *n*-Аминобензойная кислота.
- 1.2.12. *n* – Нитрохлорбензол (по обеим группировкам).
- 1.2.13. *n*-Хлорбензолсульфокислота (по обеим группировкам).
- 1.2.14. *o*-Нитрофенол (по обеим группировкам).
- 1.2.15. *n*-Нитроанизол (по обеим группировкам).

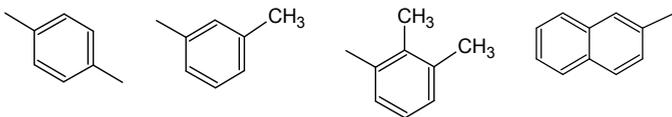
## 2. Номенклатура

### 2.1. Назовите углеводородные остатки:

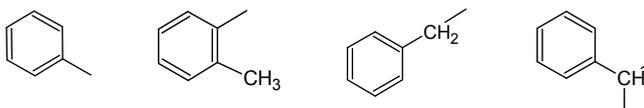
2.1.1



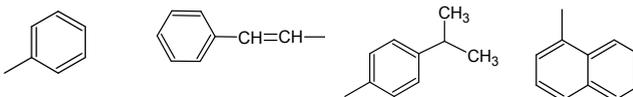
2.1.2



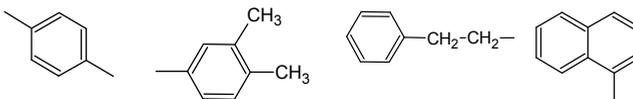
2.1.3



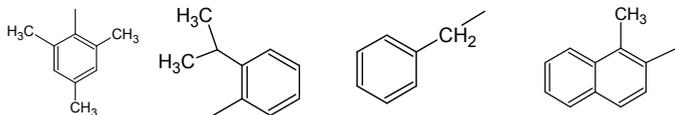
2.1.4



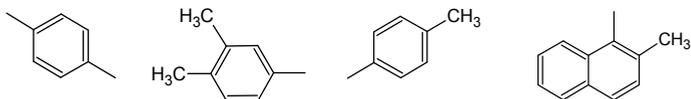
2.1.5



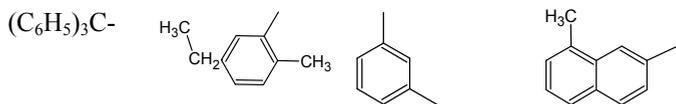
2.1.6



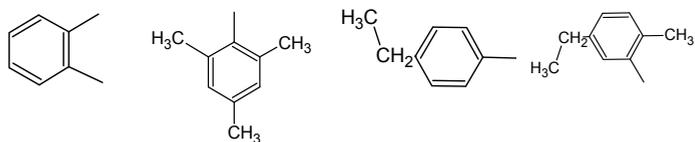
2.1.7



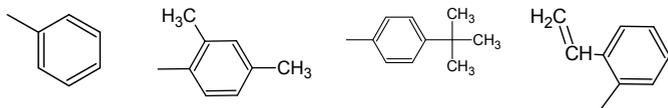
2.1.8



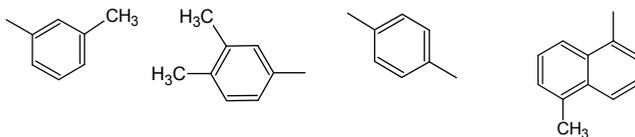
2.1.9



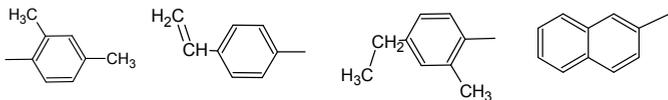
2.1.10



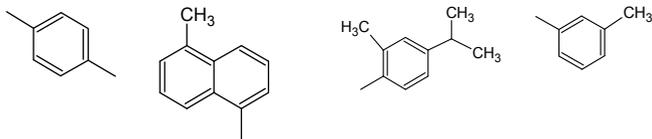
2.1.11



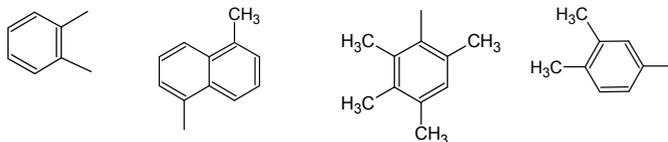
2.1.12



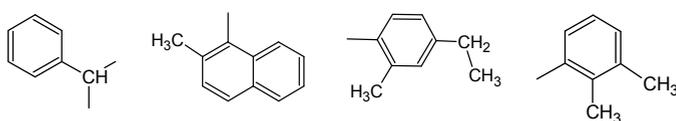
2.1.13



2.1.14



2.1.15



## 2.2. Напишите структурные формулы соединений:

- 2.2.1. *o*-Ксилол; 2-изопропил-4-этилтолуол.
- 2.2.2. *втор*-Бутилбензол; 3-бром-1-нитро-5-хлорбензол.
- 2.2.3. *n*-Метилстирол; 4-нитро-2-хлорфенол.
- 2.2.4. *n*-Дифенилбензол; 3-метил-5-нитрогидрофенол.
- 2.2.5. *m*-Метилизопропилбензол; 3-метил-4-этиламинин.
- 2.2.6. *n*-Ксилол; 1-нитро- 2-фтор-4-хлорбензол.
- 2.2.7. *m*-Ксилол; 2,6-диметилстирол.
- 2.2.8. *m*-Изопропилтолуол; дурол.
- 2.2.9. *о-изо*-Бутилэтилбензол; 3,6-гидрокси-4-цианобензойная кислота.
- 2.2.10. *m*-Метилизопропилбензол; мезитилен.
- 2.2.11. Циклогексилбензол; *n*-дибензилбензол.
- 2.2.12. 3-Фенилпентан; *n*- изопропилтолуол.
- 2.2.13. Мезитилен; дифенилацетилен.
- 2.2.14. *о*-Этилтолуол, 1,4-дифенилбутadiен-1,3.
- 2.2.15. 2,4-Динитро-N, N-диметиланилин, *n*-ксилол.

## 3. Зависимость физических свойств от строения.

### 3.1. ИК - и ПМР - спектры ароматических соединений

- 3.1.1. Какие частоты в ИК- спектре называются характеристическими?  
Приведите характеристические частоты поглощения для молекулы бензола.
- 3.1.2. Какие характеристические частоты имеются в ИК-спектре толуола?

- 3.1.3. Какими частотами поглощения характеризуется ИК-спектр анилина?
- 3.1.4. Приведите характеристические частоты поглощения в ИК-спектре фенола.
- 3.1.5. Приведите частоты поглощения, соответствующие внеплоскостным колебаниям связей С-Н, которые указывают моно- и дизамещение в ароматическом кольце.
- 3.1.6. По каким частотам в ИК-спектре можно определить наличие моно- и дизамещения в бензольном кольце?
- 3.1.7. Охарактеризуйте ИК-спектр ацетофенона.
- 3.1.8. Какими частотами поглощения характеризуется ИК-спектр нитробензола?
- 3.1.9. По каким частотам поглощения можно установить образование соли анилиния?
- 3.1.10. Рассмотрите ИК – спектр этилбензола. Какие полосы поглощения соответствуют колебаниям связей С-Н кольца и алкила?
- 3.1.11. В спектре ПМР *para*-ксилола укажите резонансные сигналы протонов метильных групп и протонов бензольного кольца.
- 3.1.12. Спектр ПМР бензола содержит только один сигнал (1,37 м.д.), а в спектре ПМР [18]-аннулена имеется два сигнала (9,28 и 3,00 м.д.). Как объясняются эти различия?
- 3.1.13. Сколько групп резонансных сигналов протонов будет иметь ПМР-спектр *para*-толуидина?
- 3.1.14. Сколько групп резонансных сигналов протонов будет иметь ПМР спектр анилина?
- 3.1.15. Сколько групп резонансных сигналов протонов будет в ПМР– спектре N,N- диметиланилина?

### 3.2. Дипольные моменты ароматических соединений

- 3.2.1. Дипольный момент толуола 0,41 Д, нитробензола 3,97 Д. Укажите направление дипольных моментов этих соединений, если дипольный момент *n*-нитротолуола 4,4 Д.
- 3.2.2. Какое соединение и почему имеет больший дипольный момент: N-метиланилин, *n*-нитроанилин или *n*-нитробензиламин?
- 3.2.3. Дипольные моменты N,N-диметиланилина и хлорбензола равны 1,58 и 1,60 Д. Укажите направление векторов дипольных моментов этих соединений, если дипольный момент *n*-хлор-N, N-диметиланилина равен 3,3 Д. Почему дипольный момент несколько больше вычисленного?

- 3.2.4. Дипольный момент *n*-нитроанилина равен 6,10 Д, нитробензола 3,97, а анилина 1,53 Д. Укажите направление векторов дипольных моментов. Почему сумма дипольных моментов не соответствует дипольному моменту *n*-нитроанилина?
- 3.2.5. Дипольные моменты фтористого, хлористого, бромистого и йодистого этилов в газообразном состоянии равны 1,92; 2,05; 1,99; и 1,90 Д. Для фтор-, хлор- бром- и йодбензолов эти значения равны 1,57; 1,73; 1,71; 1,70 Д. Вычислите мезомерные дипольные моменты галогенпроизводных бензола.
- 3.2.6. Дипольный момент этанола равен 1,66 Д, а фенола 1,40 Д. Вычислите значение мезомерного дипольного момента ОН-группы фенола. Укажите направление векторов дипольных моментов этих соединений.
- 3.2.7. Укажите направление векторов дипольных моментов фенола и этанола, анилина и этиламина. Вычислите дипольные моменты этанола и этиламина, если дипольные моменты фенола и анилина равны 1,40 и 1,48 Д, а мезомерные дипольные моменты этих соединений равны 3,06 и 2,47 Д.
- 3.2.8. Дипольные моменты N,N-диметиланилина, нитробензола и 4-нитро-N,N-диметиланилина равны 1,58; 3,97 и 6,87 Д. Покажите направление векторов дипольных моментов этих соединений. Почему дипольный момент 4-нитро-N,N-диметиланилина значительно больше вычисленного?
- 3.2.9. Дипольные моменты N,N-диметиланилина, нитробензола и 4-нитро-2,3,5,6-N,N-гексаметиланилина равны 1,58; 3,97 и 4,11 Д. Покажите направление векторов дипольных моментов этих соединений. Почему дипольный момент 4-нитро-2,3,5,6-N,N-гексаметиланилина меньше вычисленного?
- 3.2.10. При расчете дипольных моментов *n*-замещенных соединений типа  $X-C_6H_4NO_2$  ( $X=OH, NH_2, N(CH_3)_2, Br, CH_3$ ) по обычной аддитивной схеме обнаружено, что все рассчитанные моменты меньше экспериментальных. В чем причина этого явления?
- 3.2.11. Объясните, почему алкилхлориды и алкилбромиды обладают более высоким дипольным моментом (2,02 – 2,15 Д), чем арилхлориды и арилбромиды?
- 3.2.12. Молекула ди-*n*-пропилциклопропанона имеет большой дипольный момент (5,0 Д) по сравнению с молекулами простых кетонов, таких как ацетон (3,0 Д). Это соединение реагирует с хлорной кислотой с образованием соли  $C_9H_{15}ClO_5$ . Объясните эти явления.

- 3.2.13. Объясните, почему такие соединения, как диметилфульвен, *n*-пропилциклопропенон и тропон имеют аномально высокие дипольные моменты?
- 3.2.14. Укажите, какое соединение в каждой паре имеет больший дипольный момент:  
а) *m*- и *n*-хлорнитробензолы; б) 3,5- и 3,6-диметилнитробензолы?
- 3.2.15. Охарактеризуйте связь С-Cl в молекулах хлорбензола, винилхлорида и этилхлорида. В чем причина различных величин дипольных моментов этих соединений?

#### 4. Реакции радикального замещения

- 4.1. Поясните механизм реакции и укажите продукты взаимодействия толуола с хлором на свету.
- 4.2. Толуол взаимодействует с разбавленной азотной кислотой при 110 °С под давлением. Каковы продукты и механизм этой реакции?
- 4.3. Предложите условия проведения и механизм нитрования этилбензола в условиях реакции радикального замещения.
- 4.4. Какие продукты образуются при хлорировании этилбензола в условиях реакции радикального замещения? Укажите механизм этой реакции и условия проведения. В чем отличие этой реакции от механизма радикального бромирования?
- 4.5. Укажите условия проведения и механизм реакции бромирования этилбензола в условиях радикального замещения. В чем причины отличия этой реакции от реакции радикального хлорирования этилбензола?
- 4.6. Используя реакцию с хлором, различите бензол и толуол. Запишите соответствующие реакции.
- 4.7. Укажите механизм взаимодействия *n*-пропилбензола с бромом в условиях радикального замещения.
- 4.8. Расположите атомы водорода в следующих соединениях в порядке ожидаемой легкости замещения бромом (нагревание, освещение): 4-бензилтолуол; 6-фенилгексен-1. Объясните полученный ряд.
- 4.9. При облучении смеси толуола с  $\text{CBrCl}_3$  ультрафиолетовым светом образуется бензилбромид и хлороформ. Предложите вероятный механизм этого превращения.
- 4.10. Какие результаты даст нитрование этилбензола 10 %-ной  $\text{HNO}_3$  при 110 °С и небольшом давлении? Приведите механизм этой реакции.

- 4.11. При облучении смеси  $\text{CBrCl}_3$  с рядом *para*-замещенных толуолов образуется соответствующий *para*-замещенный бензилбромид и хлороформ. Реакционная способность *para*-замещенных толуолов уменьшается в ряду:  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{Br}$ . Объясните порядок изменения реакционной способности.
- 4.12. Вещество с молекулярной формулой  $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$  при хлорировании на свету или при нагревании превращается в соединение  $\text{C}_7\text{H}_4\text{Cl}_4$  и образует в результате гидролиза водным раствором щелочи *o*-хлорбензойную кислоту. Определите вещество и напишите соответствующие реакции.
- 4.13. Толуол, дифенилметан и трифенилметан взаимодействуют с молекулярным бромом при освещении. Какая из этих реакций идет с большей относительной скоростью и почему?
- 4.14. Изопропилбензол взаимодействует с бромом при освещении ультрафиолетовым светом. На основании механизма обоснуйте продукт этой реакции.
- 4.15. *n*-Изопропилтолуол и бром в эквимольном соотношении вступили в реакцию радикального замещения. Обоснуйте структуру единственного продукта этой реакции.

## 5. Правила ориентации при электрофильном замещении

### 5.1. Напишите структурные формулы и названия всех теоретически возможных продуктов мононитрования соединений:

- 5.1.1. *n*-Ксилол;  $\alpha$ -нафтол; 4-метиланизол.
- 5.1.2. 1-Бром-2,3-диметилбензол;  $\beta$ -нафтол; 4-ацетилтолуол.
- 5.1.3. *n*-Нитрофенол; 2-нафталинсульфокислота; *n*-бромфторбензол.
- 5.1.4. *o*-Нитрофенол; 1-нафталинсульфокислота; трифторметилбензол.
- 5.1.5. *o*-Нитрофенол; 1-хлорнафталин; *n*-толилфенилсульфон.
- 5.1.6. *n*-Бромхлорбензол; 2-хлорнафталин; 4-метоксибензальдегид.
- 5.1.7. *m*-Бромхлорбензол; 1-метилнафталин; 2-нитроанизол.
- 5.1.8. *o*-Нитроанилин; 2-метилнафталин; 1,4-диметокси-2-нитробензол.
- 5.1.9. *m*-Нитроанилин; 1-нитронафталин; *трет*-бутилбензол.
- 5.1.10. *n*-Нитроанилин; 2-нитронафталин; 2-гидроксибензолсульфокислота.
- 5.1.11. *o*-Метилфенол; 2-бромнафталин; мезитилен.
- 5.1.12. Бензилхлорид; *n*-бромтолуол; 1-цианонафталин.
- 5.1.13. *o*-Метилбензойная кислота; *n*-хлорбензальдегид;  $\alpha$ -нафтол.
- 5.1.14. *m*-Динитробензол; фенетол;  $\beta$ -нафтол.
- 5.1.15. *n*-Нитротолуол;  $\beta$ -нафталинсульфокислота; *трет*-бутилбензол.

## 5.2. Укажите соединения с согласованной ориентацией заместителей:

- 5.2.1. *n*-Бромфенол; *n*-бромхлорбензол; *o*-крезол; *m*-нитробензол-сульфокислота; *o*-нитрофенол; *o*-хлортолуол; *m*-динитробензол; *n*-нитроанизол.
- 5.2.2. *o*-Бромфенол; *o*-бромхлорбензол; *m*-крезол; *n*-нитробензол-сульфокислота; *m*-нитрофенол; *n*-хлортолуол; *n*-динитробензол, *n*-крезол.
- 5.2.3. *m*-Бромфенол; *m*-бромхлорбензол; *n*-крезол; *o*-нитробензол-сульфокислота; *n*-нитрофенол; *m*-хлортолуол; *n*-бромхлорбензол; *m*-толуидин.
- 5.2.4. *o*-Нитроанилин; *n*-йоданилин; *m*-дихлорбензол; *n*-нитрофенол; *n*-нитробензойная кислота; гидрохинон; *n*-толуолсульфокислота; *m*-хлорфенол.
- 5.2.5. *o*-Динитробензол; *m*-нитротолуол; *n*-толуидин; *m*-фторхлорбензол; *m*-толуолсульфокислота; *n*-хлорфенол; *n*-фторбензилхлорид; *m*-нитротолуол.
- 5.2.6. *m*-Динитробензол; *n*-нитроанизол; *n*-фенилендиамин, *n*-фторхлорбензол, *o*-нитробензойная кислота, *o*-йоданилин; *o*-хлортолуол; *n*-нитрозофенол.
- 5.2.7. Фталевая кислота; *m*-нитроанизол; *m*-фенилендиамин; *m*-нитрохлорбензол; *n*-нитробензойная кислота; *o*-йоданилин; *o*-хлортолуол; *m*-нитроэтилбензоат.
- 5.2.8. *n*-Хлорацетанилид; *m*-бромхлорбензол; *m*-толуолсульфокислота; *o*-нитрозофенол; изофталевая кислота; *m*-нитрофенол; *n*-ксилол, *m*-нитроэтилбензоат.
- 5.2.9. *m*-Ксилол; *o*-фенилендиамин; *m*-хлоранилин; *n*-толуолсульфохлорид; *n*-йодфторбензол; *n*-нитростирол; *m*-хлорбензойная кислота; *o*-крезол.
- 5.2.10. *n*-Динитробензол; *n*-нитротолуол, *n*-дивинилбензол; *m*-хлорацетанилид; *m*-нитрофенол; *o*-ксилол; *m*-крезол; *n*-фенолсульфокислота; *m*-хлортолуол.
- 5.2.11. *m*-Крезол; *o*-ксилол; *n*-нитроанизол; *o*-йоданилин; *m*-фторхлорбензол; *o*-динитробензол; изофталевая кислота; *n*-нитрохлорбензол.
- 5.2.12. *m*-Дивинилбензол; *n*-фенолсульфокислота; *m*-бромхлорбензол; *n*-хлорацетанилид; *m*-нитроанизол; *n*-дифторбензол; *o*-йоданилин; *n*-нитротолуол.

- 5.2.13. *m*-Бромбензолсульфокислота; *m*-крезол; *p*-нитрозофенол; *m*-фторхлорбензол; *p*-нитрофенол; *o*-нитробензойная кислота; фталевая кислота; *m*-ксилол.
- 5.2.14. *p*-Нитроанилин; *p*-дихлорбензол; *o*-нитробензойная кислота; *p*-фенилендиамин; *m*-нитрофенол; *p*-бромбензойная кислота; *o*-йоданилин; гидрохинон.
- 5.2.15. Изофталева кислота; *m*-ксилол; *o*-хлортолуол; *m*-нитроанизол; *p*-фторхлорбензол; *m*-толуолсульфокислота; *o*-динитробензол; *m*-йодбензолсульфокислота.

## 6. Электрофильное замещение

**6.1. Опишите делокализацию положительного заряда в  $\sigma$ -комплексах, образующихся при электрофильном хлорировании указанных соединений с помощью резонансных структур. Объясните влияние заместителя на стабилизацию данного комплекса (по сравнению с соответствующим  $\sigma$ -комплексом бензола):**

- 6.1.1. Фенол (*n* – замещение) и бензойная кислота.
- 6.1.2. Толуол (*n* – замещение) и нитробензол.
- 6.1.3. Анилин (*n* – замещение) и бензойная кислота.
- 6.1.4. Анилин (*o* – замещение) и бензоилхлорид.
- 6.1.5. Фенол (*o* – замещение) и бензоат натрия.
- 6.1.6. Хлорбензол (*n* – замещение) и цианобензол.
- 6.1.7. Бромбензол (*o* – замещение) и бензолсульфокислота.
- 6.1.8. Анизол (*o* – замещение) и ацетофенон.
- 6.1.9. Фенетол (*n* – замещение) и этилбензоат.
- 6.1.10. N, N – Диметиланилин (*n* – замещение) и бензойная кислота.
- 6.1.11. Йодбензол (*o* – замещение) и бензоилхлорид.
- 6.1.12. Фторбензол (*n* – замещение) и нитробензол.
- 6.1.13. N, N – Диэтиланилин (*n* – замещение) и бензоилхлорид.
- 6.1.14. Фенол (*n* – замещение) и бензоат калия.
- 6.1.15. N – Метиланилин (*o* – замещение) и метилбензоат.

## 6.2. Реакции нитрования:

- 6.2.1. Нитрование ароматических соединений в концентрированной азотной кислоте сильно замедляется при добавлении солей азотной кислоты и ускоряется при добавлении даже небольших количеств серной кислоты. Объясните явление.
- 6.2.2. 2,6-Дитритий-4-нитротолуол нитруется смесью азотной и серной кислот с той же скоростью, что и обычный 4-нитротолуол?

- 6.2.3. Нитрование нитробензола, нитрофенилметана и *m*-нитрофенилэтана приводит к образованию *m*-нитропроизводных с выходом 93 %, 48 % и 13 %, соответственно. Чем объясняется снижение выхода *мета*-изомеров в этом ряду?
- 6.2.4. При нитровании хлорметилбензола, дихлорметилбензола и трихлорметилбензола образуются *m*-нитропроизводные с выходом 15,5; 34,0 и 64 % соответственно. По каким причинам увеличивается выход *мета*-изомера в этом ряду?
- 6.2.5. При нитровании солей триметилфениламмония, бензилфенилэтиламмония и  $\alpha$ -фенилпропилдиметиламмония выход *мета*-нитропроизводных составляет 100; 38; и 5 %. Объясните снижение выхода *мета*-продукта в этой реакции.
- 6.2.6. Нитрование четвертичных солей фенилтриметиламмония, фенилтриметилфосфония, фенилтриметилфосфония и фенилтриметилстибония приводит к получению *m*-производных с выходом 100; 98; 90 и 86 %. Объясните, почему снижается выход *мета*-изомера при переходе от производных азота к производным сурьмы?
- 6.2.7. При нитровании фтор-, хлор-, бром- и йодбензолов количество *o*-изомеров составляет 12; 30; 38 и 41 %. Объясните наблюдаемые изменения выходов в зависимости от природы галогена.
- 6.2.8. Предложите строение для вещества с молекулярной формулой  $C_8H_{10}$ , дающего при нитровании только один изомер;  $C_6H_3Br_3$ , дающего при нитровании три изомера;  $C_6H_3Br_2Cl$ , дающего при нитровании два изомера.
- 6.2.9. В каких условиях следует проводить нитрование *N,N*-диметиланилина, чтобы получить *n*- и *m*-нитро-*N,N*-диметиланилины?
- 6.2.10. Даны соединения: ацетанилид, ацетофенон, анилин и бензол. Расположите эти соединения в порядке их реакционной способности в реакциях нитрования. Объясните полученный порядок и укажите продукты замещения для каждого из соединений.
- 6.2.11. Даны соединения: анилин, толуол, нитробензол, бензойная кислота. Какие из этих соединений вступают в реакцию нитрования легче и какие труднее по сравнению с бензолом? Укажите продукты каждой реакции.
- 6.2.12. Введите в бензол последовательно одну, две и три нитрогруппы. Какие из этих реакций протекают легче, какие труднее и почему?

- 6.2.13. Напишите для салициловой кислоты реакцию нитрования. Почему эта реакция протекает легче, чем с бензойной кислотой?
- 6.2.14. Рассмотрите реакции мононитрования фенола, бромбензола, нитробензола и бензолсульфокислоты. Для какого соединения относительная скорость замещения должна быть наибольшей и почему? Укажите продукты каждой реакции.
- 6.2.15. Расположите следующие соединения в порядке увеличения их реакционной способности в реакциях нитрования: бензол, мезитилен, толуол, *m*-ксилол, *n*-ксилол. Объясните ряд и укажите продукты нитрования для каждого соединения.

## 7. Сульфирование

### 7.1. Для указанных соединений предложите возможный механизм десульфирования:

- 7.1.1. *n*-Толуолсульфокислота.  
7.1.2. *o*-Толуолсульфокислота.  
7.1.3. Бензолсульфокислота.  
7.1.4.  $\alpha$ -нафталинсульфокислота.  
7.1.5. *n*-Хлорбензолсульфокислота.  
7.1.6.  $\beta$ -нафталинсульфокислота.  
7.1.7. *o*-Хлорбензолсульфокислота.  
7.1.8. *n*-Нитробензолсульфокислота.  
7.1.9. *o*-Нитробензолсульфокислота.  
7.1.10. *m*-Нитробензолсульфокислота.  
7.1.11. *n*-Фторбензолсульфокислота.  
7.1.12. *n*-Аминобензолсульфокислота.  
7.1.13. *o*-Бромбензолсульфокислота.  
7.1.14. *n*-Фенолсульфокислота.  
7.1.15.  $\alpha$ - Нафталинсульфокислота.

### 7.2. Сульфорирующие агенты

- 7.2.1.– 7.2.15. Какие сульфорирующие агенты и почему делают реакцию сульфирования необратимой?

### 7.3. Десульфирование

- 7.3.1. – 7.3.15. Укажите, какое из двух соединений- 4-бром-3,5-динитробензолсульфокислота или 4-амино-3,5-динитробензолсульфокислота- не подвергается десульфированию при кипячении с 60 % - ной серной кислотой и по какой причине?

#### 7.4. Составьте уравнения реакций с участием производных сульфокислот:

- 7.4.1. Какие соединения образуются, если продукт взаимодействия бензолсульфокислоты с  $\text{PCl}_5$  обработать в отдельности анилином, метанолом, фенолом и аммиаком?
- 7.4.2. Опишите взаимодействие  $\beta$ -нафталинсульфокислоты с  $\text{PCl}_5$  и дальнейшее взаимодействие полученного продукта с аммиаком, метанолом и водой при обычной температуре.
- 7.4.3. Получите бензолсульфохлорид и подействуйте на него: анилином, изопропиловым спиртом, расплавом гидроксида калия.
- 7.4.4. Получите бензолсульфохлорид и подействуйте на него: водным раствором гидроксида калия, фенолом, аммиаком.
- 7.4.5. Напишите уравнения и условия реакций *n*-толуолсульфохлорида с реагентами: анилин, вода, метанол, расплав гидроксида калия, водный раствор гидроксида калия.
- 7.4.6. Получите *n*-толуолсульфохлорид, *n*-толуолсульфамид, *n*-толуолсульфокислоту, метиловый эфир *n*-толуолсульфокислоты, *n*-толуолсульфанилид.
- 7.4.7. Какие продукты получатся, если продукт взаимодействия  $\beta$ -нафталинсульфокислоты с  $\text{PCl}_5$  обработать по отдельности аммиаком, изопропиловым спиртом, расплавом гидроксида калия?
- 7.4.8. Бензолсульфонат натрия обработали  $\text{PCl}_5$ , полученный при этом продукт обработали в отдельности фенолом, аммиаком, анилином и водой при комнатной температуре. Какие продукты образовались при этом?
- 7.4.9. Получите  $\beta$ -нафталинсульфохлорид,  $\beta$ -нафталинсульфокислоту,  $\beta$ -нафталинсульфанилид.
- 7.4.10. Напишите уравнения реакций и условия получения бензолсульфохлорида и действия на него реагентов: анилина, аммиака, воды, расплава гидроксида калия, этилового спирта.
- 7.4.11. Какие реагенты и в каких условиях заменят сульфогруппу в бензолсульфокислоте на группы: а)  $\text{OH}$ ; б)  $\text{CN}$ ?
- 7.4.12. Как химическим путем можно различить пару соединений: *n*-толуолсульфокислоту и метиловый эфир бензолсульфокислоты?
- 7.4.13. Как химическим путем можно различить пару соединений: *o*-хлорбензолсульфокислоту и бензолсульфохлорид?
- 7.4.14. Укажите продукты реакции *m*-нитробензолсульфохлорида с пропанолом-2; анилином и гидроксидом натрия в щелочной среде.
- 7.4.15. Как химическим путем можно различить соединения: бензолсульфамид и сульфаниловую кислоту?

## 8. Галогенирование

- 8.1. В каких условиях нужно проводить бромирование ацетофенона, чтобы ввести галоген: в ароматическое кольцо, в алкил? Объясните течение этих реакций.
- 8.2. Толуол, *o*-, *m*-, *p*-силолы, мезитилен реагируют с хлором в водном растворе уксусной кислоты, содержащей хлорноватистую кислоту. Скорость этих реакций не зависит от концентрации углеводородов. Объясните эти наблюдения и укажите строение активной частицы хлорирования? Какой из указанных углеводородов будет реагировать с наибольшей скоростью?
- 8.3. Объясните, почему толуол реагирует с бромом в присутствии катализатора в 600 раз быстрее чем бензол, а бромирование толуола бромноватистой кислотой протекает лишь в 36 раз быстрее бромирования бензола?
- 8.4. Хлор-, бром- и фторбензолы бромнируют для получения *para*-изомеров бромом в ледяной уксусной кислоте при 25 °С. Какой галогенбензол бромнируется с наибольшей скоростью?
- 8.5. Объясните, почему фенол, реагируя с бромом в водном растворе, образует 2,4,6-tribромфенол, а в растворе диоксана образует смесь *o*- и *p*-бромфенолов?
- 8.6. Объясните, почему бромирование N, N-диметиланилина в уксусной кислоте приводит главным образом к 4-бром-N,N-диметиланилину, а проведение этой реакции в концентрированной серной кислоте дает соль 3-бром-N,N-диметиланилиния?
- 8.7. Какие из приведенных реагентов могут выступать в качестве активных агентов бромирования? Расположите эти реагенты в порядке возрастания их активности в реакциях электрофильного ароматического замещения:  $\text{HOBr}$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Br}^+$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HOBr}$ ,  $\text{BrCl}$ .
- 8.8. Смесь монобромпроизводных толуолов, полученных при бромировании толуола на холоде в присутствии железа, была подвергнута бромированию в отсутствие катализатора или при нагревании. Какие дибромпроизводные толуола могут образоваться в результате этих превращений?
- 8.9. Объясните влияние кинетического и термодинамического факторов на конечный результат реакции монобромирования нафталина. Какие соединения и в каких условиях можно получить в этой реакции?
- 8.10. Установите строение ароматического углеводорода состава  $\text{C}_9\text{H}_{12}$ , при монохлорировании которого в кольцо образуется только один изомер.

- 8.11. Йодирование фенола приводит к 2,4,6-трийодфенолу, тот же продукт получается при йодировании 2,4,6-тридегтерофенола, но скорость реакции в четыре раза меньше. Какие стадии реакций являются лимитирующими в каждом случае? В чем отличие реакции йодирования от реакций бромирования или хлорирования?
- 8.12. Сравните легкость бромирования *o*-, *m*- и *n*-ксилолов в присутствии катализатора. Какой из изомерных ксилолов бромируется наиболее легко?
- 8.13. Объясните, почему хлорирование 2,6-диметилацетанилида протекает в 15 раз медленнее, чем хлорирование бензола и образуется 2,6-диметил-3-хлорацетанилид?
- 8.14. Какое из соединений 1,3-дихлорбензол или 2,4-дихлортолуол легче превратить в тригалогенпроизводное? Объясните почему.
- 8.15. Проведите реакцию йодирования дуrolа (1,3,4,5-тетраметилбензол) и *o*-аминобензойной кислоты I<sub>2</sub> и ICl. Каковы условия проведения этих реакций?

### 9.1. Изомеризация алкилбензолов

- 9.1.1. – 9.1.15. *o*- и *n*-Цимолы в кислой среде подвергаются изомеризации с образованием смеси трех изомеров с преобладанием *meta*-изомера. Предложите механизм изомеризации.

### 9.2. Укажите перегруппировки карбокатионов при алкилировании:

- 9.2.1. Можно ли ожидать, что приведенные ниже реакции приведут к алкилированию бензола? Что должно быть основным продуктом замещения?  
 а) *нео*-пентанол в присутствии серной кислоты; б) 1,2,2-триметилпропанол-1 в присутствии фтороводорода; в) 3-метилбутен-2 в присутствии фосфорной кислоты.
- 9.2.2. Напишите уравнение реакции взаимодействия бензола в присутствии трифторида бора с каждым из спиртов: 2-метилбутанол-1; 3-метилбутанол-2; 3-метилбутанол-1; *нео*-пентилловый спирт. Объясните результат.
- 9.2.3. Напишите уравнение взаимодействия бензола в присутствии трихлорида алюминия с каждым из соединений: *n*-пропилхлорид; *n*-бутилхлорид; *изо*-бутилхлорид; этилхлорид. Результат поясните.

- 9.2.4. Какие продукты получатся при взаимодействии бензола в присутствии фосфорной кислоты с каждым из алкенов: пропен; бутен-1; бутен-2; 2-метилбутен-2. Объясните результат.
- 9.2.5. Каков результат реакции Фриделя-Крафтса при взаимодействии веществ: бензола с бромистым пропилом; толуола с бромистым изопропилом; бензола с пропиленом; толуола с бутеном-1; толуола с бутеном-2?
- 9.2.6. Какие исходные вещества можно использовать для синтеза углеводородов по реакции Фриделя-Крафтса: 4-этилтолуола; 4-*трет*-бутилтолуола; 4-этилкумола; 2-фенилпентана?
- 9.2.7. Напишите уравнения реакций Фриделя-Крафтса для получения ароматических углеводородов: *n*-этилтолуола; *втор*-бутилбензола; *m*-этилтолуола; кумола.
- 9.2.8. Какие продукты получатся при взаимодействии толуола в присутствии фосфорной кислоты с каждым из алкенов: пропен; бутен-1; бутен-2; 2-метилбутен-1.
- 9.2.9. Напишите уравнения реакций толуола в присутствии хлорида алюминия с каждым из соединений: 1-хлорпропан; 2-хлорпропан; 2-хлорбутан; 3-хлорпентан.
- 9.2.10. Предложите механизм взаимодействия бензола с *n*-пропилбромидом, изобутилбромидом и неопентилбромидом в присутствии хлорида алюминия.
- 9.2.11. Ароматические кольца с NH<sub>2</sub>-, NHR- и NR<sub>2</sub> – группами не вступают в реакции алкилирования по Фриделю-Крафтсу. Предложите возможное объяснение этому факту.
- 9.2.12. Третичный пентилбензол в основном образуется в результате реакций бензола в присутствии BF<sub>3</sub> с каждым из следующих спиртов: 2-метилбутанолом-1; 3-метилбутанолом-2; 3-метилбутанолом-1 и неопентилловым спиртом. Объясните образование третичного пентилбензола в каждом случае.
- 9.2.13. С какими факторами связаны ограничения по применению реакций алкилирования бензольного кольца по Фриделю-Крафтсу?
- 9.2.14. Объясните факт. Толуол дает при алкилировании в присутствии AlCl<sub>3</sub> при 0 °C в основном *о*- и *n*-изомеры; однако при более высоких температурах образуется в основном *мета*-изомер.
- 9.2.15. При алкилировании бензола к бензольному кольцу было присоединено семь метильных групп. Образовалось соединение C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>7</sub>AlCl<sub>4</sub>, которое отщепляет хлороводород и превращается в C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>. Предложите возможные структуры обоих соединений.

## 10. Нуклеофильное замещение в ароматическом ряду

### 10.1. Объясните указанные факты:

- 10.1.1.  $\alpha$ -Хлорнафталин при действии  $\text{NaNH}_2$  в жидком  $\text{NH}_3$  образует смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтиламинов.
- 10.1.2. Меченый хлорбензол, в котором хлор связан с  $^{14}\text{C}$ , ввели в реакцию с амид-ионом. В полученном анилине в половине молекул аминогруппа была связана с атомом  $^{14}\text{C}$ , в половине с соседним атомом углерода.
- 10.1.3. Вещества, содержащие две группы в *o*-положении к галогену, например 2-бром-3-метиланизол, не способны вступать в реакцию с амид-ионом.
- 10.1.4. Если смесь бромбензола и *o*-дейтеробромбензола (1:1) вводить в реакцию с ограниченным количеством амид-иона, то непрореагировавший бромид содержит больше дейтеробромбензола, чем бромбензола.
- 10.1.5. Как *m*-, так и *o*-броманизолы образуют *m*-анизидин при реакции с амид-ионом.
- 10.1.6. Если *n*-йодтолуол обработать водным раствором гидроксида натрия при  $340^\circ\text{C}$ , то получается смесь *n*-крезола (51 %) и *m*-крезола (49 %).
- 10.1.7. Если *o*-хлорбензойную кислоту обработать амидом натрия в жидком аммиаке, то получится смесь *o*- и *m*-аминобензойных кислот.
- 10.1.8. Если к раствору хлорбензола и трифенилметилкалия в жидком аммиаке добавить следы амида калия, то происходит быстрая реакция и образуется продукт с молекулярной формулой  $\text{C}_{25}\text{H}_{20}$ . Что это за соединение? Какую роль играет амид калия?
- 10.1.9. Почему при щелочном плавлении *n*-толуолсульфокислоты образуется смесь *n*- и *m*-крезолов?
- 10.1.10. Почему при щелочном плавлении *o*-толуолсульфокислоты образуется смесь *o*- и *m*-крезолов?
- 10.1.11. Почему взаимодействие *n*-хлортолуола с  $\text{NaOH}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $340^\circ\text{C}$ ) приводит к смеси *m*- и *n*-крезолов?
- 10.1.12. Почему взаимодействие *m*-хлортолуола с  $\text{NaNH}_2$  в жидком  $\text{NH}_3$  дает *o*-, *m*- и *n*-толуидины?
- 10.1.13. Почему *o*-дейтеробензол вступает в реакцию с амидом натрия в жидком аммиаке медленнее, чем бромбензол?

- 10.1.14. Почему *o*-броманизол с амидом натрия в жидком аммиаке дает *m*-анизидин, а 2-бром-3-метиланизол в тех же условиях с амидом натрия не реагирует?
- 10.1.15. Какой галоген в следующих соединениях будет преимущественно замещаться при реакции с амидом натрия в жидком аммиаке: 2,5-дихлорнитробензол; 2,3-дихлорнитробензол и 3,4-дибромнитробензол?

**10.2. Напишите уравнения реакций нуклеофильного замещения активированных арилгалогенидов. Укажите условия протекания этих реакций:**

- 10.2.1. 1-Нитро-3,4-дихлорбензол с метоксидом натрия.  
10.2.2. 2,4-Динитро-1-хлорбензол с анилином.  
10.2.3. Хлористый пикрил с метоксидом натрия.  
10.2.4. *n*-Нитрохлорбензол с сульфидом натрия.  
10.2.5. *n*-Нитрохлорбензол с этилатом натрия.  
10.2.6. 2,4-Динитрохлорбензол с диэтиламино.  
10.2.7. Хлористый пикрил с водой при кипячении.  
10.2.8. 2,4-Динитрохлорбензол с раствором бикарбоната натрия.  
10.2.9. 2,4-Динитрофторбензол с *N*-метиланилином.  
10.2.10. 2,4-Динитрохлорбензол с фенолятом натрия.  
10.2.11. 2,4-Динитрофторбензол с водным раствором бикарбоната натрия.  
10.2.12. 2,4-Динитрофторбензол с тиофенолятом натрия.  
10.2.13. 2,4-Динитрохлорбензол с гидразином в водном растворе кислоты.  
10.2.14. 2,4-Динитрофторбензол с фенолятом натрия.  
10.2.14. *n*-Нитрохлорбензол с аммиаком.  
10.2.15. 2,4-Динитрохлорбензол с этоксидом натрия.

**11. Синтез ароматических соединений с несколькими заместителями в ядре**

**11.1. Предложите схемы синтеза приведенных ниже соединений из бензола или толуола, используя органические и неорганические реагенты:**

- 11.1.1. *m*-Бромнитробензол.  
11.1.2. *n*-Бромнитробензол.  
11.1.3. *m*-Нитроэтилбензол.  
11.1.4. *n*-Бромбензойная кислота.  
11.1.5. *n*-Бромбензилбромид.

- 11.1.6. *n*-Нитробензилбромид.
- 11.1.7. *m*-Бромбензойная кислота.
- 11.1.8. *m*-Бромбензолсульфокислота.
- 11.1.9. *n*-Бромбензолсульфокислота.
- 11.1.10. 2-Бром-4-нитротолуол.
- 11.1.11. 4-*трет*-Бутилтолуол.
- 11.1.12. 3,5-Динитробромбензол.
- 11.1.13. *m*-Нитробензолсульфокислота.
- 11.1.14. *n*-Толилэтилкетон.
- 11.1.15. *n*-Бромбензиловый спирт.

**11.2. Предложите схемы синтеза приведенных ниже соединений из бензола или толуола, используя органические и неорганические реагенты:**

- 11.2.1. 2,6-Дихлоранилин.
- 11.2.2. 5-Гидрокси-2-нитробензолсульфокислота.
- 11.2.3. 2,6- Динитроанилин.
- 11.2.4. 4-Нитро-2-сульфо-*N*-фениланилин.
- 11.2.5. 2,4-Динитро-*N*-фениланилин.
- 11.2.6. 1,5-Динитро-2-пиперидилбензол.
- 11.2.7. 3-Нитробензолсульфамид.
- 11.2.8. 3,5-Динитро-2-хлорфенетол.
- 11.2.9. 4-Бром-3-нитробензойная кислота.
- 11.2.10. 3,5-Динитробензойная кислота.
- 11.2.11. 2,4,6-Триэтилбромбензол.
- 11.2.12. 2,5-Диметил-3-формилбензойная кислота.
- 11.2.13. 2-Метил-5-нитробензолсульфокислота.
- 11.2.14. 3-Бром-4-метилбензолсульфокислота.
- 11.2.15. 3-Бром-5-нитробензолсульфокислота.

# ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

## 1. Номенклатура

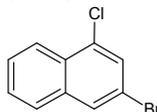
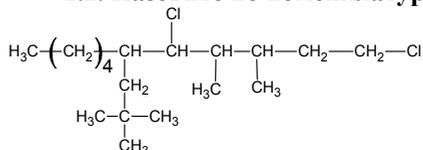
### 1.1. Напишите формулы соединений по названию:

- 1.1.1. Изомерные дибромбензолы, изомерные трихлорбензолы, изомерные тетрабромбензолы, изомеры состава  $C_7H_6Cl_2$  (ароматические),  $C_4H_9Cl$ .
- 1.1.2. 1,2-Дихлорциклопропан, 1-бром-7-хлорантрацен,  $C_3H_7I$  (все изомеры), 1,3-дибромциклогексан, 2-хлор-1-метил-циклопентан, 3,4-дихлорциклогексен-1.
- 1.1.3. 3-Йод-2,2-диметилгексан, 4-бром-2-метилбутан, 4-хлор-1-метилбензол, 3-бром-3-метилпентадиен-1,4, 1,2-дибромбутан, 3-хлор-2,2,4,4-тетраметилпентан, 2,3,3-трихлор-2-метилбутан, 3,3-дибром-2,2-диметилпентен-4, 3-йодпропин-1, 3-йод-2-метилпентин-4, 1,2-дихлор-бензол, 3-бром-1-метилбензол, 1-бром-нафталин, 2-хлорнафталин, 3,5-дибром-2-йод-1-метил-бензол.
- 1.1.4. Хлористый *втор*-бутил,  $\beta$ -бромнафталин, хлористый *трет*-бутил, метилпропилийодметан, метил-*трет*-бутилбромметан, метилэтил-изопропилхлорметан,  $\beta$ -бром- $\alpha$ -йодэтилен, винил-ацетиленилбромметан, *симм*-дихлордийодэтан, бромтолуол, *симм*-трихлорбензол, изопротилаллилхлорметан, *n*-хлортолуол, *n*-дибром-бензол,  $\alpha$ -хлорнафталин, *несимм*-тетрахлорбензол.
- 1.1.5. 3-Хлор-2,2-диметилгексан, 2-хлор-3метилпентан, 4-дихлор-5-метилгептан, хлористый тетраметилен, хлористый пропилиден, 3-хлор-1-бутен, 5-йод-5-метил-1-гексин, 4-бром-3-хлор-циклогексен, 4-бром-4-метил-2-гексен, 3,4-дихлор-циклогексен, 6-йод-5-бром-1-фторфенантрен.
- 1.1.6. Изомеры состава  $C_3H_{11}Br$ ,  $C_2H_2Cl_4$ ,  $C_4H_8Cl_2$ ,  $C_6H_4Cl_2$ ,  $C_7H_7Cl$ ,  $C_7H_6Cl_2$ .
- 1.1.7. Изомеры нормального строения  $C_4H_8Br_2$ , изомеры нормального строения  $C_5H_{10}Br_2$ , 1-хлор-4-метилпентен-1, 1-бром-2-хлорпентан, 2,2,3-трихлорпентан, 3-бромпентен-1-ин-4, 2-хлор-1-метил-циклогексан, 1,2-дибромциклопентан, 5-бром-2-хлоргексен-3, 1-хлорпентадиен-2,4,  $C_6H_2Cl_4$  (ароматические).
- 1.1.8. 1,2-Дихлорбутадиен-1, 3,3-дихлор-4,4-диметилпентен-1, тетрафторэтилен, 1-хлор-2-метилбутадиен-1,3, 1-хлор-2-бром-3-метилпентен-1, 3-хлор-3-метилпентадиен-1,4, 3-хлор-4,4-ди-метилпентин-1, ароматические изомеры  $C_7H_6Cl_2$ , 3-хлор-2,7-ди-метилоктин-4, 1,1,1,5-тетрахлорпентан, перфторфенантрен.

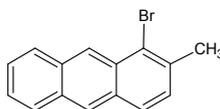
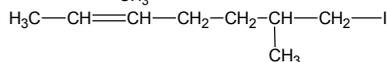
- 1.1.9. 1-Йод-2,2-метилпропан, 2-бром-2,3-диметилбутан, 1-бром-4-метил-2-этилпентан, 3-йод-2,4-диметилпентан, изомеры состава  $C_5H_9Cl$ , 9-йод-2-хлорантрацен.
- 1.1.10. Йодофом, трёххлористый аллил, хлористый *изо*-гексил, аллилбромид, пропаргилбромид, винилхлорид, перфторэтилен, трифторметилацетилен, триметиленхлорбромид, хлористый этилиден, перфторбутadiен-1,3, хлоропрен, 4-бромциклогексен, ароматические изомеры  $C_7H_5Br_3$ .
- 1.1.11. Изомерные хлортолуолы,  $\beta, \beta, \beta$ -трибромэтилбензол, бромоформ, изомерные бромбицикло[2,2,1]гептаны, изомерные бромхлорциклогексаны, (Z)-1-бром-1,2-дихлорпентадецен-1, пербромбутан.
- 1.1.12. Изомерные монохлор-о-ксилолы, фреон-30, изомерные бромбицикло[2,2,2]октаны, 4-бром-1-хлор-1,2-диметилциклогексан, ундецилхлорид,  $\alpha, \alpha, \alpha$ -трихлор-мезитилен.
- 1.1.13. Изомерные монохлор-м-ксилолы, изомерные хлортетралины, изомерные иодциклогексаны, фреон-20, 1,4-дибром-3,5,7-трихлордодекан, (Z)-3,4-дихлор-гексатриен-1,3,5.
- 1.1.14. Изомерные монохлор-п-ксилолы, 2-хлор-3,3-диметилгексан, цис-1,2-дибромциклопропан, фтороформ, 2-бром-4-метил-9,10-дихлорфенантрен.
- 1.1.15. Полифторэтилен, фреон-124, изомерные броммезитилены, перфторантрацен, 1,3-дихлор-спиро[3,5]нонан,  $\alpha, \alpha', \alpha''$ -трихлор-мезитилен, 5-бромундецен-4.

## 1.2. Назовите по номенклатуре IUPAC:

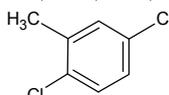
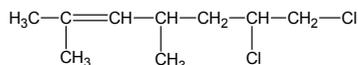
1.2.1.



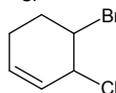
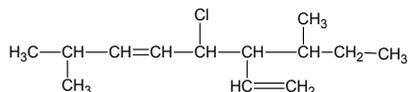
1.2.2.



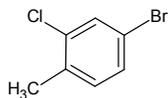
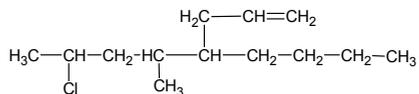
1.2.3.



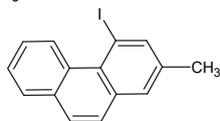
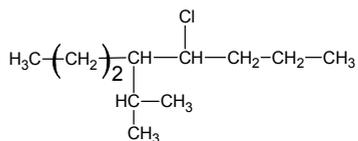
1.2.4.



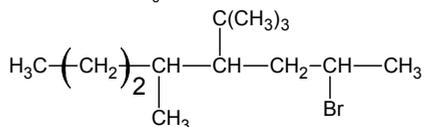
1.2.5.



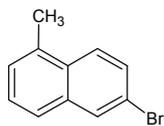
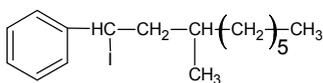
1.2.6.



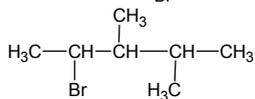
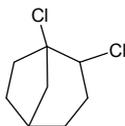
1.2.7.



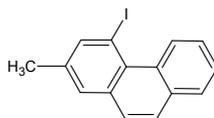
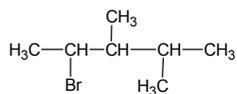
1.2.8.



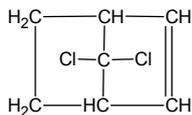
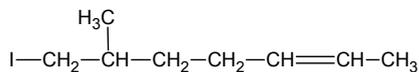
1.2.9.



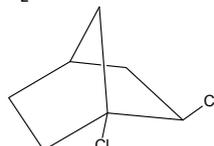
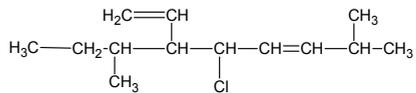
1.2.10.



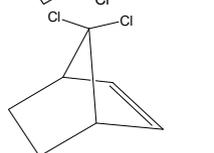
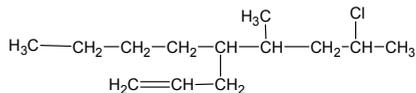
1.2.11.



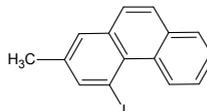
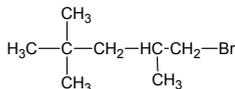
1.2.12.



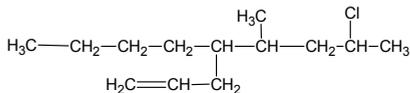
1.2.13.



1.2.14.



1.2.15.



## 2. Методы синтеза

### 2.1. Методы синтеза алкилгалогенидов из алканов:

- 2.1.1. Оцените возможность (относительные скорости реакции, образующиеся продукты и их соотношение) цепного радикального механизма галогенирования метана, пропана и толуола.
- 2.1.2. Хлорирование изопентана при облучении и температуре 300 °С даёт смесь изомерных монохлоридов в соотношении 30 % 1-хлор-2-метилбутана, 15 % 1-хлор-3-метилбутана, 33 % 2-хлор-3-метилбутана и 22 % 2-хлор-2-метилбутана. Напишите механизм реакции который соответствует степени замещения. Сделать вывод о сравнительной способности атомов углерода к хлорированию.
- 2.1.3. Предскажите соотношение изомеров при монохлорировании при 25 °С пропана, изобутана, 2,3-диметилбутана, *n*-пентана, 2,2,4-триметилпентана. Относительно скорости на один водородный атом составляют 5,0:3,8:1,0 соответственно для третичных, вторичных и первичных звеньев.
- 2.1.4. При хлорировании изобутана хлором (20 °С) получены 1-хлор-2-метилпропан и 2-хлор-2-метилпропан в соотношении 64 % и 36 %. Как изменится это соотношение, если реакцию провести при очень высокой температуре?
- 2.1.5. При хлорировании пропана выделено только четыре продукта (А, Б, В, Г) состава C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>. Напишите их структуры. Изомеры хлорировали дальше, и количество трихлорпроизводных C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub> получилось: из Б и В по 2 изомера, из Г - 3 изомера и из А - 1 изомер. Напишите структуры соединений А, Б, В, Г.
- 2.1.6. *изо*-Бутилбензол обрабатывают бромом при облучении УФ-излучением в газовой фазе. Какое производное получится? Почему можно рассматривать эту реакцию как аномальную?

- 2.1.7. Предскажите соотношение изомеров при радикальном монобромировании (127 °C): а) пропана; б) изобутана; в) 2,3-диметилбутана; 2,2,3-триметилбутана. Относительно скорости на один водородный атом составляют 1600:82:1 соответственно для третичных, вторичных и первичных звеньев.
- 2.1.8. Как должно меняться соотношение первичного и вторичного хлоридов, образующихся при хлорировании 2,3-диметилбутана в бензоле, фторбензоле, нитробензоле и толуоле?
- 2.1.9. Радикальное бромирование метана заметно замедляется при добавлении HBr. Добавка HCl в меньшей мере замедляет радикальное хлорирование метана. Обоснуйте наблюдения.
- 2.1.10. Предскажите соотношение изомеров при хлорировании (25 °C): а) гексана; б) изогексана; в) 2,2-диметилбутана. Относительные скорости хлорирования на один водородный атом составляют 5,0:3,8:1,0 для третичных, вторичных и первичных звеньев соответственно. Как могут измениться эти соотношения, если хлорирование проводить при 1200 °C?
- 2.1.11. Реактив N-бромсукцинимид осуществляет бромирование либо по радикальному механизму, либо по ионному механизму. Укажите условия, при которых возможен радикальный путь реакции и в которых имеет место ионное бромирование.
- 2.1.12. Фотохимическое бромирование 2,2,4,4-тетраметилпентана приводит к появлению с выходом 72%, продукта, содержащего атом брома в положении 2 исходной молекулы без изменения углеродного состава молекулы. Приведите механизм бромирования 2,2,4,4-тетраметилпентана.
- 2.1.13. Фотохимическое хлорирование бензола в присутствии малеинового ангидрида приводит к образованию двух продуктов: ангидрид  $\alpha$ -фенил- $\alpha'$ -хлор-янтарной кислоты и ангидрид  $\alpha$ -(2,3,4,5,6-пентахлорциклогексил)- $\alpha'$ -хлор-янтарной кислоты. Предложите механизм образования этих соединений.
- 2.1.14. Объясните механизм активирующего влияния  $Pb(CH_3)_4$  (тетраметилсвинца) на процесс хлорирования алканов по радикальному пути. Напишите соответствующие химические реакции.
- 2.1.15. Опишите методы фторирования алканов. Приведите различные фторирующие агенты и укажите условия фторирования ими. Объясните причины различия процессов фторирования алканов от галогенирования алканов другими галогенирующими агентами (хлором и бромом).

## 2.2. Получите алкилгалогениды из алкенов и алкинов:

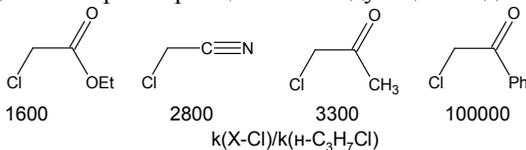
- 2.2.1. 1-Хлор-3-метилпентен-2 обрабатывают хлористым водородом: а) при полном отсутствии следов перекиси; б) в присутствии перекиси бензоила в газовой фазе. Какие продукты в этих условиях получаются и по какому механизму?
- 2.2.2. При галогенировании олефинов нередко наряду с продуктами присоединения образуются и продукты замещения водорода галогеном. Укажите, как может изменяться выход продукта замещения при галогенировании тетраметилэтилена хлором, хлористым бромом, хлористым йодом.
- 2.2.3. Установлено, что присоединение  $\text{DCl}$  к 2-метилбутену-2 в присутствии  $\text{D}^+$ , как и ожидалось, даёт галогенид строения  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}-\text{CHD}-\text{CH}_3$ . Когда реакция прошла более чем наполовину, её прервали и выделили непрореагировавший алкен. Анализ показал, что он почти не содержит дейтерия. Этот факт можно рассматривать как доказательство того, что образование карбокатиона определяет скорость реакции: как только катион образуется, он быстро реагирует с  $\text{DCl}$ , давая хлорид. Какие результаты можно было бы ожидать, если бы карбокатионы образовались быстро и обратимо?
- 2.2.4. При присоединении  $\text{HCl}$  к 3-метилбутану-1 образуется смесь двух алкилхлоридов. Что это за соединения и как они образовались? Напишите подробные уравнения реакций.
- 2.2.5. В присутствии следов перекисей или при освещении ультрафиолетовым светом октен-1 реагирует: а) с  $\text{CHCl}_3$  с образованием 1,1,1-трихлорнонана; б) с  $\text{CHBr}_3$  с образованием 1,1,3-трибромнонана; с  $\text{CBrCl}_3$  с образованием 1,1,1-трихлор-3-бромнонана. Напишите все стадии возможного механизма этих реакций.
- 2.2.6. Присоединение 1 моля брома к гексатриену-1,3,5 приводит только к 5,6-дибромгексадиену-1,3 и 1,6-дибромгексадиену-1,3. соответствуют ли эти продукты образованию наиболее устойчивого карбокатиона? Какие другие продукты могут также образовываться?
- 2.2.7. Напишите уравнение двухстадийного присоединения брома к бутину-2. Как будут влиять два первых присоединившихся атома брома на реакционную способность двойной связи? Как это будет влиять на конкурентную реакцию галогена с бутином-2 и 3-бромбутином-2?

- 2.2.8. В темноте при комнатной температуре раствор хлора в тетрахлорэтилене сохраняется длительное время без признаков реакции. Однако при освещении ультрафиолетовым светом хлор быстро поглощается с образованием гексахлорэтана. Эта реакция заметно замедляется, если через раствор пропускать кислород. Напишите механизм реакций.
- 2.2.9. Объясните, почему 2-метилбутадиен-1,3 реагирует с HCl с образованием только 3-хлор-3-метилбутена-1 и 1-хлор-3-метилбутена-2, а с бромом — с образованием 3,4-дибром-3-метилбутена-1 и 1,4-дибром-2-метилбутена-2?
- 2.2.10. Напишите структуры продуктов и приведите механизм реакций хлорирования пропилена при 20 °С в растворе CCl<sub>4</sub>, при 600 °С в газовой камере.
- 2.2.11. Радикальное хлорирование 2,3-диметилбутана хлором при 25 °С в присутствии сероуглерода приводит к увеличению селективности хлорирования третичных звеньев по отношению к хлорированию первичных алканов:

Мольная концентрация CS <sub>2</sub>	R <sub>трет</sub> /R <sub>перв</sub>
2	15
4	33
11	161
12	225

Объясните такое влияние растворителя на селективность реакции хлорирования.

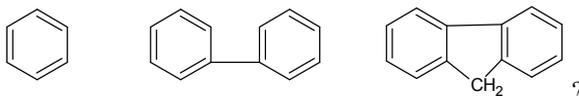
- 2.2.12. Предскажите ориентацию присоединения HCl к фторэтилену, пропену, 3,3,3-трифторпропену-1, этиловому эфиру акриловой кислоты (этиловому эфиру пропеновой кислоты).
- 2.2.13. Прокомментируйте относительные скорости замещения хлора иодид-ионом в растворе ацетона в следующих соединениях:



- 2.2.14. Предскажите ориентацию присоединения к пропену и 3,3,3-трифторпропену-1 трифторметильного радикала.
- 2.2.15. Тиолят анионы (RS<sup>-</sup>) примерно в 1000 раз более реакционноспособны при замещении галогена у атома углерода по сравнению с алколят-анионами (RO<sup>-</sup>). Обсудите причины этого.

### 2.3. Получение арилгалогенидов:

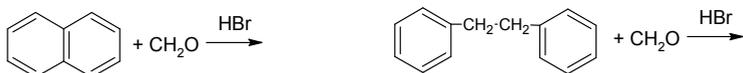
- 2.3.1. Хлорноватистая кислота ( $\text{HOCl}$ ) реагирует в растворе концентрированной серной кислоты с бензолом, образуя продукт А. Если проводить этот процесс в концентрированной соляной кислоте, то реакция ингибируется. Напишите механизм замещения, если известно, что скорость реакции одинакова для бензола и гексадегтеробензола.
- 2.3.2. Как должен сказываться на скорости электрофильного хлорирования переход от бензола к дифенилу и флуорену:



- 2.3.3. Какие продукты, и по какому механизму получатся при действии на бензол: 1-хлор-4-трихлорметилциклогексана в присутствии фторида бора, 1,7-дихлорбицикло[2,2,1]гептана в присутствии хлорида железа (III).
- 2.3.4. Толуол, *o*-, *m*-, *p*-ксилолы и мезитилен реагируют с хлором в водном растворе уксусной кислоты, содержащей хлорную кислоту. Скорость всех этих реакций не зависит от концентрации углеводорода. Как можно объяснить эти наблюдения, и каково строение активной частицы хлорирования? Какой из углеводородов будет реагировать с наибольшей скоростью?
- 2.3.5. При бромировании ацетофенона получается *o*-бром-ацетофенон с выходом 70 %, в присутствии эквимолярного количества трихлорида алюминия получается *m*-бром-ацетофенон с выходом 75 %. Объясните течение реакций бромирования ацетофенона.
- 2.3.6. Фторбензол нитруется (смесью серной и азотной кислот) в 5 раз быстрее, чем хлорбензол. Однако, при нитровании *n*-фторхлорбензола преимущественно образуется 1-хлор-2-нитро-4-фторбензол. Дайте объяснение этим фактам.
- 2.3.7. Хлор-, бром- и фторбензолы бромруют для получения *para*-изомеров в ледяной уксусной кислоте при  $25^\circ\text{C}$ . Какой из указанных галоидбензолов реагирует с бромом с большей скоростью?
- 2.3.8. Объясните, почему бромирование *N,N*-диметиланилина в уксусной кислоте бромом приводит главным образом к 4-бром-*N,N*-диметиланилину, а проведение этой реакции в серной

кислоте (концентрированной) в присутствии бромного железа - к 3-бром-N,N-диметиланилину?

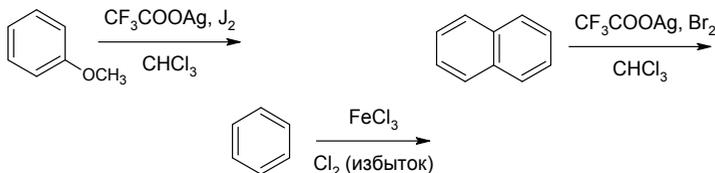
- 2.3.9. Смесь монобромпроизводных толуола, полученная при бромировании толуола на холоде в присутствии железа, была подвергнута бромированию при нагревании в отсутствие катализатора. Какие дибромпроизводные толуола могут образоваться в результате всех этих превращений?
- 2.3.10. Расположите в ряд по убыванию лёгкости каталитического монохлорирования в ядро следующие соединения: бензол, *m*-динитробензол, толуол, *m*-ксилол, *n*-нитротолуол. Приведите структуры  $\sigma$ -комплексов.
- 2.3.11. Напишите продукты реакций бромметилирования:



- 2.3.12. Напишите продукты реакций хлорметилирования:



- 2.3.13. Предложите 2-3 реагента для замещения гидроксильной группы в 3-метилфеноле, 4-нитрофеноле.
- 2.3.14. Приведите химические реакции для замещения галогена на диметиламиногруппу в 4-хлорбензойной кислоте.
- 2.3.15. Напишите продукты реакций галогенирования.



### 3. Химические свойства

#### 3.1. Реакции нуклеофильного замещения галогена

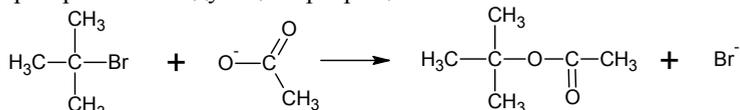
- 3.1.1. Как меняется скорость  $\text{S}_{\text{N}}1$ -гидролиза метилдифенилхлорметана  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CClCH}_3$  в присутствии 0,05 моль  $\text{NaClO}_4$ ? В присутствии 0,05 моль  $\text{NaCl}$ ?
- 3.1.2. Раствор *трет*-бутилхлорида в концентрированной серной кислоте был насыщен окисью углерода, после чего реакционная смесь была вылита в большой объём воды. Каково строение конечного продукта реакции?

3.1.3. Для какой из указанных ниже  $S_N2$ -реакций замена апротонного растворителя протонным вызывает большее уменьшение скорости:



3.1.4. Предположим, что гидролиз 3-хлор-3-метилпентана-1 и 3-хлор-3-метилпентана в смеси "вода-ацетон" (1:1) протекает только по механизму  $S_N1$ . Какая из этих реакций будет более быстрой?

3.1.5. *трет*-Бутилбромид в растворе уксусной кислоты претерпевает следующее превращение:

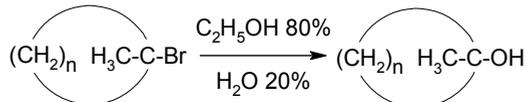


Определите тип рассматриваемой реакции. Если в реакционную смесь добавить ацетат натрия, то скорость реакции практически не изменится. Что это означает? Предложите механизм, согласующийся с этим фактом.

3.1.6. 3-Хлорпентан реагирует с триметиламином с образованием четвертичной аммонийной соли. Покажите, что эта реакция является реакцией нуклеофильного замещения, и объясните, почему реакция сильно ускоряется, если использовать растворители с постепенно возрастающей полярностью:

*трет*-бутанол, этанол, метанол, вода.

3.1.7. Объясните, почему скорости сольволиза ( $S_N1$ ) уменьшаются в порядке  $n = 5 > 4 > 3$ :



3.1.8. Какие соединения могут образоваться при действии этилата натрия в спирте на хлористый бензил, 2-хлор-1-фенилпропан  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHClCH}_3$ ?

3.1.9. На реакцию *трет*-бутилхлорида с водой, приводящую, главным образом, к *трет*-бутиловому спирту, добавка фтористого натрия не оказывает заметного влияния. Объясните этот факт.

3.1.10. Объясните, почему *нео*-пентилгалогениды очень медленно подвергаются нуклеофильному замещению независимо от условий реакции.

- 3.1.11. Сформулируйте правило Корнблума для нуклеофильных реакций с участием амбидентных нуклеофилов.
- 3.1.12. Какие реактивы используются для обнаружения галогенов в алифатических галогенидах, исключая сплавление с металлическим натрием. Приведите уравнения химических реакций.
- 3.1.13. Какие реактивы используются для обнаружения галогенов в арилгалогенидах. Приведите уравнения химических реакций.
- 3.1.14. Какие физико-химические методы используются для анализа арилгалогенидов и обнаружения галогенов в этих соединениях. Поясните основы этих методов.
- 3.1.15. Какие полосы в колебательном спектре хлорбензола свидетельствуют о присутствии хлора?

### 3.2. Сравните вклады $S_N1$ и $S_N2$ механизмов

- 3.2.1. Бромистый *втор*-бутил и 3-бром-2,4-диметилпентан гидролизуют смесью "вода - муравьиная кислота" или "вода - ацетон". В первом случае скорости гидролиза обоих соединений близки, а во втором - скорость гидролиза вторичного бромистого бутила в 10 раз больше, чем скорость гидролиза 3-бром-2,4-диметилпентана. Напишите механизмы этих двух реакций.
- 3.2.2. Бромистый изопропил реагирует с гидроксил-ионом при 55 °С в 80 %-ном этиловом спирте по уравнению:

$$\text{скорость (моль/л·с)} = 4,7 \cdot 10^{-5} [RBr] [OH^-] + 0,24 \cdot 10^{-5} [RBr].$$

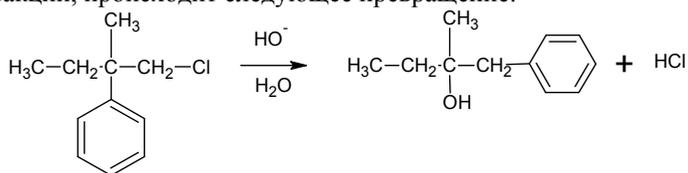
Какой процент бромистого изопропила реагирует по  $S_N2$ -механизму при следующих концентрациях гидроксил-иона: 0,0001; 0,01; 0,1; 1; 7 молей?

- 3.2.3. Какие из веществ при реакции в водном растворе метилового спирта со смесью иодида и фторида калия могут образовывать иодиды, а какие образуют фториды:  $CH_3Br$ ,  $C_2H_5Br$ ,  $(CH_3)_3CBr$ ,  $n\text{-}CH_3OC_6H_4EBrCH_3$ ,  $n\text{-}NO_2C_6H_4CH_2Br$ ,  $(n\text{-}CH_3C_6H_4)_2CHBr$ ,  $CH_3CH_2CH_2CH_2Br$ ?
- 3.2.4. Бромистый метил реагирует с гидроксил-ионом при 55 °С в 80 %-ном этиловом спирте по уравнению:

$$\text{скорость (моль/л·с)} = 0,0214 [MeBr] [OH^-] + 0,33 \cdot 10^{-7} [MeBr].$$

Какой процент бромистого метила реагирует по  $S_N2$ -механизму при концентрациях гидроксил-иона 0,01; 1; 10 молей?

3.2.5. При гидролизе  $(C_6H_5)(C_2H_5)(CH_3)C-CH_2Cl$  наряду с сольволизом, который является преобладающим направлением реакции, происходит следующее превращение:



Предложите механизм этих реакций.

3.2.6. Объясните различие в соотношении продуктов (нитросоединение  $R-NO_2$ /эфир азотистой кислоты  $R-O-NO$ ) в реакциях:



3.2.7. Для каких растворителей относительный порядок нуклеофильности галоген-анионов может не соблюдаться (при условии, что анионы не образуют ионных пар с катионом): метанол, «метанол-диоксан» (10:1), моноглим, «метанол-диоксан» (1:20), диметилформамид, этилцеллозольв?

3.2.8. *трет*-Бутилбромид реагирует с гидроксид-ионом при  $55^\circ\text{C}$  в 80 %-ном этаноле по уравнению:

$$\text{скорость (моль/л}\cdot\text{с)} = 0,47 \cdot 10^{-5} [\text{RBr}] [\text{OH}^-] + 0,0101 [\text{RBr}].$$

Какой процент бромида реагирует по  $S_N1$ -механизму при концентрациях гидроксид-иона 0,001, 1, 10 молей?

3.2.9. Скорость реакции 3-хлорбутена-1 с этилат-ионом в этаноле зависит от концентрации обоих реагентов. Образуется 3-этоксипутен-1. Если 3-хлорбутен-1 реагирует только со спиртом, то образуется этоксипутен-1 и 1-этоксипутен-2. Объясните результаты.

3.2.10. Этилбромид реагирует с гидроксид-ионом при  $55^\circ\text{C}$  в 80 %-ном этиловом спирте по уравнению:

$$\text{скорость (моль/л}\cdot\text{с)} = 0,017 [\text{EtBr}] [\text{OH}^-] + 0,57 \cdot 10^{-7} [\text{EtBr}].$$

Какой процент бромида реагирует по  $S_N2$ -механизму при концентрациях гидроксид-иона 0,001; 0,01; 0,1, 1, 5 молей?

3.2.11. *втор*-Бутилбромид реагирует с гидроксид-ионом при  $55^\circ\text{C}$  в 80 %-ном этаноле по уравнению:

$$\text{скорость (моль/л}\cdot\text{с)} = 0,0129 [\text{RBr}] [\text{OH}^-] + 0,0110 [\text{RBr}].$$

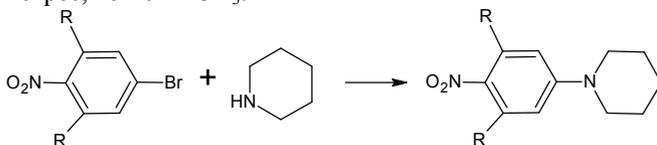
Какой процент бромида реагирует по  $S_N1$ -механизму при концентрациях гидроксид-иона 0,001, 1, 10 молей?

- 3.2.12. Какой из нуклеофильных центров амбидентных нуклеофилов теряет активность сильнее в протонных растворителях?
- 3.2.13. Приведите примеры амбидентных нуклеофилов, в которых нуклеофильные центры имеют разную химическую природу (разные элементы). Покажите на конкретных примерах химических реакций различия в механизмах взаимодействия и условиях проведения реакций соответствующих амбидентных нуклеофилов.
- 3.2.14. Приведите примеры амбидентных нуклеофилов, в которых нуклеофильные центры имеют одинаковую химическую природу (идентичные элементы). Покажите на конкретных примерах химических реакций различия в механизмах взаимодействия и условиях проведения реакций соответствующих амбидентных нуклеофилов.
- 3.2.15. Для какого из механизмов нуклеофильного замещения у алифатического атома углерода  $S_N1$  или  $S_N2$  наблюдается изотопный эффект по атому углерода, к которому присоединен нуклеофуг (уходящая группировка).

#### 4. Реакции замещения и элиминирования галогена в алкил-, винил- и арилгалогенидах

##### 4.1. Реакции бимолекулярного замещения:

- 4.1.1. При реакции 2,4-динитрофторбензола с N-метиланилином образуется N-метил-2,4-динитродифениламин. Реакция катализируется слабыми основаниями типа ацетат-иона. При взаимодействии бромпроизводного, реакция происходит быстрее и не катализируется основаниями. Объясните наблюдения.
- 4.1.2. При добавлении следов амида калия к раствору хлорбензола и трифенилметилкалия в жидком аммиаке происходит быстрая реакция с образованием продукта  $C_{25}H_{20}$ . Что представляет собой продукт реакции? Какова роль амида калия и почему он нужен?
- 4.1.3. Объясните, почему соединение с  $R=H$  реагирует в 35 раз быстрее, чем с  $R=CH_3$ :



4.1.4. Объясните, почему обработка *o*-хлорнитробензола водным сульфитом натрия даёт натриевую соль *o*-нитробензолсульфокислоты. Укажите структуру реагента. Чем отличается этот реагент от реагента при обычном сульфировании? Можно ли ожидать, что этот метод будет общим методом получения сульфокислот, например, бензолсульфокислоты?

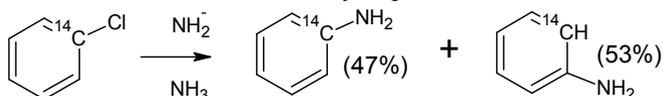
4.1.5. Как объяснить наблюдения:

а) Если *n*-иодтолуол обработать водным раствором едкого натра при 340 °С, то получается смесь *n*-крезола (51 %) и *m*-крезола (49 %). При 250 °С эта реакция протекает медленнее и даёт лишь *n*-крезол.

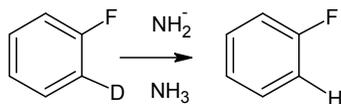
б) Если *o*-хлорбензойную кислоту обрабатывать  $\text{NaNH}_2/\text{NH}_3$  в присутствии ацетонитрила, получается *m*- $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$  (70 %), *o*- $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$  (10 %), *m*- $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$  (20 %).

4.1.6. Объясните следующие факты:

а) меченый хлорбензол, в котором хлор был связан с атомом  $^{14}\text{C}$ , вводили в реакцию с амид-ионом. В полученном анилине в половине молекул аминогруппа была связана с атомом  $^{14}\text{C}$ , а в половине - с соседним атомом углерода:

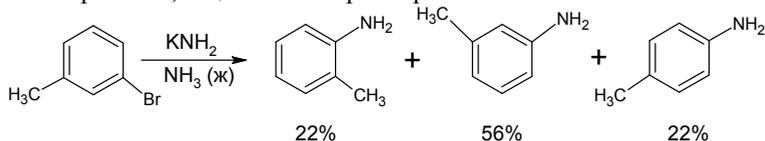


б) *o*-Дейтерофторбензол очень медленно превращается в анилин, но быстро теряет свой дейтерий, давая немеченый фторбензол



Приведите механизм реакции.

4.1.7. Реакцию с цианид-ионом проводят последовательно со следующими веществами: *n*-нитрохлорбензол, *n*-цианохлорбензол, 3-циано-4-нитрохлорбензол.

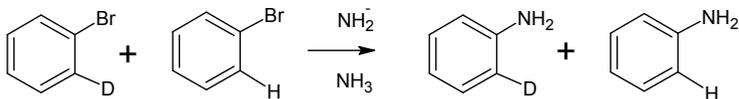


4.1.8. При обработке 2,4,6-тринитроанизола йодистым калием образуется соединение I с брутто-формулой  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_7\text{IN}_3\text{K}^+$ .

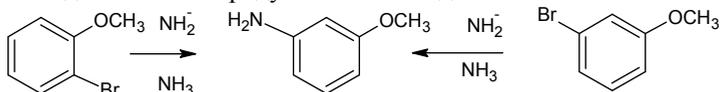
Продукт реакции (II) с той же брутто-формулой получается при обработке 2,4,6-тринитрофенобензола метилатом калия. При обработке кислотой оба продукта (I и II) дают одну и ту же смесь 2,4,6-тринитроанизола и 2,4,6-тринитрофенобензола. Какова структура или структуры всех упомянутых веществ?

4.1.9. Объясните следующие факты:

а) смесь бромбензола и *o*-дейтеробромбензола (1:1) вводили в реакцию с ограниченным количеством амид-иона, выделенный непрореагировавший бромид содержал больше дейтеробромбензола, чем бромбензола. Дейтерированное соединение менее реакционноспособно и поэтому расходуется медленнее:



б) *o*-броманизол и *m*-броманизол дают в реакции с амидом калия один и тот же продукт — *m*-анизидин:

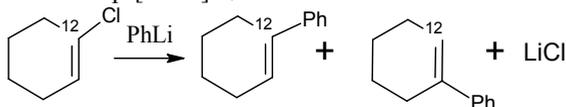


4.1.10. Объясните изменения скорости замещения и элиминирования в бимолекулярных реакциях следующих алкилбромидов под действием этилата натрия в этаноле при 55 °С (константы скорости в л/моль с).

Реакция	Et-Br	<i>изо</i> -Pr-Br	<i>трет</i> -But-Br
Замещение	118,2	2,1	-
Элиминирование	1,2	7,6	50
Выход олефина, %	1,0	79,0	100

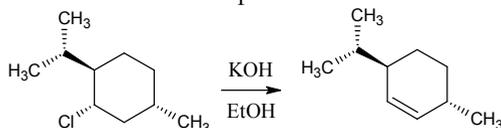
4.1.11. Какое из соединений будет вступать в реакцию замещения быстрее всего, и какие продукты образуются? Если хлор заместить на другие атомы галогенов, то наблюдаемая скорость реакции будет падать в ряду  $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ . Предложите механизм, если известно, что скорость замещения определяется уравнением второго порядка.

4.1.12. Предложите возможный механизм замещения хлора на фенил в 1-хлор-[1- $^{13}\text{C}$ ]-циклогексене-1:

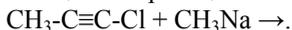


4.1.13. В реакции 2-бромфенилэтана с NaOEt в присутствии EtOD дейтерий не был обнаружен ни в непрореагировавшем бромиде, ни в образующемся фенилэтилене. Как этот факт соотносится с механизмом реакции?

4.1.14. Если ментилхлорид обработать гидроксидом калия в этаноле, образуется исключительно 2-ментен; нет 1-ментена и продуктов замещения. Объясните этот факт.



4.1.15. Выскажите свои предположения о возможном механизме нуклеофильного замещения в реакции:



#### 4.2. Приведите механизм замещения:

4.2.1-4.2.5. Объясните факты в пользу механизма элиминирования-присоединения при нуклеофильном замещении галогенов в арилгалогенидах.

4.2.6.-4.2.10. Приведите данные в пользу наличия двух стадий в бимолекулярном нуклеофильном замещении галогенов в арилгалогенидах.

4.2.11.-4.2.15. Приведите данные в доказательство механизма мономолекулярного нуклеофильного замещения в производных ароматических соединений.

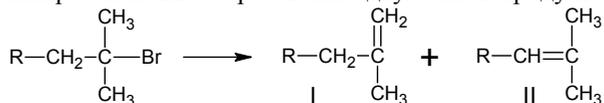
### 5. Реакции элиминирования

#### 5.1. Укажите закономерности реакции E1 и E2:

5.1.1. При взаимодействии *трет*-пентилбромида со смесью этанола (80 % спирта) получена смесь веществ I, II и III с выходами 60, 32 и 8 %, соответственно. Вещество I содержит гидроксильную группу, вещества II и III содержат двойную связь. Какие это продукты? В кинетическое уравнение этих реакций входит только концентрация бромида; Напишите механизм образования соединений и дайте обоснование их соотношению.

5.1.2. Объясните, почему дегидрогалогенирование бромистого изопропила, протекающее в течение нескольких часов при кипячении со спиртовым раствором KOH, проходит менее, чем за минуту в диметилсульфоксиде под действием *трет*-бутилата калия при комнатной температуре.

5.1.3. Дегидробромирование галогенидов в растворе сильного основания в малополярном растворителе приводит по реакции элиминирования E2 к образованию двух типов продуктов:



Если в качестве нуклеофильного агента использовать этилат калия, то соотношение олефинов I/II зависит от строения радикала R и изменяется следующим образом:

R	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>тrem</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>нео</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>
I/II	0,43	1	1,17	6,10

Обоснуйте результат и определите пространственное влияние заместителей на ориентацию дегидробромирования.

5.1.4. Объясните, почему при дегидрогалогенировании *втор*-бутилхлорида образуется *транс*- и *цис*-бутены-2 с преобладанием (6:1) *транс*-изомера.

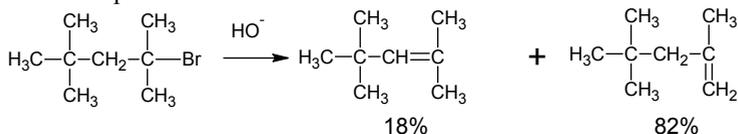
5.1.5. Дегидробромирование CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CBr(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> под действием оснований приводит к смеси изомерных алкенов-1 и алкенов-2. Объясните, почему выход алкена-1 возрастает при использовании следующих оснований:

Основание	Выход алкена-1
Пиридин	25%
2-Метилпиридин	30%
2,6-Диметилпиридин	45%

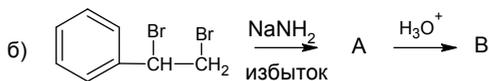
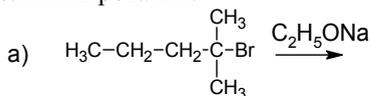
5.1.6. Расположите соединения в каждой группе в порядке изменения лёгкости дегидрогалогенирования при действии спиртового раствора KOH (концентрированного): а) 2-бром-2-метилбутан, 1-бромпентан, 2-бромпентан; б) 1-бром-3-метилбутан, 2-бром-2-метилбутан, 3-метилбутан; в) 2-бром-1-фенилпропан и 3-бром-1-фенилпропан; д) 5-бромциклогексадиен-1,3, бромциклогексан, 3-бромциклогексен-1; г) *цис*- и *транс*-2-бром-1-метилциклогексаны.

5.1.7. Объясните механизм элиминирования и наблюдаемые выходы непредельных соединений. Дейтерированный норборнилбромид (2-бром-3-дейтеробисцикло[2,2,1]гептан) элиминируется до бицикло[2,2,1]гептена-2 (94 %) и 2-дейтеробисцикло[2,2,1]-гептена-2 (6 %).

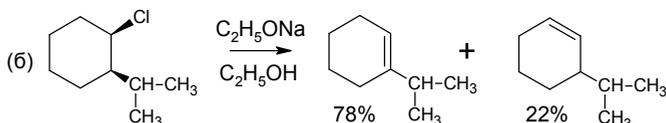
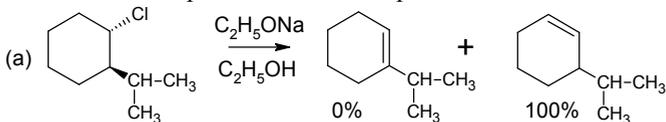
5.1.8. Объясните состав продуктов в нижеприведенной реакции элиминирования:



5.1.9. Предскажите структуру основного ненасыщенного соединения и обоснуйте механизмы следующих реакций элиминирования:

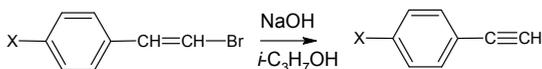


5.1.10. Объясните, почему выходы изомерных олефинов различны в приведённых ниже реакциях элиминирования E2:



(Вещества (а) и (б) различаются пространственным расположением заместителей в кольце).

5.1.11. Объясните, почему для приведённых ниже реакций элиминирования E2 для *цис*- и *транс*-соединений отношение скоростей уменьшается, если X=H заменить X=NO<sub>2</sub>:



X	K, л·с	K <sub>цис</sub> / K <sub>транс</sub>
H <sub>цис</sub>	3 · 10 <sup>-3</sup>	210 000
H <sub>транс</sub>	1,4 · 10 <sup>-8</sup>	
NO <sub>2</sub> цис	3,71	16 000
NO <sub>2</sub> транс	2,36 · 10 <sup>-4</sup>	

- 5.1.12. Классификация реакций элиминирования. Какие продукты образуются в ходе каждого вида элиминирования? Какие субстраты (алифатические, непредельные или ароматические) подвергаются элиминированию, а какие нет?
- 5.1.13. Объясните наблюдаемые относительные скорости взаимодействия замещённых алкенов с бромом в уксусной кислоте при 24 °С. Дайте ваше предположение о механизме данной реакции.

Алкен	$k_{\text{отн}}$
Ph-CH=CH <sub>2</sub>	Очень быстро
Ph-CH=CH-Ph	1,8
CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -Cl	1,6
CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -Br	1,0
Ph-CH=CH-Br	0,11
CH <sub>2</sub> =CH-Br	0,0011

- 5.1.14. Объясните наблюдаемые относительные скорости взаимодействия алкилзамещённых алкенов с бромом в метаноле. Опишите и объясните возможный механизм присоединения.
- 5.1.15. Объясните, почему в реакции приведенных ниже алкилбромидов с четырьмя алкилпиридинами возрастает выход *трет*-алкена (в %) по мере того, как пиридин становится более замещённым.

Основания	Me <sub>2</sub> CH-CMe <sub>2</sub> -Br	Et-CMe <sub>2</sub> -Br
Пиридин	10	25
4-Метилпиридин	-	25
2-Метилпиридин	18	30
2,6-Диметилпиридин	38	45

## 5.2. Сравните реакции элиминирования и замещения:

- 5.2.1.-5.2.15. а) Объясните следующий факт: на реакцию с водой *трет*-бутилхлорида, приводящую к *трет*-бутиловому спирту (главным образом), добавка фтористого натрия не оказывает заметного влияния. Однако, при проведении реакции в диметилсульфоксиде, фтористый натрий ускоряет образование изобутилена.
- б) Какое из соединений в каждой из приведённых пар даёт больший выход продукта замещения в условиях бимолекулярной реакции:
- 1) бромистый этил или β-фенетилбромид,
  - 2) α-фенетилбромид или β-фенетилбромид,
  - 3) *изо*-бутилбромид или *н*-бутилбромид,
  - 4) *изо*-бутилбромид или *трет*-бутилбромид?

# СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

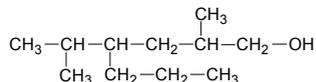
## 1. Номенклатура спиртов и фенолов

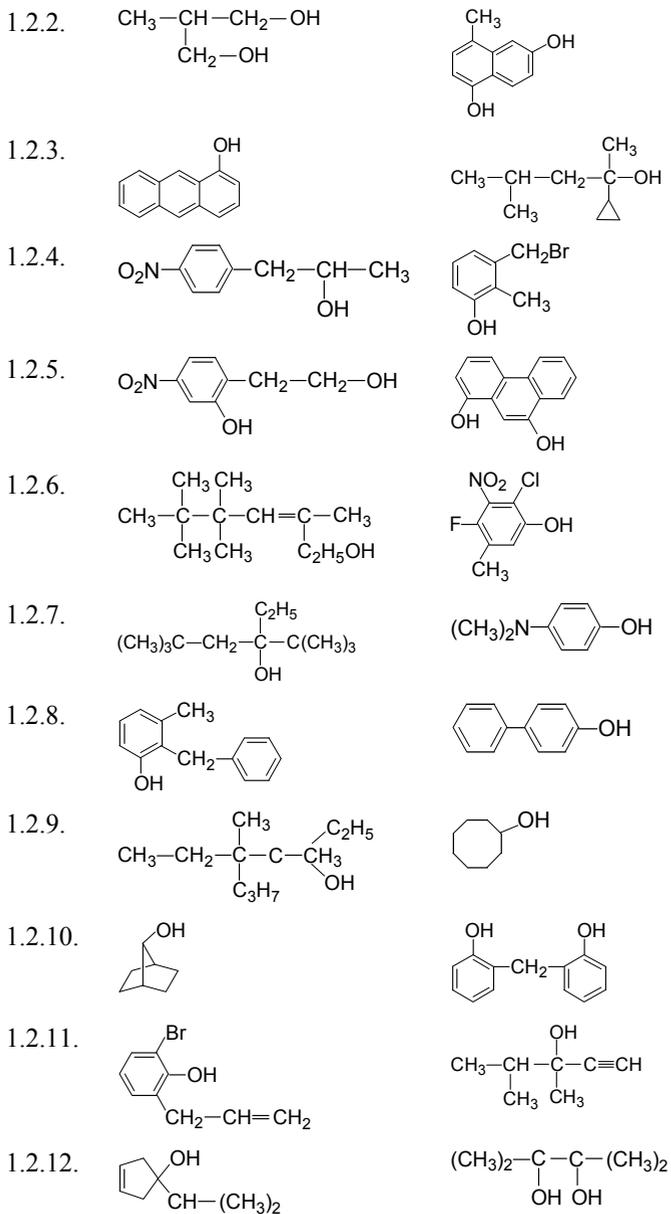
### 1.1. Напишите формулы соединений по названию

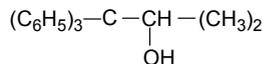
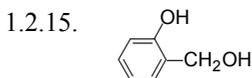
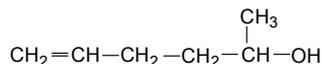
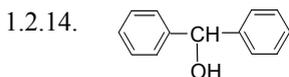
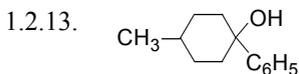
- 1.1.1. Гексанол-1, 2,5-дихлорфенол, 2-фенилэтанол, трибензилкарбинол.
- 1.1.2.  $\alpha$ -Фенилэтиловый спирт, 2,6-диметил-4-хлор-1-оксibenзол, *трет*-бутилкарбинол, 3-метилгептанол-2.
- 1.1.3.  $\beta$ -Хлорпропиловый спирт, *о*-крезол, 1-нитропентен-4-ол-3, триизопропилкарбинол.
- 1.1.4. 1,2,3-Триоксibenзол, диметилфенилкарбинол, 4-аминопентанол-2, циклогександиол-1,2.
- 1.1.5. 4,5-Диметилгексен-4-диол-2,3, триоксиметилкарбинол, 2,3-диметоксифенол,  $\gamma$ -нитробутиловый спирт.
- 1.1.6. 2-(*n*-Метилфенил)бутанол-2, метилэтилизпропилкарбинол, 2,4,6-триметил-2,4,6-триэтилциклогексанол-1, 1,4-диоксинафталин.
- 1.1.7.  $\alpha$ -Нафтол, 4-метилциклогептен-2-ол-1, трифторкарбинол, 3,4,5-тринитрофенол.
- 1.1.8. 1,2-Диоксиантрацен, 5-(1-бутинил)-4-метилнонандиен-2,6-ол-1, карболовая кислота, 2-этилгексантриол-1,2,3.
- 1.1.9. Пропин-2-ол-1, 2-хлор-3-*N,N*-диметиламинофенол, триметилкарбинол, 2-этил-1-оксинафталин.
- 1.1.10. 9-Иод-2-оксиантрацен, три(трихлорметил)карбинол,  $\alpha,\beta$ -динитропропиловый спирт, 2-бромциклопентанол-1.
- 1.1.11. Циклогексилкарбинол, диметилацетиленилкарбинол, *о*-гидроксибензиловый спирт, 2,4,6-три(*трет*-бутил)фенол.
- 1.1.12. Метилвинилизобутилкарбинол, 1-(*n*-толил)этанол, 2-*трет*-бутил-4-метоксифенол, 2-нафтол.
- 1.1.13. Трифенилкарбинол, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол, 4-нитро-1-нафтол, этил-*о*-толилкарбинол.
- 1.1.14. 3-Этинилциклопентанол, 4-аллил-2-метоксифенол, *n*-гидрокси-метилнитробензол, пикриновая кислота.
- 1.1.15. 2-Этоксциклопентанол-1, диэтилаллилкарбинол, 2-*трет*-бутилгидрохинон, *n*-бромбензиловый спирт.

### 1.2. Назовите по номенклатуре IUPAC:

1.2.1.







## 2. Строение и физические свойства спиртов и фенолов

### 2.1. Кислотные свойства спиртов и фенолов

- 2.1.1. Найдите в литературе данные по температурам плавления изомерных нитрофенолов и объясните их различие.
- 2.1.2. Чем объяснить тот факт, что меркаптаны кипят при более низкой температуре, чем соответствующие спирты? Ответ проиллюстрировать на примере спиртов и меркаптанов  $C_1 - C_3$ .
- 2.1.3. Предскажите, какой из изомерных пропиловых спиртов будет иметь наибольшую температуру кипения и максимальную кислотность.
- 2.1.4. Расположите соединения в порядке уменьшения температуры кипения: гексанол-3, *n*-гексанол, диметил-изопропилкарбинол, *n*-октиловый спирт, *n*-гексиловый спирт.
- 2.1.5. Какое соединение из каждой пары будет иметь более высокую температуру кипения:  
а) пропанол-2 и 1,2-пропандиол; б) пропиловый спирт и метилэтиловый эфир; в) бутиловый спирт и хлористый бутил? Ответ обоснуйте.
- 2.1.6. Почему глицерин является значительно более вязкой жидкостью, чем 1,2,3-трифторпропан, хотя их молекулярные массы приблизительно равны?
- 2.1.7. Известны величины  $pK_a$  для спиртов при  $25^\circ C$  :

Спирт	$pK_a$	Спирт	$pK_a$	Спирт	$pK_a$
Метанол	15,09	Пропанол	16,4	<i>втор</i> -Бутанол	17,6
Этанол	15,93	<i>изо</i> -Пропанол	17,1	<i>трет</i> -Бутанол	16,6

Объясните ряд изменения кислотности спиртов.

- 2.1.8. Как изменяются энергия водородной связи и величины  $pK_a$  в ряду: метанол, этанол, аллиловый спирт, фенол? Ответ обоснуйте.

- 2.1.9. Найдите в литературе данные по величинам  $pK_a$  следующих паразамещенных фенолов: нитро-, этил-, метокси-, хлор-, нитрозо-. Для каких из указанных фенолов будет более прочная водородная связь с триэтиламином?
- 2.1.10. Величина  $pK_a$  изомерных крезолов изменяется при 25 °С следующим образом:

производное фенола	$pK_a$
<i>o</i> -Крезол	10,32
<i>m</i> -Крезол	10,09
<i>n</i> -Крезол	10,27

Объясните ряд изменения кислотности изомерных крезолов.

- 2.1.11. Расположите соединения в порядке увеличения кислотности: 2-метилбутанол-2, пентанол-2, 3-метилбутанол-1, вода, метанол. Ответ обоснуйте.
- 2.1.12. Расположите соединения в порядке убывания кислотных свойств: *n*-метилфенол, *n*-нитрофенол, *n*-хлорфенол, *n*-метоксифенол, 2,4,6-тринитрофенол, бензиловый спирт. Ответ обоснуйте.
- 2.1.13. Расположите соединения в порядке увеличения кислотности: *m*-бромфенол, *m*-крезол, *m*-нитрофенол, фенол. Ответ обоснуйте.
- 2.1.14. Объясните, почему в спиртовом растворе фенола относительно более прочной будет водородная связь между атомом кислорода молекулы этанола и атомом водорода фенольного гидроксила.
- 2.1.15. Сравните растворимость в воде *o*- и *n*-нитрофенолов, учитывая возможность конкурентного образования внутри- и межмолекулярных водородных связей.

## 2.2. Спектроскопический анализ спиртов и фенолов

- 2.2.1. Объясните, почему в ИК- спектре газообразного этанола имеется резкая полоса поглощения при  $3700\text{ см}^{-1}$ , а в спектре 10 %-ного раствора этилового спирта в четыреххлористом углероде – широкая полоса при  $3350\text{ см}^{-1}$ .
- 2.2.2. Объясните, почему при переходе от газообразного к жидкому метанолу частота валентного колебания изменяется с  $3687$  на  $3337\text{ см}^{-1}$ .
- 2.2.3. Как проявляется водородная связь в ИК- спектре *n*-нитрофенола?
- 2.2.4. Предложите способ определения внутри- и межмолекулярной водородной связи.

2.2.5. В каких из приведенных ниже соединений наблюдается внутримолекулярная водородная связь, а в каких – межмолекулярная, если при их растворении в четыреххлористом углероде в ИК спектрах наблюдается следующая картина:

Соединение	$\nu_{OH}, \text{см}^{-1}$	
	твердое	раствор
Нитрофенол	3200	3200
Нитрофенол	3300	3520
Нитрозофенол	3170	3500

- 2.2.6. Чем объяснить изменения в ИК- спектре этанола при переходе от газообразной фазы к 10 %-ному раствору в четыреххлористом углероде?
- 2.2.7. Какое поглощение следует ожидать для бутанола-1 в области  $3000-3700 \text{ см}^{-1}$ :
- а) в очень разбавленном растворе;
  - б) в растворе умеренной концентрации;
  - в) в чистом виде?
- 2.2.8. Как проявляется водородная связь в спектрах ПМР на примере фенола?
- 2.2.9. В каких интервалах длин волн наблюдается водородная связь в УФ спектрах *n*-крезола?
- 2.2.10. В ИК спектре соединения наблюдаются полосы поглощения при  $970, 1380, 1640, 2850, 2860, 3030$  и  $3400$  (широкая)  $\text{см}^{-1}$ . В растворе четыреххлористого углерода появляется узкая полоса при  $3600 \text{ см}^{-1}$ . Какому из веществ принадлежит спектр:  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$  или  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ?
- 2.2.11. Какие изменения произойдут в ИК спектре изопропилового спирта после его обработки хлористым ацетилом?
- 2.2.12. Какие характерные различия в ИК- спектрах можно найти у соединений:  
 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{OH}$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ?
- 2.2.13. Охарактеризуйте ИК- поглощение, обусловленное гидроксильной группой, для *транс*-циклобутандиола-1,2 и бутандиола-1,2 в очень разбавленном растворе, в растворах умеренной концентрации, в виде чистых жидкостей.
- 2.2.14. Определите строение соединения  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ , если в его ИК- спектре имеется широкая полоса в области  $3200-3500 \text{ см}^{-1}$ , а в спектре ПМР наблюдаются сигналы  $\delta_1 1,20 \text{ м.д.}$  (дублет),  $\delta_2 1,60 \text{ м.д.}$  (синглет),  $\delta_3 4,00 \text{ м.д.}$  (мультиплет)?

- 2.2.15. Вещество  $C_9H_{12}O$  образует при действии щелочи соли. В его спектре ПМР имеются три одиночных сигнала 2,10 м.д., 4,13 м.д. и 6,60 м.д. с соотношением интенсивностей 9:1:2. Установите строение.

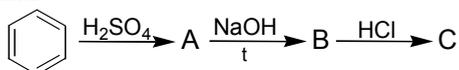
### 3. Способы получения спиртов и фенолов

#### 3.1. Получение спиртов

- 3.1.1. Какие спирты образуются при гидролизе 2-бромпропана, хлористого изобутана, этиленхлоргидрина?
- 3.1.2. Гидратацией каких непредельных углеводов можно получить изопропиловый и *трет*-бутиловый спирты?
- 3.1.3. Какие одноатомные спирты получают при восстановлении этилметилкетона, диэтилкетона, диизопропилкетона, бутанала-1?
- 3.1.4. Напишите формулу пинакона, который образуется при восстановлении дипропилкетона натрием. Какой спирт получается в качестве побочного продукта?
- 3.1.5. Всеми возможными путями получите из изопропилпропионата пропиловый и изопропиловый спирты.
- 3.1.6. Какие соединения образуются при последовательном действии *n*-пропилмагнийиодида и воды на формальдегид, этилацетат?
- 3.1.7. Получите из 1-аминопропана пропанол-1.
- 3.1.8. Исходя из бромистого пропила, получите бутанол-1 и пентанол-1.
- 3.1.9. Из ацетиленов получите метилэтилкарбинол.
- 3.1.10. Получите с помощью реактива Гриньяра триэтилкарбинол, метилпропилкарбинол.
- 3.1.11. Используя магнийорганический синтез, получите вторичные спирты состава  $C_5H_{11}OH$ .
- 3.1.12. Предложите схему получения пентилового спирта из пропилового спирта.
- 3.1.13. Из соответствующих непредельных соединений получите: 4-метил-2-пентанол, 2-метил-2-бутанол.
- 3.1.14. Какие галогеналкилы и какие карбонильные соединения могут быть использованы для получения 4,5-диметил-4-гептанола реакцией Гриньяра? Напишите схемы синтеза для всех возможных вариантов.
- 3.1.15. Напишите структуру алкена и механизм его гидратации с образованием 3-метилбутанола-2.

### 3.2. Получение фенолов

- 3.2.1. Напишите уравнения реакций, лежащих в основе получения фенола из бензола.
- 3.2.2. Какие продукты получаются при окислении *n*-изопропилтолуола в присутствии катализатора?
- 3.2.3. Какие соединения образуются при действии на этилбензол пропена в присутствии хлористого алюминия с последующим окислением?
- 3.2.4. Укажите, какие из приведенных ниже соединений будут легко замещать галоген на гидроксильную группу при действии водных растворов щелочей: хлорбензол, *o*-хлорнитробензол, 2,4,6-тринитрохлорбензол.
- 3.2.5. Получите фенол из анилина, пикриновую кислоту из 2,4,6-тринитроанилина.
- 3.2.6. Какие соединения образуются в результате следующих превращений:



- 3.2.7. *n*-Нитрохлорбензол обрабатывают олеумом и получают соединение А. При нитровании соединения А смесью азотной и серной кислот при нагревании получают соединение В. При обработке соединения В щелочью (NaOH) получается соединение С, которое при реакции с HCl дает соединение Д. Напишите уравнения реакций превращений, назовите промежуточные и конечные продукты.
- 3.2.8. Из *para*-фенолсульфо кислоты получите *o*-хлорфенол.
- 3.2.9. Напишите схемы получения пикриновой кислоты из фенола и хлорбензола.
- 3.2.10. Получите 2,4-диаминофенол из бензола.
- 3.2.11. Получите *o*-метоксибензиловый спирт из толуола.
- 3.2.12. Получите *n*-крезол из *n*-толуидина.
- 3.2.13. Из *n*-нитротолуола получите *m*-метиланизол.
- 3.2.14. Напишите схему образования *n*-бромфенола, используя в качестве исходных веществ: а) нитробензол; б) бензолсульфо кислоту.
- 3.2.15. Из бензола получите пирокатехин, резорцин, гидрохинон.

## 4. Химические свойства спиртов и фенолов

### 4.1. Ацилирование спиртов и фенолов

- 4.1.1. Как влияет на реакцию этерификации строение кислоты и спирта?

- 4.1.2. Приведите схему экспериментальных доказательств механизма реакции этерификации на примере первичных спиртов.
- 4.1.3. Обоснуйте необходимость применения в реакции этерификации кислотного катализатора на примере получения пропилацетата. Какое из взаимодействующих веществ проявляет нуклеофильные свойства?
- 4.1.4. Для каких спиртов возможен разрыв связи С–О при реакции этерификации? Какие побочные реакции могут происходить при этом?
- 4.1.5. Расположите в ряд по увеличению скорости этерификации уксусной кислоты следующие спирты: *трет*-бутиловый, *изо*-бутиловый, пропиловый, метиловый. Ответ обоснуйте.
- 4.1.6. Приведите реакции этерификации первичного, вторичного и третичного спиртов состава  $C_5H_{12}O$  с уксусной кислотой. Сравните скорость реакции этерификации.
- 4.1.7. Какие из спиртов (7-8, см.таблицу на с.83) будут легче ацилироваться? Как экспериментально провести указанную этерификацию?
- 4.1.8. Какие из спиртов (9-15, см.таблицу на с.83) будут легче этерифицироваться? Какие агенты ацилирования можно предложить?
- 4.1.9. Какой из изомерных нитрофенолов будет легче ацилироваться? Какой ацилирующий агент будет оптимален?
- 4.1.10. Какие из фенолов (16, 33-36, см.таблицу на с.83) будут легче ацилироваться? Какие условия ацилирования будут оптимальны?
- 4.1.11. Как будет проходить ацилирование аминофенолов? Какие возможны побочные продукты? Как будет меняться скорость этерификации в зависимости от положения аминогруппы?
- 4.1.12. Для *изо*-пентилового спирта напишите реакции с пропионовым ангидридом, хлористым ацетилом, бутил-бутиратом. Укажите механизмы.
- 4.1.13. Приведите реакции, укажите условия и механизм:  
а) О-бензоилирования фенола; б) С-бензоилирования фенола.
- 4.1.14. Какие эфиры образуются при взаимодействии метилового спирта с терефталевой кислотой? Укажите условия реакции.
- 4.1.15. Какое соединение образуется при взаимодействии этиленгликоля с диметилтерефталатом? Укажите условия и механизм реакции.

## 4.2. Реакции с разрывом связи С–О

- 4.2.1. Расположите изомерные пентанола в ряд активности по отношению к иодистому водороду. Ответ обоснуйте.
- 4.2.2. По какому механизму (SN1 или SN2) будут протекать реакции пропанола-1; 3-метилпентанола-3; пентанола-2 с бромистым водородом? Для какого из спиртов наиболее вероятна конкурирующая реакция элиминирования?
- 4.2.3. Расположите спирты в порядке изменения их реакционной способности по отношению к водному раствору HBr: 1-фенилпропанол-1, 3-фенилпропанол-1, 1-фенилпропанол-2.
- 4.2.4. Сравните активность пропанола-1 и 1-хлорпропана в реакциях нуклеофильного замещения с HI. Напишите механизм.
- 4.2.5. Какие соединения получатся при дегидратации циклогексанола, 1-метилциклогексанола-1, 1-фенилэтанола-1, 1,1-дифенилэтанола-1?
- 4.2.6. Какой продукт образуется при дегидратации ментола (2-изопропил-5-метилциклогексанола)?
- 4.2.7. Какие соединения можно получить при взаимодействии бутанола-1 с серной кислотой в различных условиях?
- 4.2.8. Какие алкены образуются при дегидратации следующих спиртов: пропанол-1, пропанол-2, бутанол-2, 1,1-диметилаэтанол, 2-метилпентанол-2, 2,3-диметилбутандиол-2,3? Какие из перечисленных спиртов легче дегидратируются?
- 4.2.9. Расположите в ряд по легкости дегидратации соединения: 4-метилпентанол-1, 3-метилбутанол-2, 3-метилпентанол-3.
- 4.2.10. Два изомерных амиловых спирта дают при действии трихлористого фосфора соответствующие монохлориды, при дегидрогалогенировании последних получается один и тот же углеводород – 2-метилбутен-2. Напишите структурные формулы амиловых спиртов.
- 4.2.11. Напишите уравнения реакций дегидратации следующих спиртов, описав подробно их механизмы: 1-пропанол, 2-бутанол, 1,1-диметилаэтанол-1, 2-метилпентанол-2, 2,3-диметилбутандиол-2,3.
- 4.2.12. Исходя из спиртов, содержащих более четырех атомов углерода, предложите схемы синтеза следующих углеводородов: 2-метилбутена-2; 2,4-диметилпентана; 4-этиленгептана.
- 4.2.13. Исходя из *изо*-бутилового спирта получите:  
а)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ; б)  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$ .
- 4.2.14. Какими путями можно осуществить переходы: пропанол-1 → пропанол-2, 2-метилпропанол-1 → 1,1-диметилаэтанол-1?

4.2.15. Осуществите превращение: 1-бром-1-метилциклопентан → циклопентилкарбиол.

Таблица

Величины  $pK_a$  ряда спиртов и фенолов при 25 °С

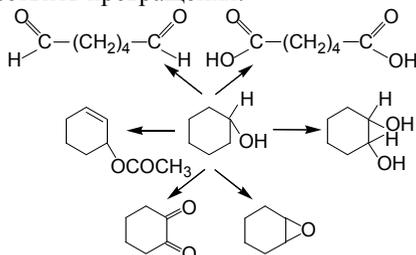
№	Соединение	$pK_a$	№	Соединение	$pK_a$
1	Метанол	15,09	20	2,3-Диметилфенол	10,54
2	Этанол	16,00	21	2,4-Диметилфенол	10,60
3	Пропанол-2	16,40	22	2,5-Диметилфенол	10,41
4	Пропанол-2	17,60	23	2,6-Диметилфенол	10,63
5	Бутанол-2	16,80	24	2-Хлорфенол	8,53
6	2-Метилпропанол-2	19,20	25	3-Хлорфенол	9,02
7	Пропен-2-ол-1	15,50	26	4-Хлорфенол	9,38
8	Пропин-2-ол-1	13,60	27	2-Аминофенол	9,75
9	2-Хлорэтанол-1	14,31	28	3-Аминофенол	10,02
10	2-Метоксиэтанол-1	14,80	29	4-Аминофенол	10,44
11	2,2-Дихлорэтанол-1	12,89	30	2-Нитрофенол	7,23
12	2,2,2-Трифторэтанол-1	12,30	31	3-Нитрофенол	8,35
13	2,2,2-Трихлорэтанол-1	12,24	32	4-Нитрофенол	7,14
14	2,2,2-Тринитроэтанол-1	2,37	33	3-Тиометоксифенол	9,53
15	(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	5,40	34	4-Тиометоксифенол	9,53
16	Фенол	10,02	35	Метил-3-оксифенил-сульфон	9,33
17	<i>o</i> -Крезол	10,32	36	Метил-4-оксифенил-сульфон	7,89
18	<i>m</i> -Крезол	10,09			
19	<i>n</i> -Крезол	10,27			

#### 4.3 Приведите реакции, с помощью которых можно различить следующие соединения:

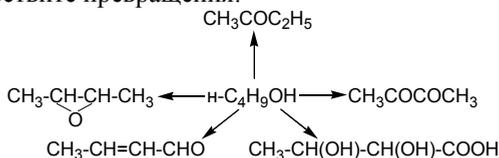
- 4.3.1. Фенол и *o*-ксилол
- 4.3.2. Анизол и *o*-толуидин
- 4.3.3. *n*-Этилфенол, *n*-метиланизол, *n*-метилбензиловый спирт
- 4.3.4. *n*-Бутиловый спирт и бромистый *n*-пентил
- 4.3.5. *n*-Бутиловый спирт и бутен-3-ол-1
- 4.3.6. Бутен-3-ол-1 и бутен-2-ол-1
- 4.3.7. Пентанол-3 и пентанол-1
- 4.3.8. 3-Фенилпропанол-1 и 3-фенилпропен-2-ол-1
- 4.3.9. *n*-Этилбензиловый и *n*-бромбензиловый спирт
- 4.3.10.  $\alpha$ -Фенилэтиловый и  $\beta$ -фенилэтиловый спирт
- 4.3.11. Фенолят натрия и бензоат натрия
- 4.3.12. Фенол и бензиловый спирт
- 4.3.13. Циклогексен-2-ол-1 и 1-метилциклогексанол
- 4.3.14. Аллиловый спирт и фенол
- 4.3.15. Бутанол-1 и бутандиол-1,2

#### 4.4. Реакции окисления и восстановления спиртов и фенолов

- 4.4.1. Предложите схему лабораторного синтеза *n*-масляного альдегида, *n*-масляной кислоты из *n*-бутилового спирта.
- 4.4.2. Из циклогексанола получите циклогексанон и адипиновую кислоту.
- 4.4.3. Приведите уравнения и механизм реакций:  
 а) пропиленгликоль с тетраацетатом свинца;  
 б) *o*-аминофенол с FeCl<sub>3</sub> в присутствии воды
- 4.4.4. Напишите механизм реакции окисления вторичных спиртов ацетоном и *трет*-бутилатом алюминия по Оппенауэру. Почему в данном случае используют *трет*-бутилат алюминия, а не любой другой его алколюлят?
- 4.4.5. Как осуществить превращения:

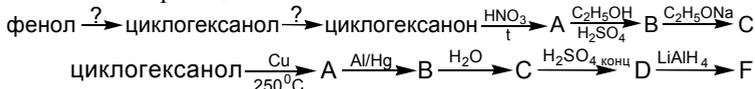


- 4.4.6. Осуществите превращения:



- 4.4.7. Из этанола получите 1-этокси-1-окси-2,2,2-трихлорэтан.

- 4.4.8. Напишите реакции и их механизмы:



- 4.4.9. Какие соединения могут быть получены при окислении бензилового спирта?
- 4.4.10. Напишите последовательность реакций восстановления 2,2-диметилциклогексанола до 1,2-диметилциклогексана и 1-изо-пропилциклопентена.
- 4.4.11. Напишите последовательность реакций восстановления циклобутилдиэтилкарбинола до 1,2-диэтилциклопентена.

- 4.4.12. Напишите последовательность реакций восстановления 1-(1-метил-циклопентил)-этанола-1 до 1,2-диметилциклогексена.
- 4.4.13. Напишите схему реакции окисления пирокатехина. Какие реагенты можно использовать для этого?
- 4.4.14. Исходя из 2,2,4-триметилпентанола-3 получите: 2,2,4-триметилпентен-2, 2,4,4-триметилпентен-1, 2,3,4-триметилпентен-2, 2,3,4-триметилпентен-1, 3-метил-2-изопропилбутен-1, 3,3,4-триметилпентен-1.
- 4.4.15. Объясните различное отношение спиртов, фенолов, тиолов к окислению. Какие продукты образуются при окислении этанола, гидрохинона, этантиола?

### 5. Многоатомные спирты

- 5.1. Приведите примеры устойчивости 1,1-диолов. Почему не существует метиленгликоль?
- 5.2. Температура кипения в ряду этанол, этиленгликоль, глицерин меняются следующим образом: +78, +197,5, +290 °С. Почему?
- 5.3. *цис*-Циклопентандиол-1,2 значительно более летуч, чем *транс*-циклопентандиол-1,2. Объясните это различие.
- 5.4. Что образуется при дегидратации бутандиола-1,4, дегидратации пинакона на  $Al_2O_3$ ?
- 5.5. Приведите реакции дегидратации диолов: 1,2-бутандиола, 2-метил-1,2-бутандиола, 4,4-диметил-2,3-пентандиола. Напишите механизм реакции в присутствии кислых катализаторов.
- 5.6. Какие соединения получатся при внутримолекулярной дегидратации 2-метилбутанола-1,4 в присутствии кислых катализаторов?
- 5.7. Напишите механизм реакции пинакона с разбавленной серной кислотой при нагревании.
- 5.8. Из этиленгликоля получите диметилвый эфир, монопропионат, динитрат, этиленхлоргидрин.
- 5.9. Из пропилена получите пинакон (2,3-диметилбутандиол-2,3) и напишите схему его превращений под влиянием серной кислоты.
- 5.10. Какие продукты получаются при окислении этиленгликоля?
- 5.11. Какие вещества получаются при окислении глицерина?
- 5.12. Напишите механизм окисления бутандиола-2,3.
- 5.13. При окислении гликоля получены диметилпропановая кислота и изопропилметилкетон. Напишите структурную формулу гликоля и назовите его по систематической номенклатуре.

- 5.14. При помощи каких реакций можно различить изомерные диолы: 2,5-диметилгександиол-1,6 и 3,4-диметилгександиол-1,6?
- 5.15. Какими химическими методами можно различить следующие изомеры: а) бутандиол-1,2 и бутандиол-2,3; б) бутантриол-1,2,3 и бутантриол-1,2,4?

### **6. Установление строения спиртов и фенолов по их свойствам**

- 6.1. Какова структурная формула соединения  $C_3H_8O$ , которое реагирует с натрием, а при окислении образует кетон?
- 6.2. Два изомерных амиловых спирта при действии смеси фосфора с иодом образуют соответствующие иодпроизводные, которые при дегидрогалогенировании дают 2-метилбутен-2. Напишите структурные формулы спиртов.
- 6.3. Каким строением обладает соединение  $C_8H_{18}O_2$ , если оно реагирует с этилмагниййодидом с выделением двух молей метана, а при окислении иодной кислотой образует метилэтилкетон?
- 6.4. Брутто-формула соединения –  $C_3H_8O$ . Это вещество реагирует со щелочью, метилируется диметилсульфатом в среде едкого натра. При окислении продукта метилирования образуется *m*-метоксибензойная кислота. Какова структурная формула соединения?
- 6.5. Синтезируйте спирт, который при окислении вначале образует кетон состава  $C_5H_{10}O$ , а при дальнейшем окислении – ацетон и уксусную кислоту.
- 6.6. Установите строение спирта состава  $C_6H_{14}O$ , который взаимодействует с концентрированной соляной кислотой, превращаясь в хлорпроизводное, окисляется  $KMnO_4$  только в присутствии кислоты, главными продуктами окисления являются метилэтилкетон и уксусная кислота.
- 6.7. Спирт состава  $C_7H_{16}O$  вступает в реакцию этерификации; при нагревании с  $Al_2O_3$  образует соединение состава  $C_7H_{14}$ , озонолизом которого получены метилэтилкетон и пропионовый альдегид. Установите строение спирта.
- 6.8. Установите строение вещества состава  $C_5H_{12}O$ , которое при взаимодействии с иодистым метилмагнием выделяет метан, а при окислении образует альдегид, обладающий оптической активностью.
- 6.9. Приведите структурную формулу вещества состава  $C_4H_8O$ , если известно, что оно обесцвечивает бромную воду, реагирует с

- металлическим натрием с выделением водорода, а при осторожном окислении образует бутен-3-аль.
- 6.10. Определите строение вещества состава  $C_7H_8O$ , которое не дает цветной реакции с хлоридом железа (III), при взаимодействии с  $PCl_5$  переходит в соединение  $C_7H_7Cl$ , окисляется  $KMnO_4$  в вещество состава  $C_7H_6O_2$ , растворимое в водном растворе щелочи.
  - 6.11. Установите строение соединения состава  $C_5H_{12}O_2$ , которое при действии  $PCl_5$  образует дигалогенпроизводное, при взаимодействии с металлическим натрием выделяет водород, с уксусной кислотой дает сложные эфиры, а при окислении образует ацетон и уксусную кислоту.
  - 6.12. Вещество состава  $C_4H_{10}O_2$  реагирует с металлическим натрием с выделением водорода, при окислении образует двухосновную кислоту  $C_4H_6O_4$ ; при озонолизе продукта дегидратации образуются глицераль и формальдегид. Приведите структурную формулу этого вещества.
  - 6.13. Определите строение вещества состава  $C_5H_{12}O$ , если известно, что оно реагирует с металлическим натрием, вращает плоскость поляризации света, а при окислении дает кетон нормального строения с тем же углеродным скелетом.
  - 6.14. Определите строение вещества состава  $C_7H_{16}O$ , если оно при комнатной температуре не реагирует с металлическим натрием, а при нагревании с иодистоводородной кислотой образует смесь галогенуглеводородов  $C_2H_5I$  и  $C_3H_7I$ . После обработки влажной окисью серебра  $C_5H_{11}I$  превращается в изоамиловый спирт.
  - 6.15. Установите строение соединения состава  $C_3H_{10}O$ , если известно, что оно реагирует с уксусным ангидридом с образованием вещества  $CH_3COOC_3H_9$ , реагирует с металлическим натрием с выделением водорода, а также обесцвечивает раствор перманганата калия. При озонолизе соединения образуется смесь уксусного и  $\alpha$ -оксипропионового альдегида.

## **7. Напишите структурные формулы, механизмы реакций и назовите основные продукты**

### **7.1. Реакции взаимодействия циклогексанола со следующими реагентами:**

- 7.1.1. холодная концентрированная серная кислота;
- 7.1.2. серная кислота при нагревании;
- 7.1.3. хромовый ангидрид, серная кислота;

- 7.1.4. продукт 7.1.3 с  $\text{SeO}_2$ ;
- 7.1.5. с горячим раствором  $\text{KMnO}_4$ ;
- 7.1.6. концентрированный водный раствор бромистого водорода;
- 7.1.7. треххлористый фосфор;
- 7.1.8. натрий;
- 7.1.9. уксусная кислота в кислой среде;
- 7.1.10. метилмагнийбромид;
- 7.1.11. медь при  $250\text{ }^\circ\text{C}$ ;
- 7.1.12.  $\text{SOCl}_2$ ;
- 7.1.13.  $\text{PCl}_5$ ;
- 7.1.14. диметилсульфат в щелочном растворе;
- 7.1.15. продукт 7.1.3 с гидразином и щелочью при нагревании

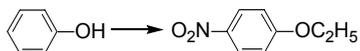
**7.2. Напишите реакции взаимодействия фенола со следующими реагентами:**

- 7.2.1. холодная разбавленная азотная кислота;
- 7.2.2. *n*- нитробензоилхлорид в пиридине;
- 7.2.3. диметилсульфат в водном растворе едкого натра;
- 7.2.4. бензилбромид в присутствии едкого натра;
- 7.2.5. серная кислота при  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ;
- 7.2.6. бромная вода в недостатке;
- 7.2.7. продукт 7.2.5 и 100 % азотная кислота при  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ;
- 7.2.8. азотнокислый натрий в присутствии серной кислоты;
- 7.2.9. хлороформ в присутствии водного едкого натра при  $70\text{ }^\circ\text{C}$ ;
- 7.2.10. бромная вода в избытке;
- 7.2.11. бензосульфохлорид в водной щелочи;
- 7.2.12.  $\text{CO}_2$  в присутствии водного едкого натра при  $125\text{ }^\circ\text{C}$  и 5 атм;
- 7.2.13. хлорид 2,4-динитрофенилдиазония;
- 7.2.14. раствор хлорида железа (III);
- 7.2.15. серная кислота при  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ;

**8. Простые эфиры**

- 8.1. Объясните, почему простые эфиры имеют значительно более низкие температуры кипения, худшую растворимость в воде, чем спирты с близкой молекулярной массой.
- 8.2. Какие соединения могут быть получены при кипячении каждого из эфиров с избытком концентрированной  $\text{HBr}$ :  
а) метилэтиловый эфир; б) *трет*-бутиловый эфир?
- 8.3. Приведите схему реакции дипропилового эфира с металлическим натрием.

- 8.4. Какие соединения могут быть получены при кипячении каждого из эфиров с избытком концентрированной HBr:
- а) тетрагидрофуран;      б) 1,4-диоксан?
- 8.5. Приведите уравнения реакции окиси этилена с водой, метанолом, аммиаком, метилмагниййодидом.
- 8.6. Получите по Вильямсону метил-*трет*-бутиловый эфир.
- 8.7. Из пропилового спирта получите смешанный простой эфир.
- 8.8. Из бензола получите дифениловый эфир.
- 8.9. Исходя из галогеналкила и алкоголята спирта получите:
- а) *трет*-бутилэтиловый эфир; б) изопропилэтиловый эфир. По какому механизму будут проходить эти реакции?
- 8.10. Приведите схему получения бутилвинилового эфира, его полимеризации.
- 8.11. Напишите схему получения этилцеллозольва исходя из этилена.
- 8.12. Приведите схему получения и назовите соединение:  
 $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ .
- 8.13. Из пропилена получите производное 1,4-диоксана методом Фаворского.
- 8.14. Получите диизопропиловый эфир:
- а) дегидратацией спирта; б) алкилированием. Перечислите дегидратирующие и алкилирующие агенты.
- 8.15. Приведите уравнения реакций для осуществления превращения



## СОДЕРЖАНИЕ

Алканы . . . . .	3
Алкены . . . . .	10
Алкадиены . . . . .	19
Алкины . . . . .	24
Ароматические соединения . . . . .	36
Галогенопроизводные углеводородов . . . . .	55
Спирты и фенолы . . . . .	74