

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Томский политехнический университет»

Сарычева Т. А., Тимощенко Л. В., Филимонов В. Д.,
Чайковский В. К., Штрыкова В.В., Несын Г. В.

**Сборник задач по органической
химии с решениями
часть 1**

УГЛЕВОДОРОДЫ

Томск 2006

УДК 547

Сарычева Т. А., Тимощенко Л. В., Филимонов В. Д., Чайковский В. К., Штрыкова В. В., Несын Г. В.

Сборник задач по органической химии «Углеводороды» предназначен для самостоятельной работы студентов химических специальностей технических и государственных университетов. Представленный задачник является частью учебно-методического комплекса, разрабатываемого кафедрой органической химии и технологии органического синтеза Томского политехнического университета. В каждом домашнем задании от 5-ти до 10-ти типовых задач. Любая задача содержит 25 вариантов, обозначенными буквами алфавита. Таким образом, студент получает индивидуальное задание. Кроме типовых задач предложены задачи повышенной сложности, олимпиадные задания. Все задачи снабжены решениями. Для каждой типовой задачи приводится подробное решение одного из вариантов, для остальных 24-х вариантов даны ответы. Для сложных задач приведены подробные решения и необходимые комментарии.

Печатается по постановлению Редакционно-издательского Совета Томского политехнического университета

Рецензенты:

- М. С. Юсубов – зав. кафедрой химии Сибирского медицинского университета, профессор, доктор химических наук;
- А. Г. Филимошкин – профессор Томского государственного университета, доктор химических наук.

© Томский политехнический университет

СОДЕРЖАНИЕ

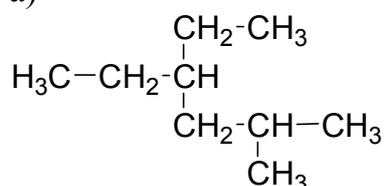
1. ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ	4
НОМЕНКЛАТУРА.....	4
ЗАДАЧИ ПОВЫШЕННОЙ СЛОЖНОСТИ	16
ОТВЕТЫ	17
2. ЭТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ	47
СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ	47
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	48
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНОЙ ФОРМУЛЫ	52
ЗАДАЧИ ПОВЫШЕННОЙ СЛОЖНОСТИ	55
ОТВЕТЫ	58
3. ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ	86
СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	86
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНОЙ ФОРМУЛЫ	90
ОТВЕТЫ	91
4. ЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ.....	97
ОТВЕТЫ	100
5. АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ	107
СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ	107
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	109
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНОЙ ФОРМУЛЫ	113
ЗАДАЧИ ПОВЫШЕННОЙ СЛОЖНОСТИ	116
ОТВЕТЫ	117
6. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ	133
СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ	133
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	136
ПРАВИЛА ОРИЕНТАЦИИ.....	138
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНОЙ ФОРМУЛЫ	144
ЗАДАЧИ ПОВЫШЕННОЙ СЛОЖНОСТИ	147
ОТВЕТЫ	149
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	191

1. ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

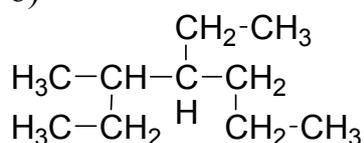
Номенклатура

1.1. Приведенным ниже углеводородам дайте название по IUPAC и рациональной номенклатурам, укажите сколько первичных, вторичных, третичных и четвертичных атомов углерода содержится в алкане. Изомером какого углеводорода нормального строения является данный углеводород? Напишите brutto-формулу (C_nH_{2n+2}) и дайте название.

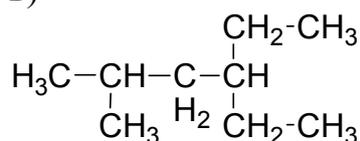
а)



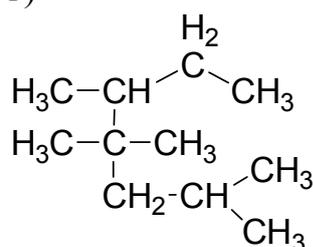
б)



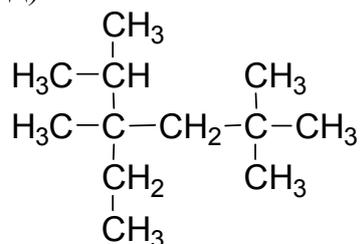
в)



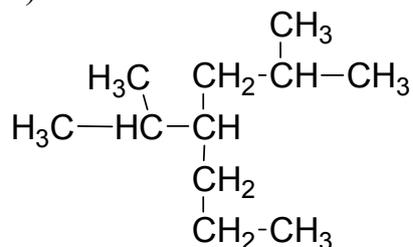
г)



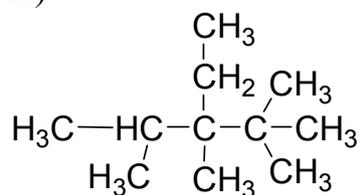
д)



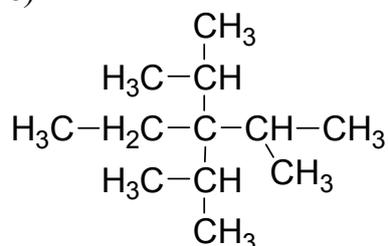
е)



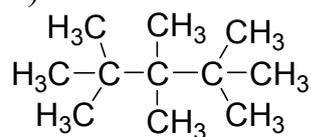
ж)



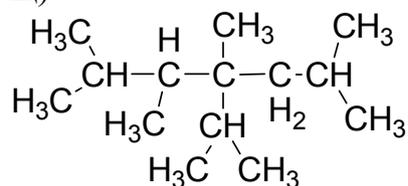
з)



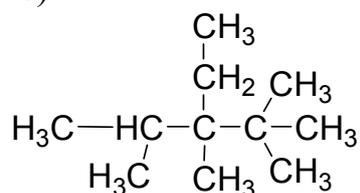
ч)



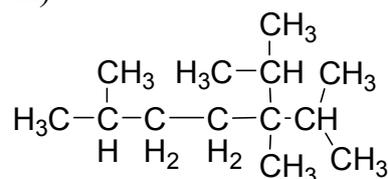
щ)



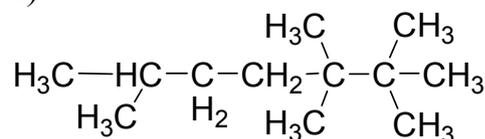
ю)



ш)



э)



1.2. Напишите структурные формулы и назовите по IUPAC номенклатуре.

- а) этилдиизопропил-*втор*-бутилметан
- б) этилди-*втор*-бутилметан
- в) триметилизопропилметан
- г) трипропилизопропилметан
- д) метилэтил-*трет*-бутилметан
- е) метилизопропилизобутил-*трет*-амилметан
- ж) этилизобутил-*втор*-бутилметан
- з) диметилди-*трет*-бутилметан
- и) этилпропилизопропилизобутилметан
- к) метилдиэтилизобутилметан
- л) диизопропилизоамил-*нео*-пентилметан
- м) метилпропилизобутил-*трет*-бутилметан
- н) диметилпропилизоамилметан
- о) метилдиизопропил-*трет*-бутилметан
- п) диэтилизобутилизоамилметан
- р) метилди-*втор*-бутилнеопентилметан
- с) метилизобутилизоамилметан
- т) метил-*втор*-бутил-*трет*-бутилметан
- у) диметилизопропил-*втор*-бутилметан

- ф) метилэтил-втор-бутил-трет-амилметан
- х) метилизопропилизобутил-трет-бутилметан
- ц) диметил-трет-бутилизоамилметан
- ч) диметил-втор-бутил-втор-изоамилметан
- ш) метилдиэтилизобутилметан
- щ) метилэтил-втор-бутил-трет-бутилметан
- э) пропилизобутил-втор-бутилметан
- ю) диметилэтил-втор-бутилметан

1.3. Напишите структурные формулы алканов и назовите их по рациональной номенклатуре.

- | | |
|---|---|
| а) 2,2,3,4-тетраметилпентан | б) 2,3,6-триметил-3-этилгептан |
| в) 2,4-диметил-3-этилгептан | г) 4-трет-бутил-3-метилоктан |
| д) 2,2,3,3,4,4-гексаметилгексан | е) 3-изопропил-2,4-диметил-3-этилгексан |
| ж) 2,2,3,3,6-пентаметилгептан | з) 3-изопропил-2,2,3,4-тетраметилпентан |
| и) 2,5-диметил-3-этилгексан | к) 4-изопропил-3,4-диметилгептан |
| л) 2-метил-3-этилгексан | м) 2,5-диметил-3-этилгексан |
| н) 3,5-диметил-4-пропилгептан | о) 2,4-диметил-3-этилгексан |
| п) 2,3,3,4-тетраметилпентан | р) 2,2,3,3,4,4-гексаметилпентан |
| с) 2,4-диметил-4-этилгептан | т) 3,4-диметил-4-этилгексан |
| у) 2,2,3-триметил-3-этилгептан | ф) 2,2,5,5-тетраметилгексан |
| х) 4-изопропил-2-метилгептан | ц) 3,5-диметил-4-этилгептан |
| ч) 4-втор-бутил-3-метилнонан | ш) 2,3,5,5-тетраметил-3-этилгексан |
| щ) 3-изопропил-2,2,3,4-тетраметилпентан | э) 4-трет-бутил-3-метилгептан |
| ю) 2,4,4,5-тетраметилгептан | |

1.4. Получите нижеприведенные соединения из соединений с тем же числом, с меньшим числом и с большим числом углеродных атомов. Исходные вещества и продукты реакции назовите по всем номенклатурам.

- | | |
|----------|---------------------|
| а) бутан | б) 2,3-диметилбутан |
|----------|---------------------|

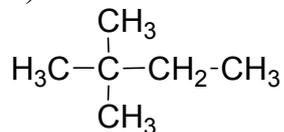
- | | |
|--------------------------------|----------------------------|
| в) 2,3,4,5-тетраметилгексан | г) октан |
| д) 2,5-диметилгексан | е) гексан |
| ж) этан | з) 3,4-диметилгексан |
| и) 2,3,6,7-тетраметилоктан | к) декан |
| л) 3,4,5,6-тетраметилоктан | м) 3,6-диметилоктан |
| н) 2,7-диметилоктан | о) 2,9-диметилдекан |
| п) 2,3,4,7,8,9-гексаметилдекан | р) 4,5-диметилоктан |
| с) 2,4-диметилгексан | т) 2,3,8,9-тетраметилдекан |
| у) 3,6-диэтилоктан | ф) 4,5-диэтилоктан |
| х) 4,7-диэтилдекан | ц) 3,8-диэтилдекан |
| ч) 4,5-дипропилоктан | ш) 3,4,7,8-тетраметилдекан |
| щ) 2,4,7,9-тетраметилдекан | э) 2,5,6,9-тетраметилдекан |
| ю) 4,7-дипропилдекан | |

1.5. Напишите схемы реакций мононитрования и моноссульфохлорирования следующих алканов, отразите механизм реакций. Все продукты назовите.

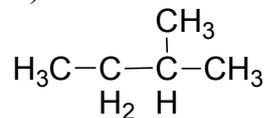
- | | |
|--|---|
| а) диметилэтилметан | б) бутан |
| в) триметилметан | г) диметилпропилметан |
| д) триметилизобутилметан | е) метил- <i>трет</i> -бутил- <i>трет</i> -пентил-метан |
| ж) диметилэтилизопропилметан | з) метилдиэтилметан |
| и) <i>втор</i> -бутил- <i>нео</i> -пентилметан | к) метилдиизопропилметан |
| л) диизопропилметан | м) пентан |
| н) метилэтилизопропилметан | о) метилэтил- <i>втор</i> -бутилметан |
| п) диметилдиэтилметан | р) этилизопропилметан |
| с) ди- <i>втор</i> -бутилметан | т) триметилизопропилметан |
| у) диметилизобутилметан | ф) метилизопропилметан |
| х) метилэтилпропилметан | ц) ди- <i>трет</i> -пентилметан |
| ч) <i>втор</i> -бутил- <i>нео</i> -пентилметан | ш) диэтил- <i>трет</i> -бутилметан |
| щ) изопропил- <i>трет</i> -бутилметан | э) <i>втор</i> -бутил- <i>трет</i> -бутилметан |
| ю) изопропил-изобутил-изоамил-метан | |

1.6. Напишите уравнения реакций монобromирования для нижеприведенных углеводородов с указанием возможного механизма реакции. Исходный и конечный продукты назовите.

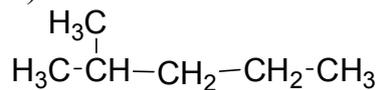
а)



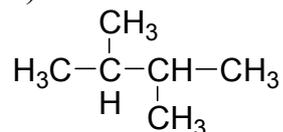
б)



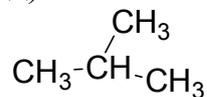
в)



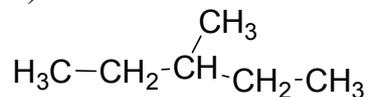
г)



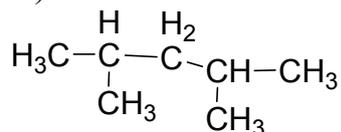
д)



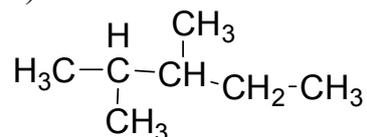
е)



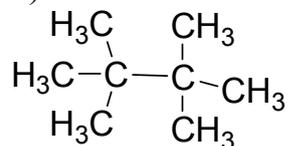
ж)



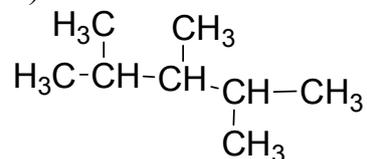
з)



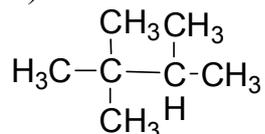
и)



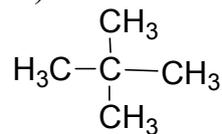
к)



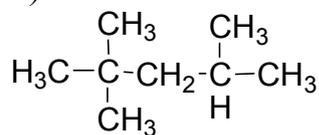
л)



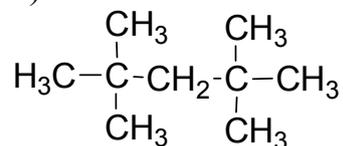
м)



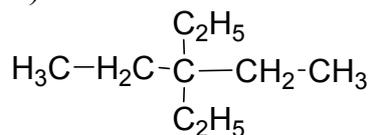
н)



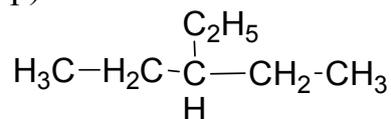
о)

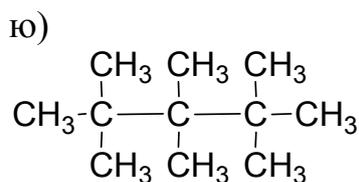
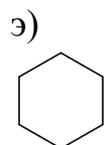
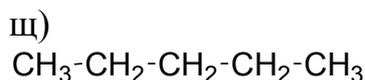
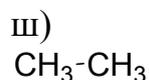
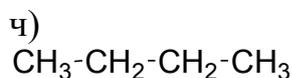
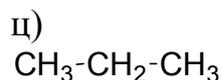
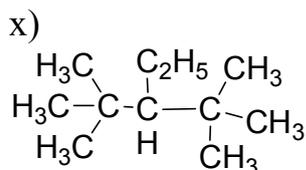
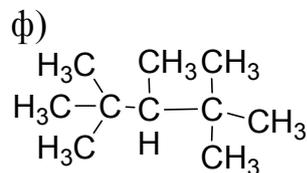
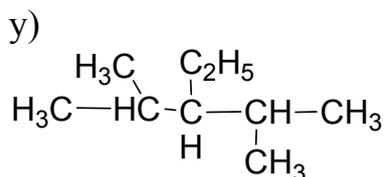
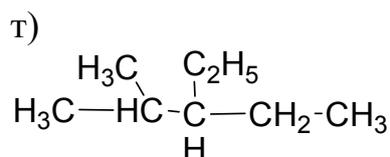
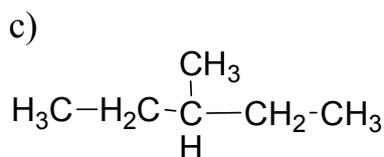


п)

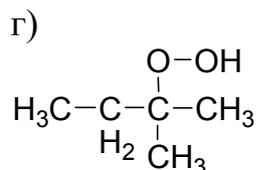
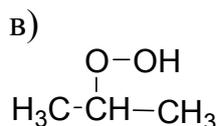
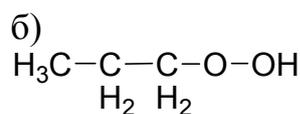
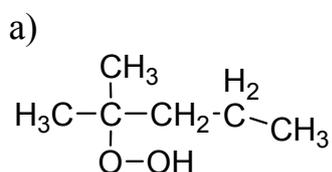


р)

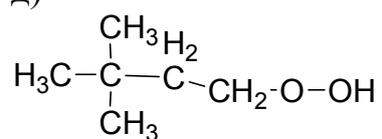




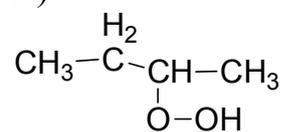
1.7. В процессе окисления предельных углеводородов в качестве промежуточных продуктов образуются гидроперекиси. Укажите, какие химические превращения произойдут с перечисленными гидроперекисями. К какому классу относятся полученные соединения?



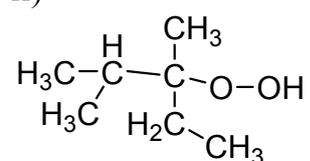
д)



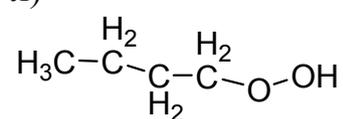
ж)



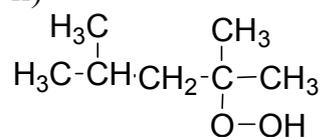
и)



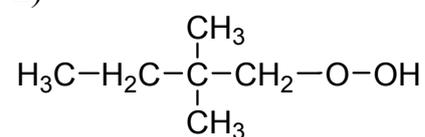
л)



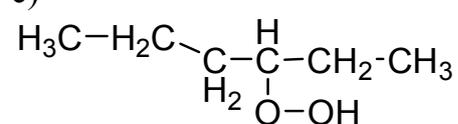
н)



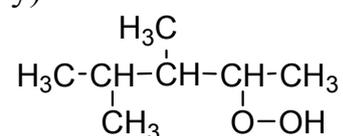
п)



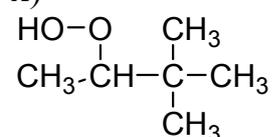
с)



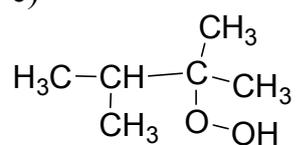
у)



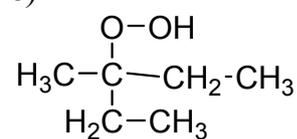
х)



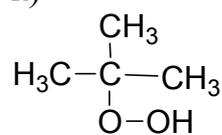
е)



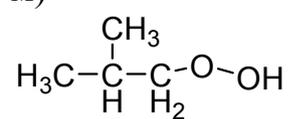
з)



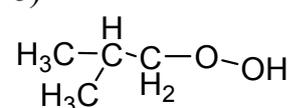
к)



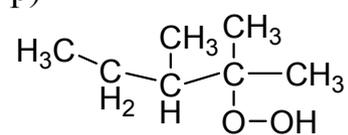
м)



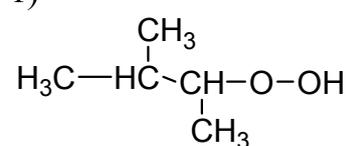
о)



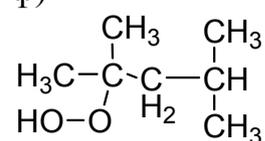
р)



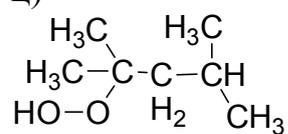
т)



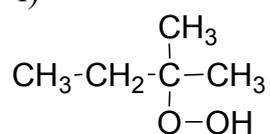
ф)



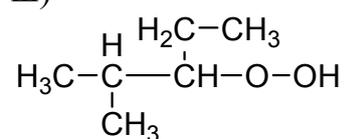
ц)



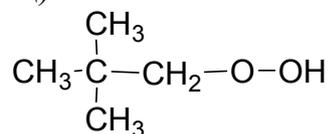
ч)



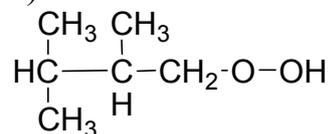
ш)



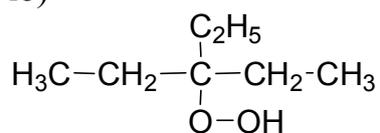
щ)



э)

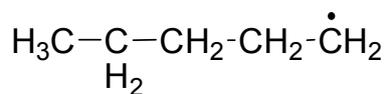


ю)

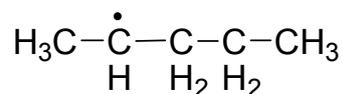


1.8. Напишите наиболее вероятное направление реакций 1) соединения, 2) диспропорционирования, 3) разложения нижеприведенных радикалов.

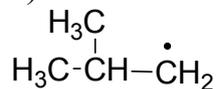
а)



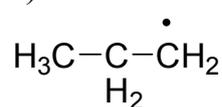
б)



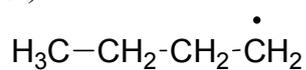
в)



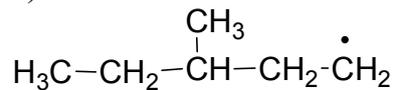
г)



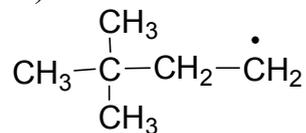
д)



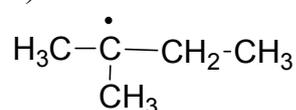
е)



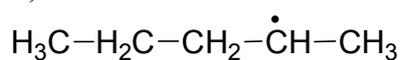
ж)



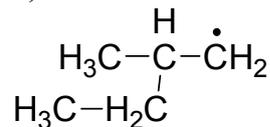
з)



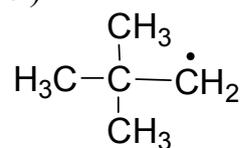
и)



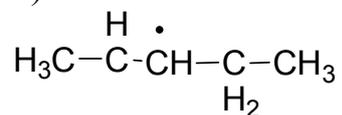
к)



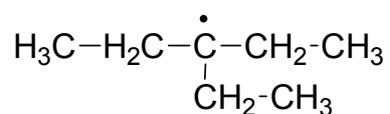
л)



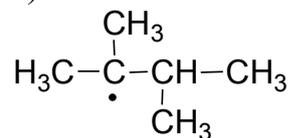
н)



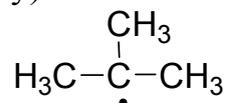
п)



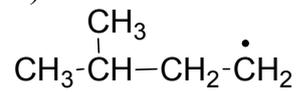
с)



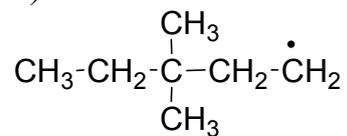
у)



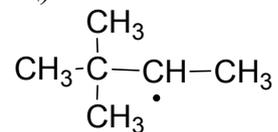
х)



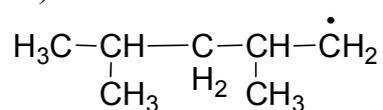
ч)



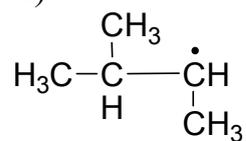
ш)



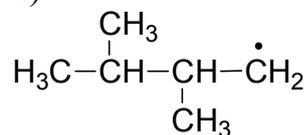
ю)



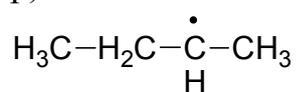
м)



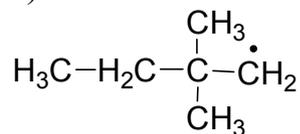
о)



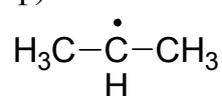
р)



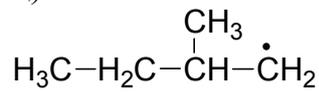
т)



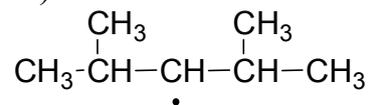
ф)



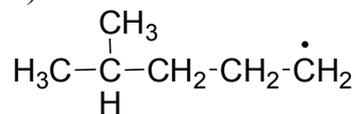
ц)



ш)



э)



1.9.

а) Напишите структурную формулу органического вещества состава C_5H_{10} , если известно, что при его бромировании получается преимущественно третичное бромпроизводное, а при нитровании по Коновалову – третичное нитросоединение. Объясните, почему замещение наиболее легко происходит у третичного атома углеводорода.

б) Напишите структурную формулу углеводорода C_6H_{14} , образующего при бромировании только два монобромпроизводных.

в) Установите строение углеводорода C_6H_{14} , при монобромировании которого образуется третичное бромпроизводное состава $C_6H_{13}Br$; углеводород C_6H_{14} может быть получен по способу Вюрца без побочных продуктов.

г) Каково строение углеводорода C_8H_{18} , если: 1) он может быть получен по методу Вюрца из первичного алкилгалогенида в качестве единственного продукта реакции; 2) при нитровании его по Коновалову получается третичное нитросоединение.

д) Какое строение имеет карбоновая кислота, обладающая следующими свойствами: 1) при электролизе водного раствора ее натриевой соли получается углеводород $C_{10}H_{22}$; 2) при декарбосилировании этой кислоты получается тетраметилметан.

е) Какие углеводороды получают из *трет*-бутилуксусной кислоты при электролизе ее натриевой соли; при нагревании ее с твердой щелочью.

ж) Какова структурная формула углеводорода C_5H_{12} , если он может быть получен по методу Кижнера из соответствующего кетона, а при монобромировании его образуется только два бромпроизводных.

з) При нитровании одного из изомеров пентана получено только первичное нитросоединение. Напишите структурную формулу этого нитросоединения. Предложите синтез исходного углеводорода из натриевой соли соответствующей кислоты.

и) Какова формула кислоты, из натриевой соли которой может быть получен изопентан? Напишите уравнение реакций.

к) Какое строение имеет углеводород состава C_7H_{16} , если: 1) он может быть получен по методу Кижнера из соответствующего кетона и 2) при нитровании его по способу Коновалова получается третичное нитросоединение?

- л) Какова формула кислоты, из натриевой соли которой может быть получен изобутан? Напишите уравнение реакции.
- м) Какие алкилгалогениды целесообразно применить для получения 2,9-диметилдекана реакцией Вюрца с наибольшим выходом (без образования побочных продуктов)?
- н) Какие углеводороды получатся при взаимодействии с водой: 1) бромистого этилмагния; 2) бромистого изобутилмагния?
- о) Изопентан был прохлорирован в условиях свободно-радикальной реакции, затем тщательной перегонкой смесь продуктов разделили на фракции. Сколько фракций, содержащих вещества с формулой $C_5H_{11}Cl$ было получено? Напишите все реакции.
- п) Не заглядывая в таблицы, расположите следующие углеводороды в порядке уменьшения их температур кипения: а) 3,3-диметилпентан, б) гептан, в) 2-метилгептан, г) пентан, д) 2-метилгексан.
- р) После проведения реакции Вюрца–Шорыгина из смеси продуктов были выделены: гексан, 2,2-диметилпентан и 2,2,3,3-тетраметилбутан. Какие исходные бромалканы были использованы в реакции? Напишите уравнения.
- с) Напишите схемы реакций получения гексана из следующих соединений: а) $CH_3(CH_2)_5COOH$, б) $CH_3CH_2CH_2Br$, в) $CH_3CH=CHCH_2CH_2CH_3$, г) $CH_3(CH_2)_4CH_2Br$, д) $CH_3(CH_2)_2COOH$.
- т) 2-Метил-1-бромпропан был нагрет в ампуле с иодистоводородной кислотой и затем при облучении светом подвергнуть хлорированию. Смесь монохлорпроизводных обработана металлическим натрием. Какие углеводороды получены в результате этих реакций? Напишите схемы превращений.
- у) При хлорировании пропана были выделены четыре продукта (А, Б, В и Г) общей формулы $C_3H_6Cl_2$. Затем каждый из изомеров хлорировали дальше и количество трихлорпроизводных ($C_3H_5Cl_3$), полученных из каждого изомера определяли хроматографически. Из А образовалось одно трихлорпроизводное, из Б – два, из В и Г – по три. Соединение В проявляет оптическую активность. Напишите структурные формулы соединений А, Б, В и Г, а также продуктов их дальнейшего хлорирования.
- ф) Каково строение углеводорода с брутто-формулой C_8H_{18} , если: 1) он может быть получен по методу Вюрца–Шорыгина из первичного галогеналкила в качестве единственного продукта реакции; 2) при

нитровании его по способу Коновалова получается третичное нитросоединение?

х) Какова структурная формула углеводорода с брутто-формулой C_7H_{16} , если он может быть получен по методу Кижнера–Вольфа из соответствующего кетона, а при его бромировании образуется третичное монобромпроизводное? Приведите схемы реакций.

ц) При нитровании одного из изомеров пентана по Коновалову получается только первичное нитросоединение. Напишите его структурную формулу. Предложите синтез исходного углеводорода из натриевой соли соответствующей кислоты.

ч) Какова структурная формула иодистого алкила, если: 1) при его восстановлении водородом в момент выделения ($Zn + HCl$) образуется 2-метилбутан; 2) при его взаимодействии с натрием получается 2,7-диметилоктан?

ш) 2,3-Диметилбутан получен электролизом натриевой соли карбоновой кислоты. Он же получен реакцией Вюрца–Шорыгина без побочных продуктов. Калиевую соль какой кислоты нужно взять, чтобы ее пиролизом получить этот же алкан? Напишите все реакции.

щ) В условиях фотохимической реакции бромирования пропана была получена смесь изомерных продуктов с брутто-формулой C_3H_7Br . Затем эта смесь была обработана металлическим натрием. Сколько и каких органических веществ при этом образовались?

э) Углеводород с брутто-формулой C_8H_{18} был получен электролизом натриевой соли триметилуксусной кислоты $(CH_3)_3COONa$. При его бромировании образуется только одно первичное монобромпроизводное. Какое строение имеет углеводород? Напишите все реакции.

ю) При окислении алкана с брутто-формулой C_6H_{14} , содержащего один третичный углеродный атом, образовалась гидроперекись, после разложения которой образовались ацетон CH_3COCH_3 и метилпропилкетон $CH_3COC_3H_7$. напишите схему превращений и предполагаемую структурную формулу алкана.

Задачи повышенной сложности

1.10.

а) При хлорировании изопентана образовалась следующая смесь изомерных продуктов: 30 % 2-метил-1-хлорбутана, 15 % 3-метил-1-хлорбутана, 33 % 3-метил-2-хлорбутана и 22 % 2-метил-2-хлорбутана.

Дайте схему общего механизма реакции. Сделайте вывод о сравнительной реакционной способности атомов водорода у первичного, вторичного и третичного атомов углерода в реакции хлорирования.

б) Напишите формулы изомерных моноклорпроизводных, образующихся при хлорировании 2,2,4-триметилпентана. Каким может быть относительное содержание изомеров (в %), если соотношение скоростей реакции замещения водорода у первичного, вторичного и третичного атомов углерода составляет 1:3,3:4,4?

в) Образец 2-метилпропана смешивают с равным объемом хлора и проводят реакцию при нагревании. Продукты реакции – 2-метил-2-хлорпропан и 2-метил-1-хлорпропан образуются в мольном соотношении 1:2. Какой водородный атом замещается легче – у первичного или у третичного углеродного атома? Подтвердите ваше предположение расчетами.

г) При нитровании изобутана азотной кислотой в газовой фазе (~ 450 °С) образуется 65 % первичного и 7 % третичного нитросоединений. Каковы относительные скорости замещения водорода у первичного и третичного углеродных атомов?

д) Каков состав смеси монобромидов, образующихся при бромировании изобутана, если известно, что отношение реакционной способности С–Н связей у первичного, вторичного и третичного атомов углерода составляет 1:82:1600?

е) Дихлорпроизводное алкана содержит 5,31 % водорода по массе. Определите молекулярную формулу дихлоралкана. Приведите структурную формулу одного из возможных изомеров и назовите его.

ОТВЕТЫ

1.1.

а) 2-метил-4-этилгексан, диэтилизобутилметан;

Содержит атомов углерода: первичных – 4, вторичных – 3, третичных – 2, четвертичных – нет. Изомер нонана C_9H_{20} ;

б) 3-метил-4-этилнонан, этил-втор-бутиламинметан;

Содержит атомов углерода: первичных – 4, вторичных – 6, третичных – 2, четвертичных – нет. Изомер додекана $C_{12}H_{26}$;

в) 2,5-диметил-3-этилгексан, этилизопропилизобутилметан;

Содержит атомов углерода: первичных – 5, вторичных – 2, третичных – 3, четвертичных – нет. Изомер декана $C_{10}H_{22}$;

г) 2,4,4,5-тетраметилгептан, диметилизобутил-*втор*-бутилметан;

Содержит атомов углерода: первичных – 6, вторичных – 2, третичных – 2, четвертичных – 1. Изомер ундекана $C_{11}H_{24}$;

д) 2,2,4,4-тетраметил-4-этилгексан, метилэтилизопропилнеопентилметан
Содержит атомов углерода: первичных – 7, вторичных – 2, третичных – 1, четвертичных – 2. Изомер додекана $C_{12}H_{26}$;

е) 2,5-диметил-3-пропилгексан, пропилизопропилизобутилметан;

Содержит атомов углерода: первичных – 5, вторичных – 3, третичных – 3, четвертичных – нет. Изомер ундекана $C_{11}H_{24}$;

ж) 2,3,4-триметил-3-этилпентан, метилэтилизопропил-трет-бутилметан;

Содержит атомов углерода: первичных – 7, вторичных – 1, третичных – 1, четвертичных – 2. Изомер ундекана $C_{11}H_{24}$;

з) 3-изопропил-2,4-диметил-3-этилпентан, этилтриизопропилметан;

Содержит атомов углерода: первичных – 7, вторичных – 1, третичных – 3, четвертичных – 1. Изомер додекана $C_{12}H_{26}$;

и) 2,3,4-триметилпентан, метилдиизопропилметан;

Содержит атомов углерода: первичных – 5, вторичных – нет, третичных – 3, четвертичных – нет. Изомер октана C_8H_{18} ;

к) 3-изопропил-2,4-диметил-3-этилгексан,

этилдиизопропил-*втор*-бутилметан

Содержит атомов углерода: первичных – 7, вторичных – 2, третичных – 3, четвертичных – 1. Изомер тридекана $C_{13}H_{28}$;

л) 3,3,4-триметил-4-этилгексан, метилдиэтил-*трет*-амилметан;

Содержит атомов углерода: первичных – 6, вторичных – 3, третичных – нет, четвертичных – 2. Изомер ундекана $C_{11}H_{24}$;

м) 2,3,3,6-тетраметилгептан, диметилизопропилизоамилметан;

Содержит атомов углерода: первичных – 6, вторичных – 2, третичных – 2, четвертичных – 1. Изомер ундекана $C_{11}H_{24}$;

н) 2,2,3,3,6-пентаметилгептан, диметил-*трет*-бутилизоамилметан;

Содержит атомов углерода: первичных – 7, вторичных – 2, третичных – 1, четвертичных – 2. Изомер додекана $C_{12}H_{26}$;

о) 3,5-диметил-4-этилгептан, этилди-*втор*-бутилметан;

Содержит атомов углерода: первичных – 5, вторичных – 3, третичных – 3, четвертичных – нет. Изомер ундекана $C_{11}H_{24}$;

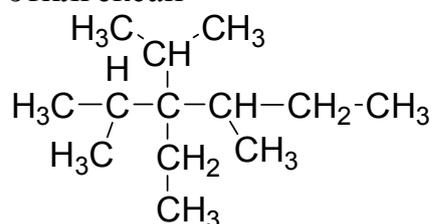
- п) 3-изопропил-2,4-диметилпентан, триизопропилметан;
Содержит атомов углерода: первичных – 6, вторичных – нет, третичных – 4, четвертичных – нет. Изомер декана $C_{10}H_{22}$;
- р) 3-изопропил-2,2,3,4-тетраметилпентан,
метилдиизопропил-*трет*-бутилметан
Содержит атомов углерода: первичных – 8, вторичных – нет, третичных – 2, четвертичных – 2. Изомер додекана $C_{12}H_{26}$;
- с) 2,5-диметил-3-этилгексан, этилизопропилизобутилметан;
Содержит атомов углерода: первичных – 5, вторичных – 2, третичных – 3, четвертичных – нет. Изомер декана $C_{10}H_{22}$;
- т) 4-изопропил-4-пропилгептан, трипропилизопропилметан;
Содержит атомов углерода: первичных – 5, вторичных – 6, третичных – 1, четвертичных – 1. Изомер тридекана $C_{13}H_{28}$;
- у) 2,4-диметил-4-этилгексан, метилдиэтилизобутилметан;
Содержит атомов углерода: первичных – 5, вторичных – 3, третичных – 1, четвертичных – 1. Изомер декана $C_{10}H_{22}$;
- ф) 4-изобутил-2,3,6-триметилгептан, диизобутил-*втор*-изоамилметан;
Содержит атомов углерода: первичных – 4, вторичных – 6, третичных – 2, четвертичных – нет. Изомер тетрадекана $C_{14}H_{30}$;
- х) 4-изопропил-3,4-диметилгептан,
метилпропилизопропил-*втор*-бутилметан
Содержит атомов углерода: первичных – 6, вторичных – 3, третичных – 2, четвертичных – 1. Изомер додекана $C_{12}H_{26}$;
- ц) 3-изопропил-3-метилгексан, метилэтилпропилизопропилметан;
Содержит атомов углерода: первичных – 5, вторичных – 3, третичных – 1, четвертичных – 1. Изомер декана $C_{10}H_{22}$;
- ч) 2,2,3,3,4,4-гексаметилпентан, диметилди-*трет*-бутилметан;
Содержит атомов углерода: первичных – 8, вторичных – нет, третичных – нет, четвертичных – 3. Изомер ундекана $C_{11}H_{24}$;
- ш) 3-изопропил-2,3,6-триметилгептан, метилдиизопропилизоамилметан;
Содержит атомов углерода: первичных – 7, вторичных – 2, третичных – 3, четвертичных – 1. Изомер тридекана $C_{13}H_{28}$;
- щ) 4-*трет*-бутил-2,3,4,6-тетраметилгептан,
метилизобутил-*трет*-бутил-*втор*-изоамилметан;
Содержит атомов углерода: первичных – 9, вторичных – 1, третичных – 3, четвертичных – 2. Изомер пентадекана $C_{15}H_{32}$;

э) 2,2,3,3,6-пентаметилгептан, диметил-*трет*-бутилизоамилметан;
Содержит атомов углерода: первичных – 7, вторичных – 2, третичных – 1, четвертичных – 2. Изомер додекана $C_{12}H_{26}$;

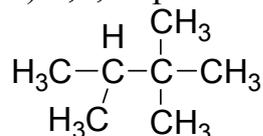
ю) 2,3,4-триметил-3-этилпентан, метилэтилизопропил-трет-бутилметан;
Содержит атомов углерода: первичных – 7, вторичных – 1, третичных – 1, четвертичных – 2. Изомер ундекана $C_{11}H_{24}$;

1.2.

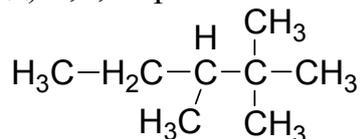
а) 3-изопропил-2,4-диметил-3-этилгексан



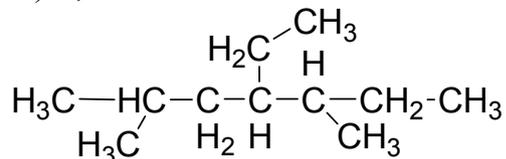
в) 2,2,3-триметилбутан



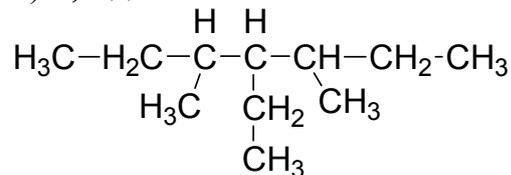
д) 2,2,3-триметилпентан



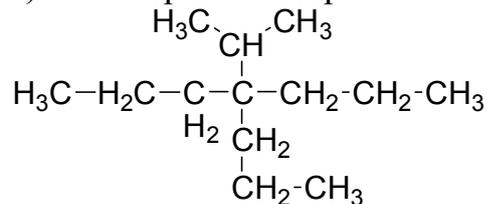
ж) 2,5-диметил-4-этилгептан



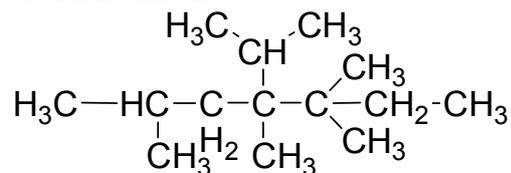
б) 3,5-диметил-4-этилгептан



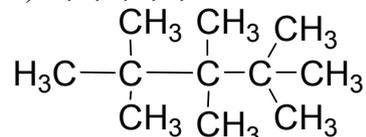
г) 4-*изо*-пропил-4-пропилгептан



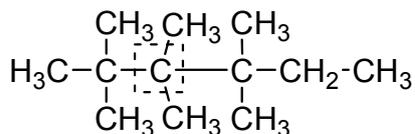
е) 4-*изо*-пропил-2,4,5,5-тетраметилгептан



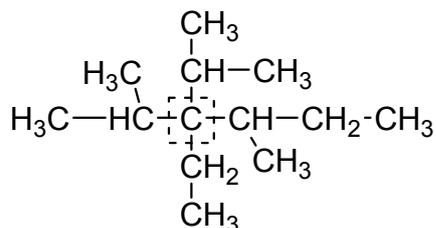
з) 2,2,3,3,4,4-гексаметилпентан



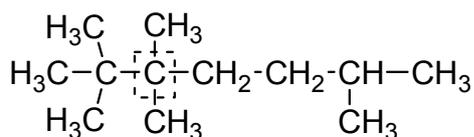
д) диметил-*трет*-бутил-*трет*-амилметан



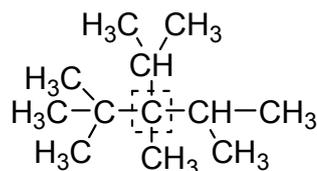
е) этилдиизопропил-*втор*-бутилметан



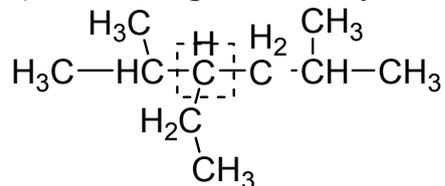
ж) диметил-*трет*-бутилизоамилметан



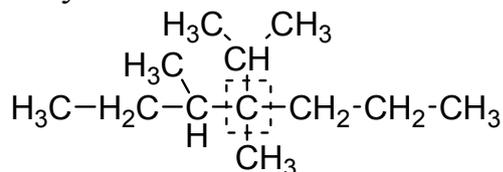
з) метилдиизопропил-*трет*-бутилметан



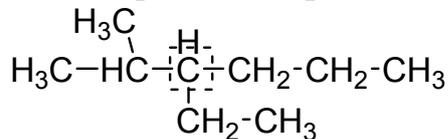
и) этилизопропилизобутилметан



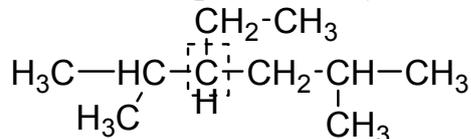
к) метилпропилизопропил-*втор*-бутилметан



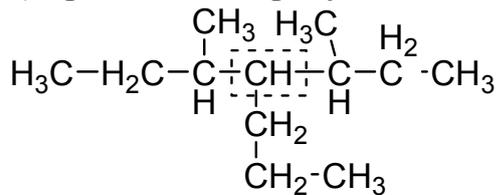
л) этилпропилизопропилметан



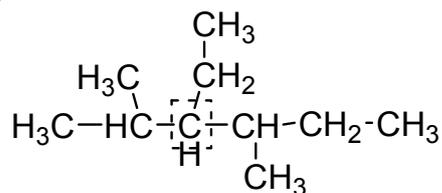
м) этилизопропилизобутилметан



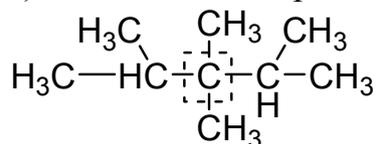
н) пропилди-*втор*-бутилметан



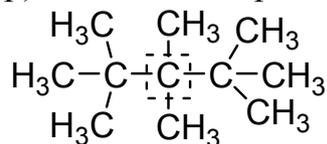
о) этилизопропил-*втор*-бутилметан



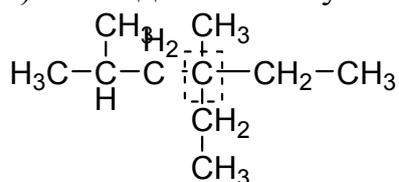
п) диметилдиизопропилметан



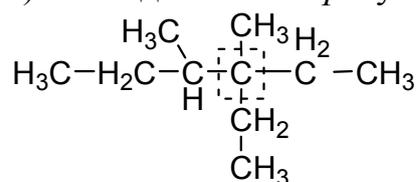
р) диметилди-*трет*-бутилметан



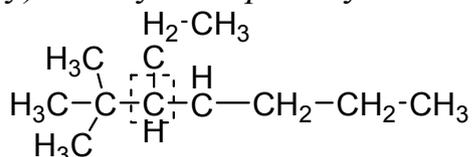
с) метилдиэтилизобутилметан



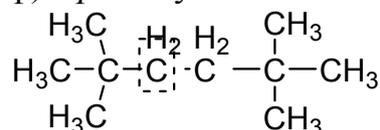
т) метилдиэтил-втор-бутилметан



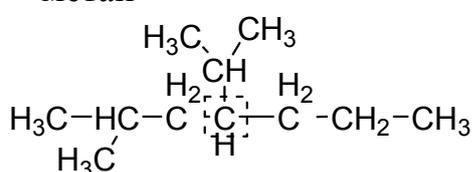
у) этилбутил-трет-бутилметан



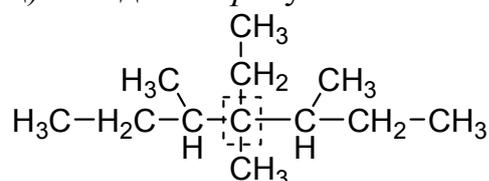
ф) трет-бутил-нео-пентилметан



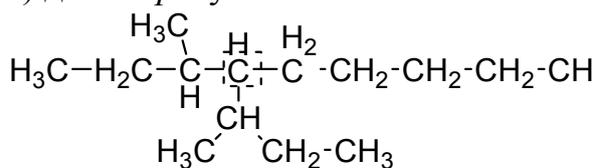
х) пропилизопропилизобутилметан



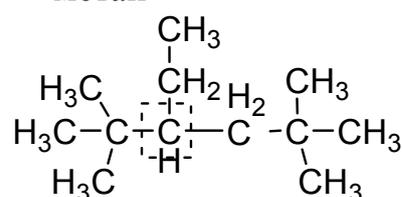
ц) этилди-втор-бутилметан



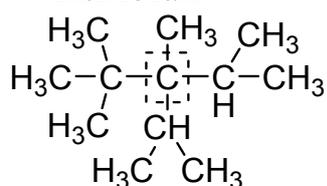
ч) ди-втор-бутиламинметан



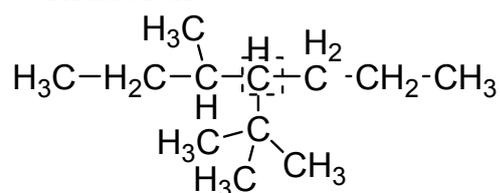
ш) этил-трет-бутил-нео-пентилметан



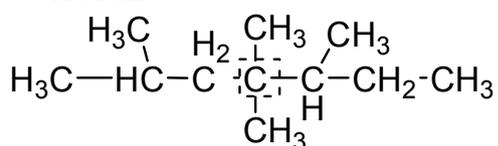
щ) метилдиизопропил-трет-бутилметан



э) пропил-втор-бутил-трет-бутилметан



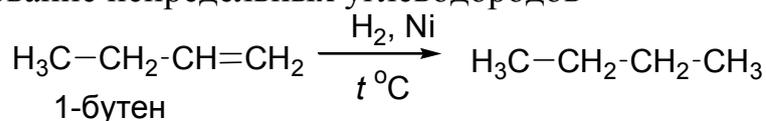
ю) диметилизобутил-втор-бутилметан



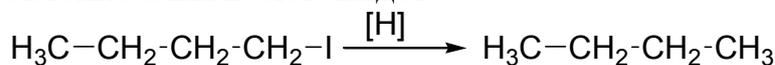
1.4. Пример решения – а) получение бутана.

I. Получение алканов из соединений с тем же числом атомов углерода:

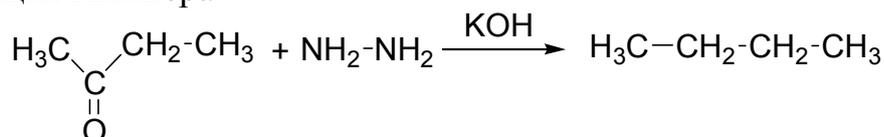
1) гидрирование непредельных углеводородов



2) восстановление алкилгалогенидов

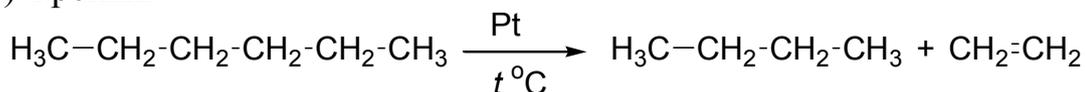


3) реакция Кижнера

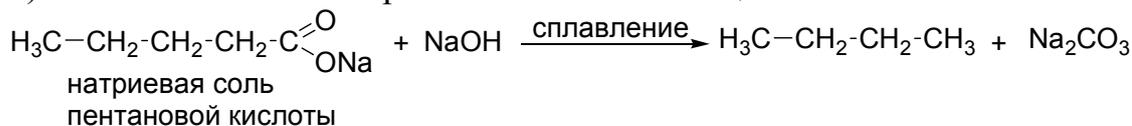


II. Получение алканов из соединений с бóльшим числом атомов углерода:

1) крекинг

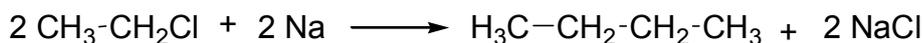


2) сплавление солей карбоновых кислот со щелочами

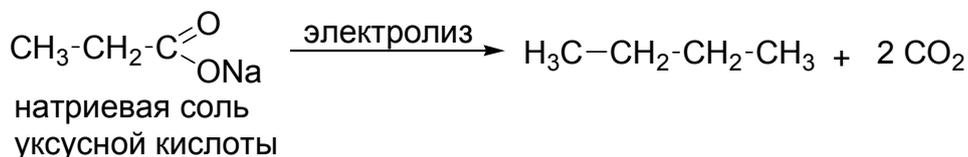


III. Получение алканов из соединений с мéньшим числом атомов углерода:

1) реакция Вюрца–Шорыгина (наибольший выход достигается при получении симметричных молекул)



2) электролиз солей карбоновых кислот (применяется только для получения симметричных молекул)



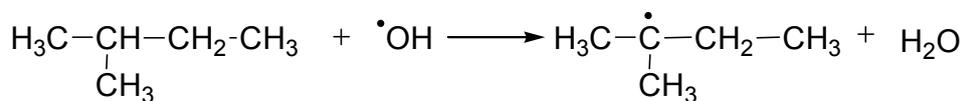
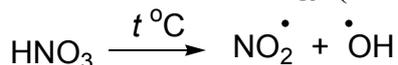
Задания б) – ю) решаются по типу данной задачи.

1.5.

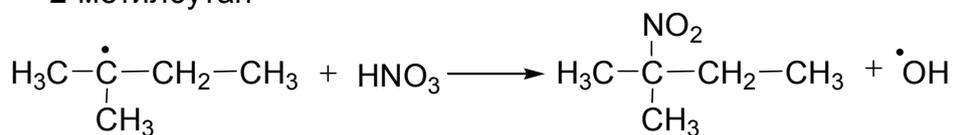
a)

1) Нитрование по Коновалову проводят разбавленной азотной кислотой при нагревании, механизм реакции – радикальное замещение (S_R). При нитровании алканов образуется смесь моонитропроизводных различного состава, а также продукты окисления и деструкции алкана. В ответах приведены термодинамически наиболее вероятные продукты моонитрования.

Механизм S_R : (нитрование)



2-метилбутан

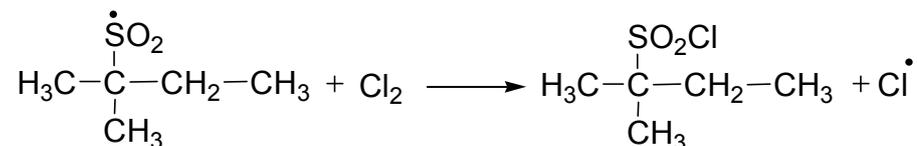
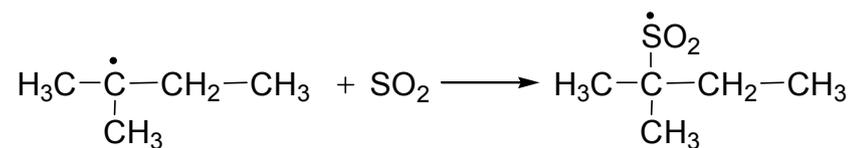
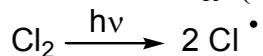


2-метил-2-нитробутан

2) Реакция сульфохлорирования также является реакцией радикального замещения.

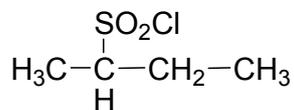
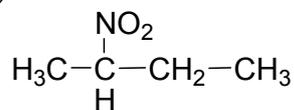
Замещение атомов водорода на сульфохлоридную группу происходит избирательно: атомы водорода, связанные с вторичными углеродными атомами замещаются легче, чем связанные с первичными. Водородные атомы у третичного углеродного атома на сульфохлоридную группу не замещаются, видимо, из-за пространственных затруднений.

Механизм S_R : (сульфохлорирование)

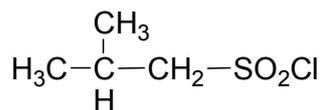
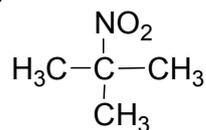


Если вторичных или третичных атомов углерода несколько, то приведен один из возможных изомеров–продуктов реакций:

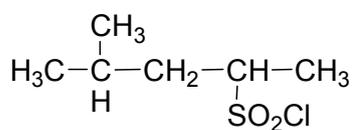
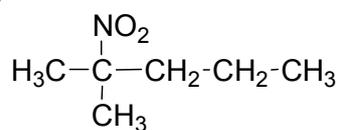
б)



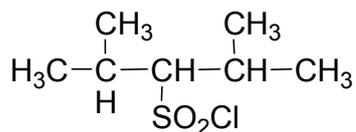
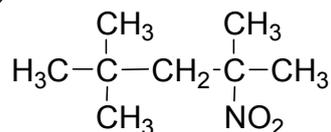
в)



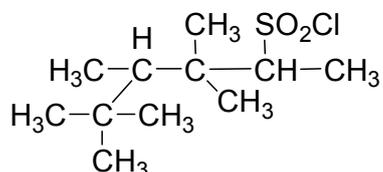
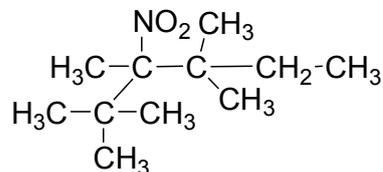
г)



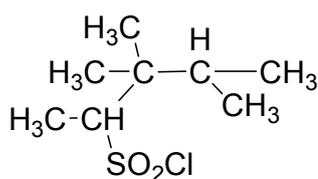
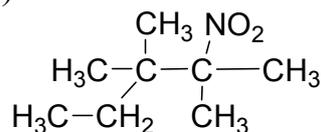
д)



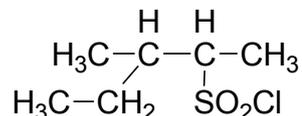
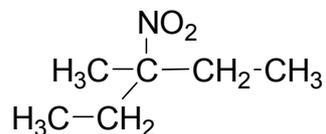
е)



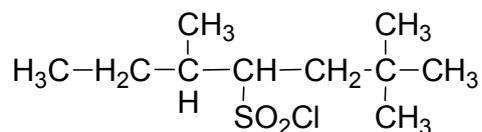
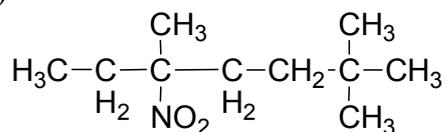
ж)



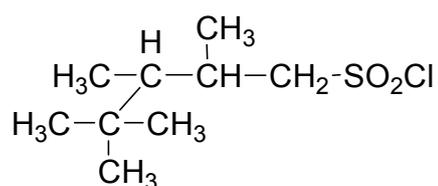
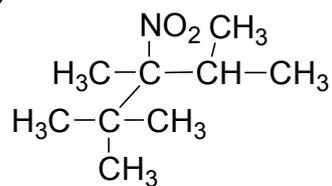
з)



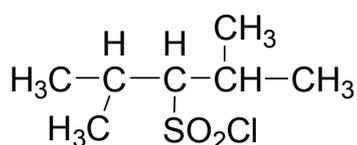
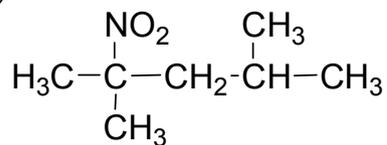
и)



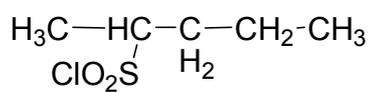
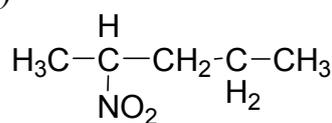
к)



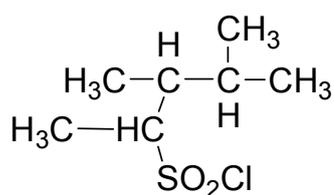
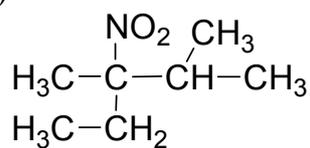
л)



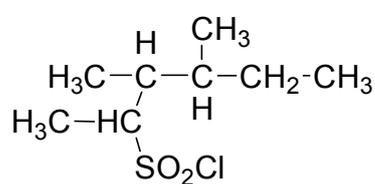
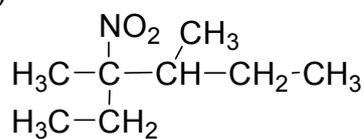
м)



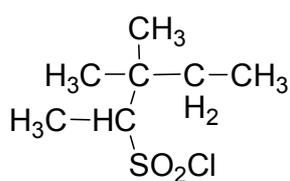
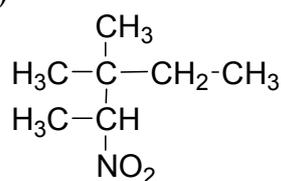
н)



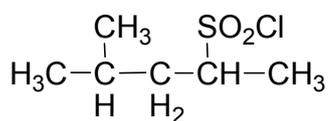
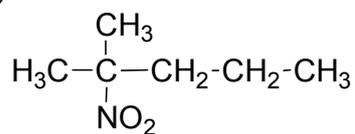
о)



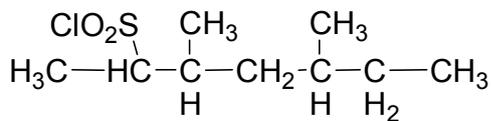
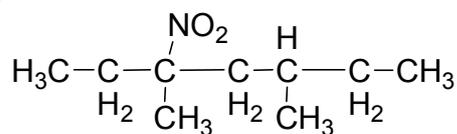
п)



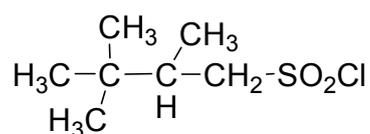
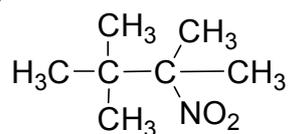
р)



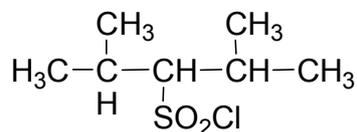
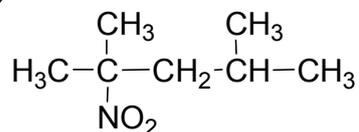
с)



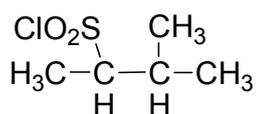
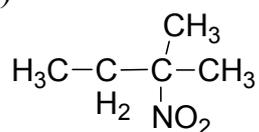
г)



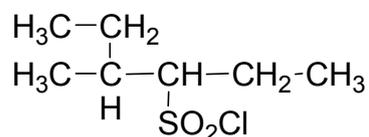
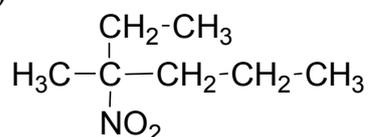
у)



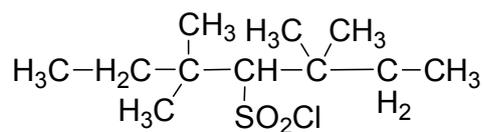
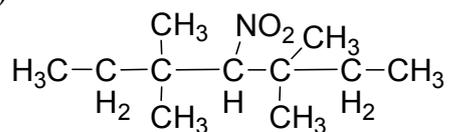
ф)



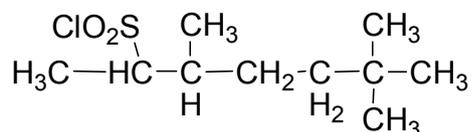
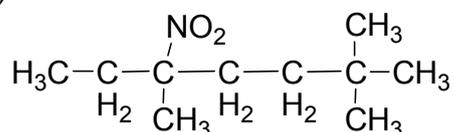
х)



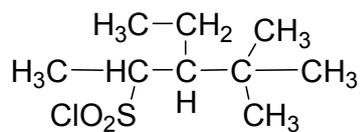
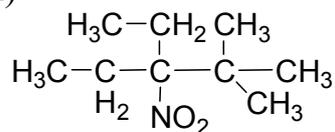
ц)



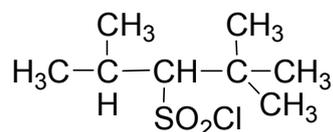
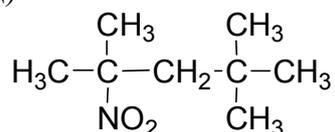
ч)



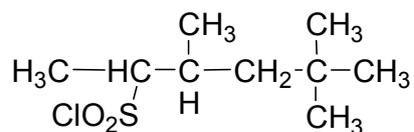
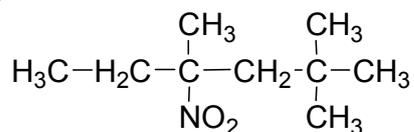
ш)



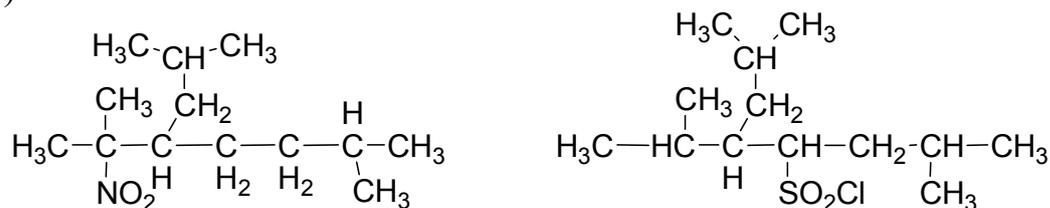
щ)



э)



ю)

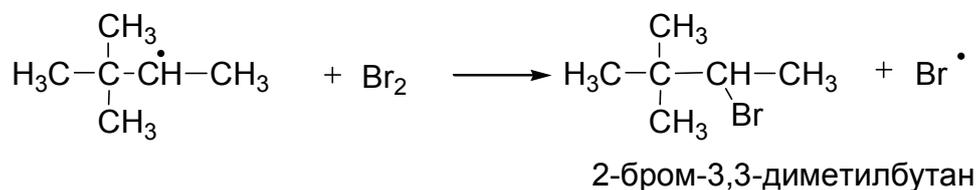
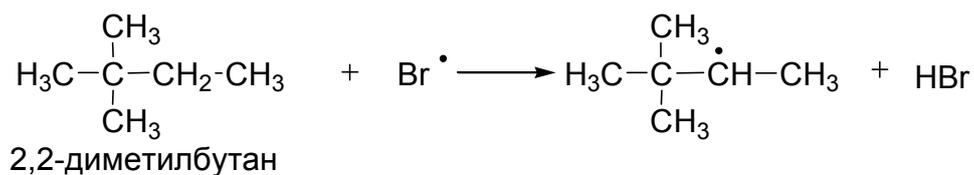
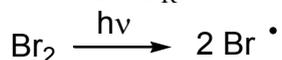


1.6.

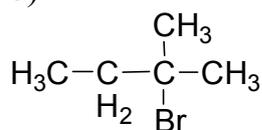
а)

Механизм реакции бромирования – радикальное замещение (S_R). Легче всего замещение водорода на бром идет у третичного атома углерода, затем – у вторичного, в последнюю очередь – у первичного. Это объясняется тем, что стабильность третичного радикала выше, чем стабильность вторичного и тем более – первичного.

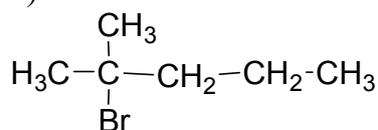
Механизм S_R :



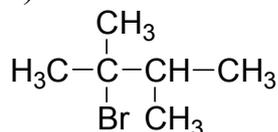
б)



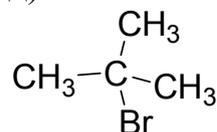
в)



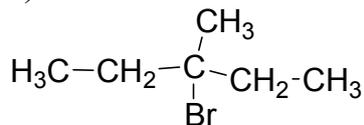
г)



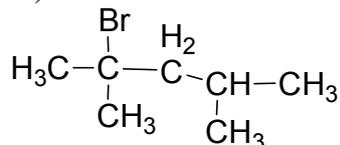
д)



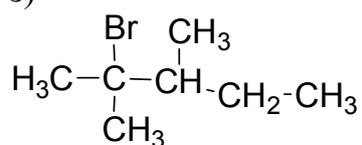
е)



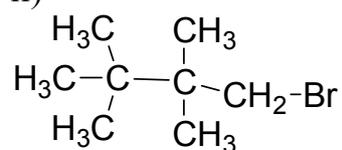
ж)



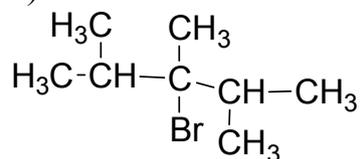
3)



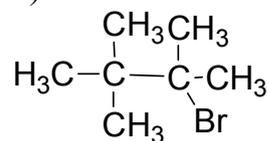
и)



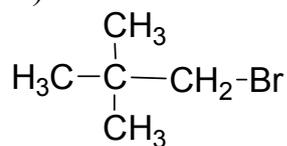
к)



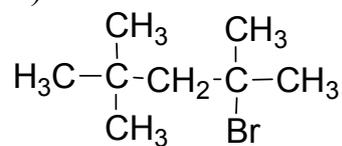
л)



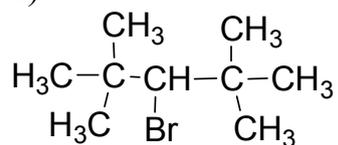
м)



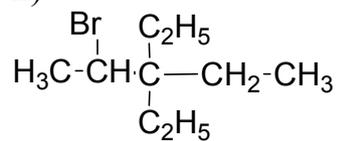
н)



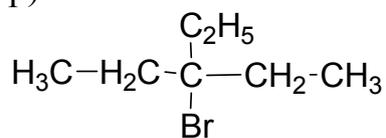
о)



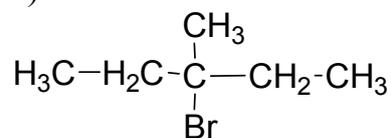
п)



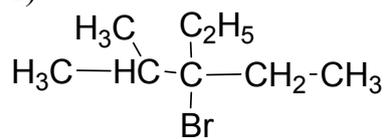
р)



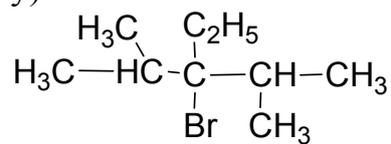
с)



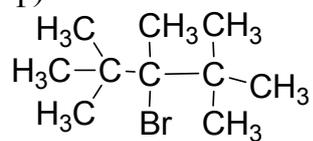
т)



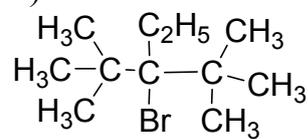
у)



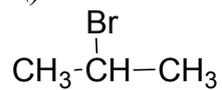
ф)



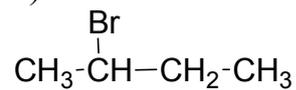
х)



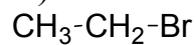
ц)



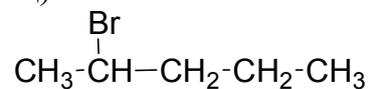
ч)

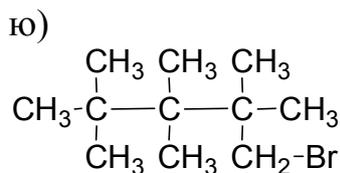
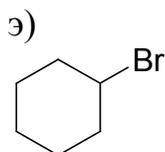


ш)



щ)

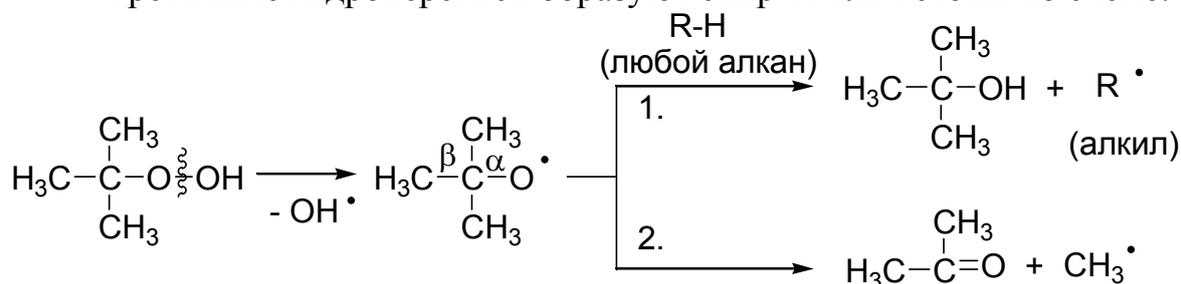




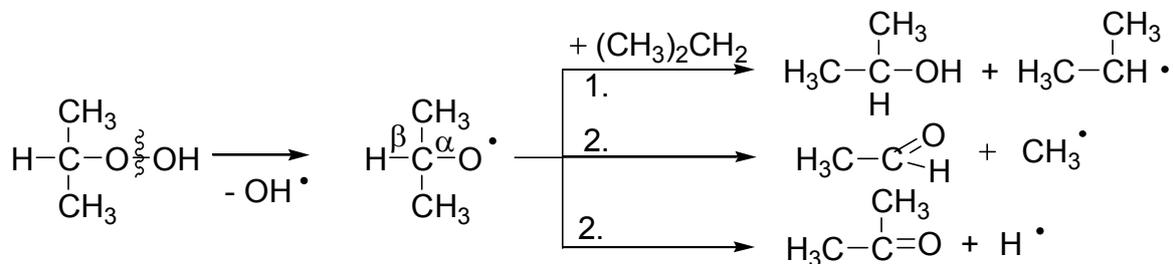
1.7.

Первая стадия распада гидроперекиси – диссоциация по связи O–O. Возникающие свободные кислородные радикалы либо отрывают водородные атомы от присутствующих в системе водородсодержащих частиц и дают спирты (направление 1), либо распадаются по β-связи (по отношению к свободной) и дают альдегиды или кетоны (направление 2).

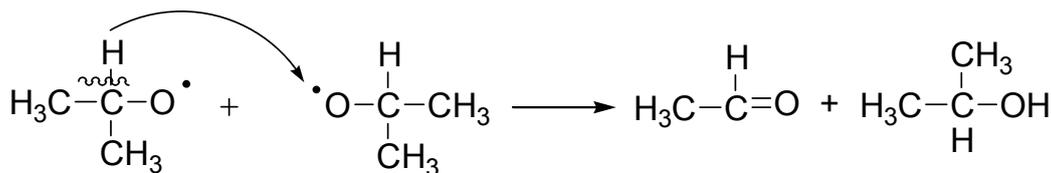
Третичные гидроперекиси образуют спирты или кетоны по схеме:



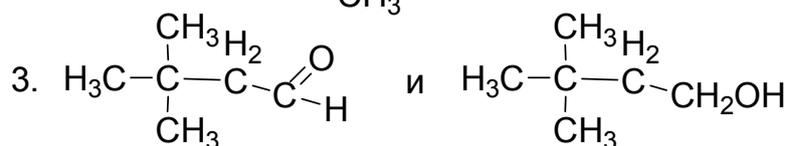
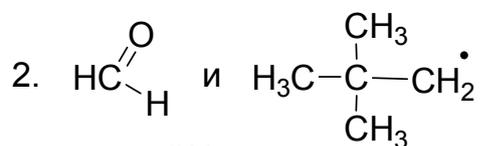
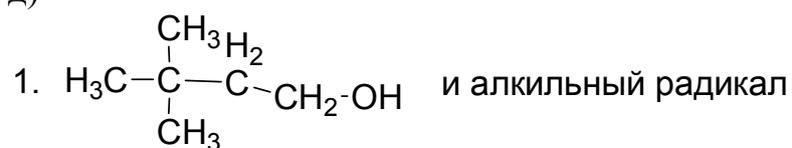
Гидроперекиси вторичных алкилов при низких температурах дают кетоны и спирты; при высоких – спирты и альдегиды:



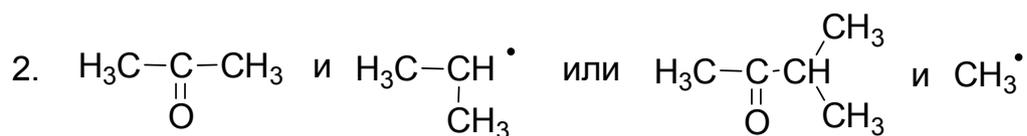
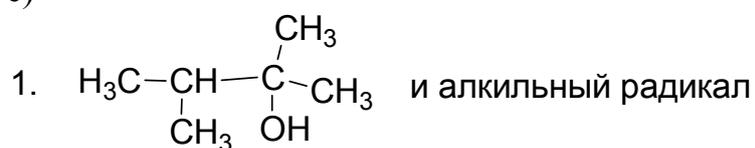
Так как время существования $\text{H}\cdot$ чрезвычайно мало, то наиболее вероятен процесс не распада с образованием $\text{H}\cdot$, а диспропорционирование радикалов (направление 3):



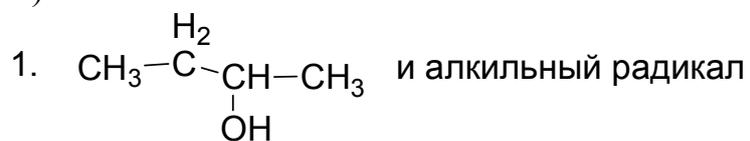
д)



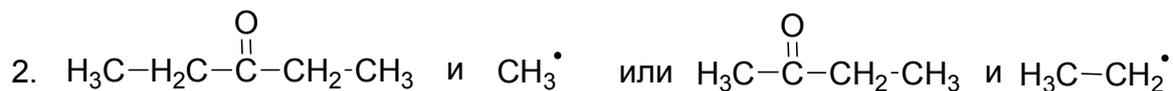
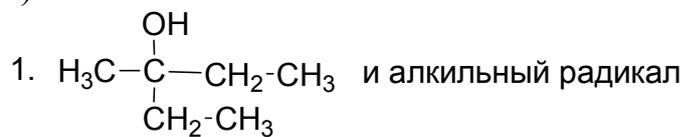
е)



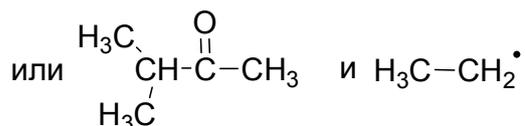
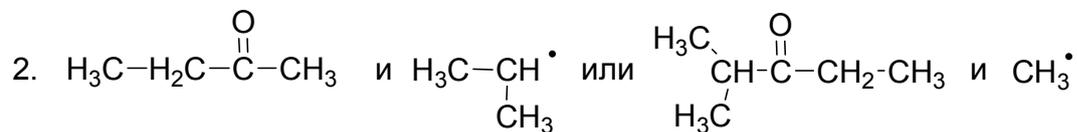
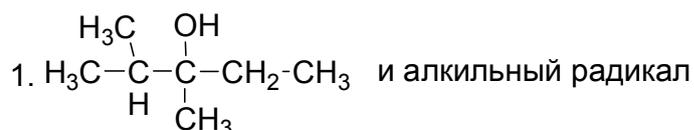
ж)



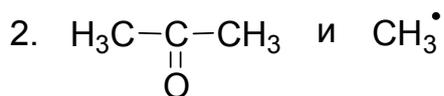
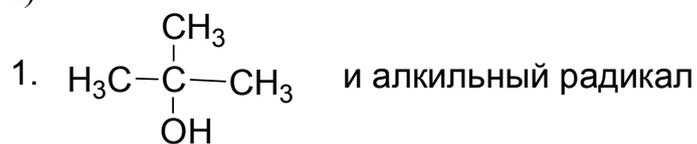
з)



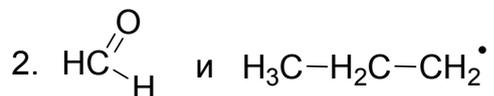
и)



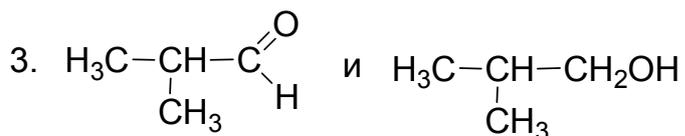
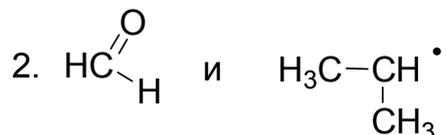
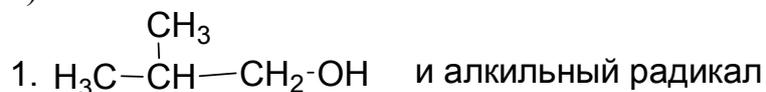
к)



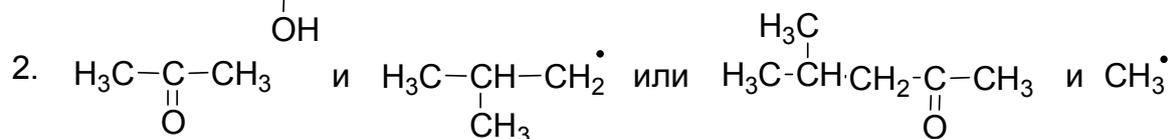
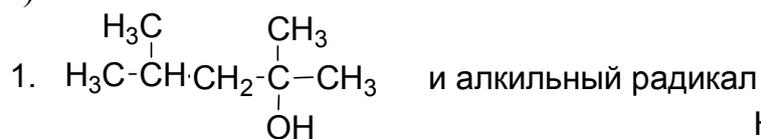
л)



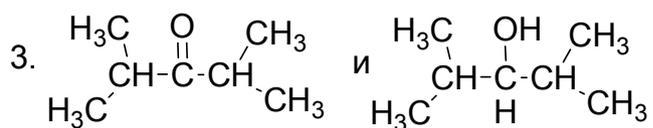
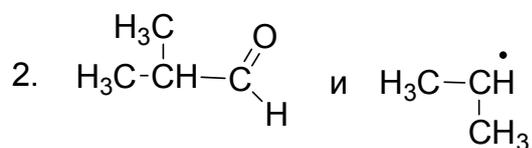
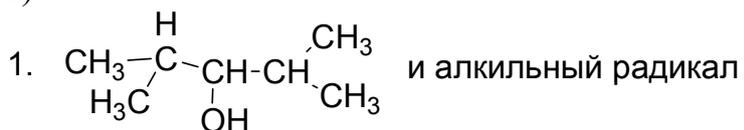
м)



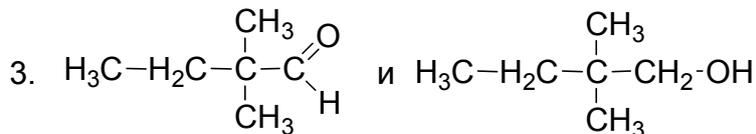
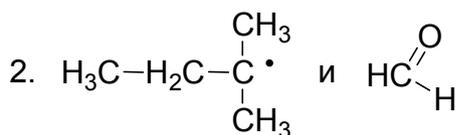
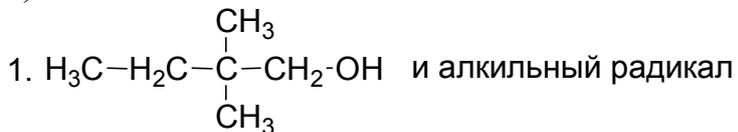
н)



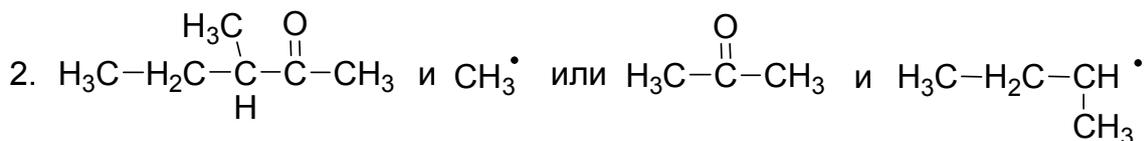
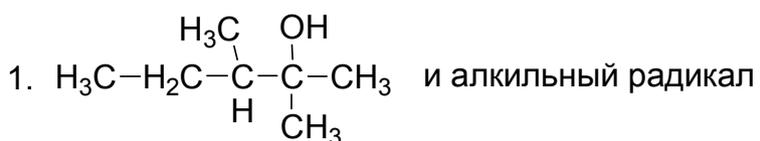
о)



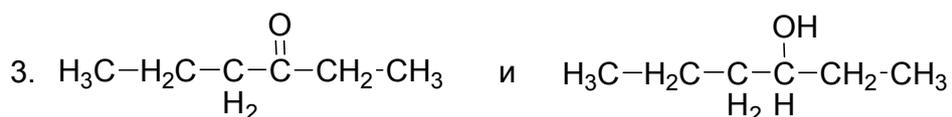
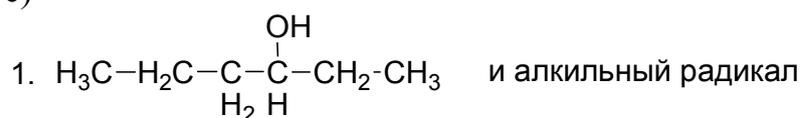
п)



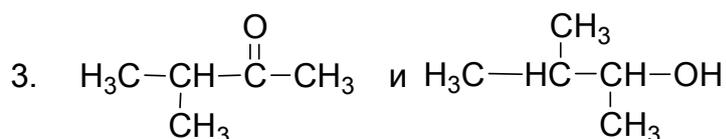
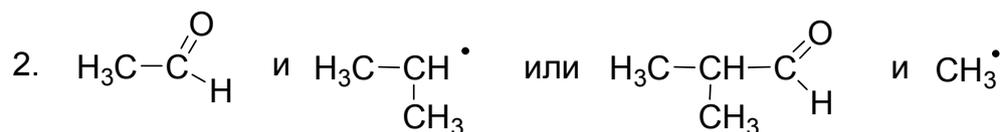
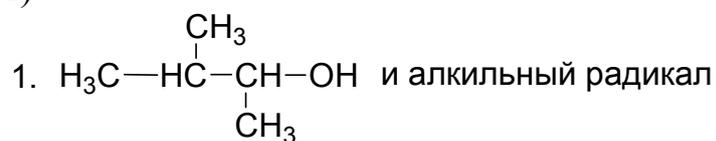
р)



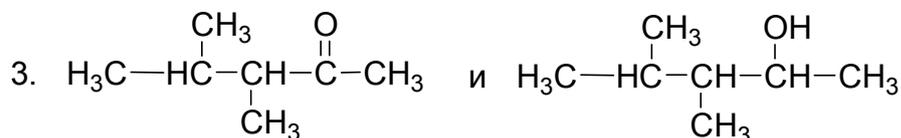
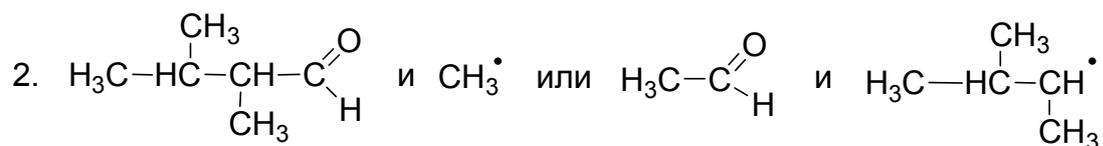
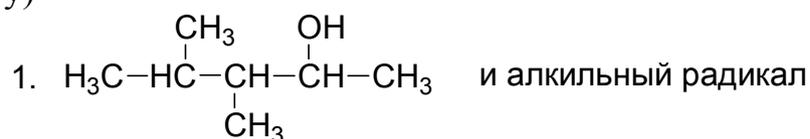
с)



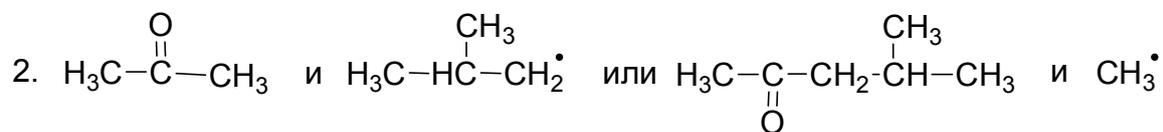
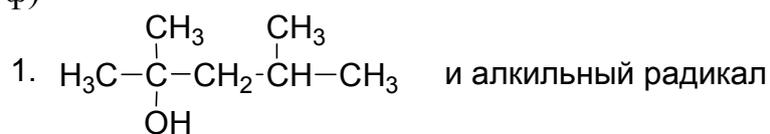
т)



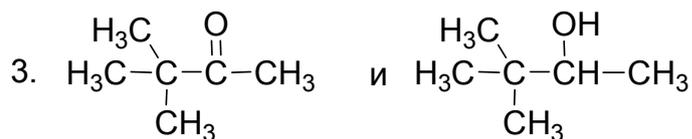
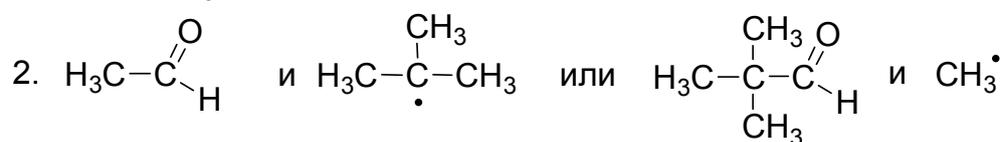
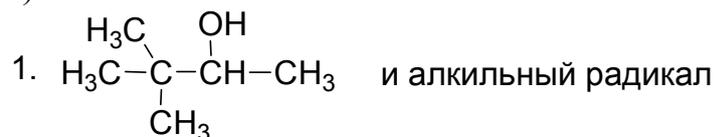
у)



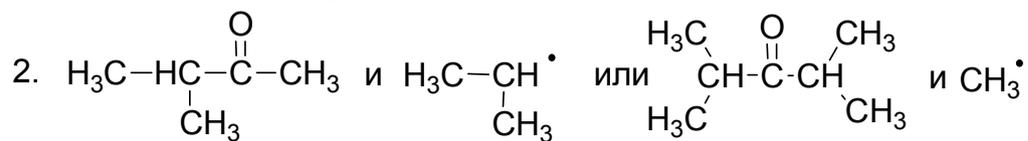
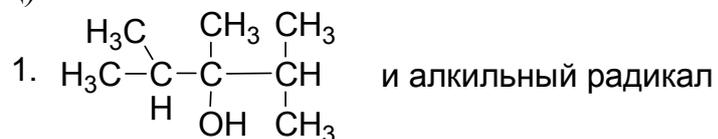
ф)



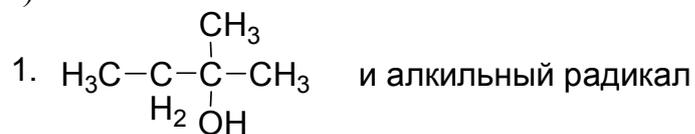
х)



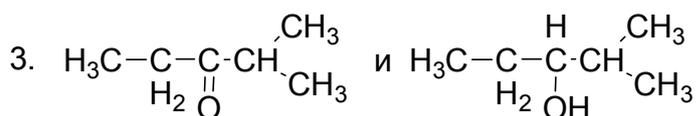
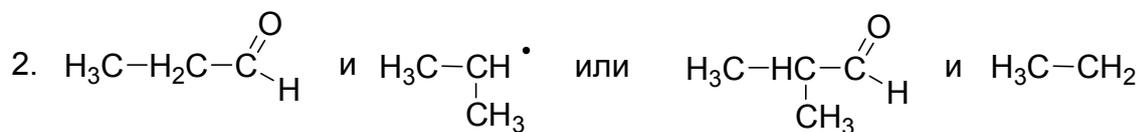
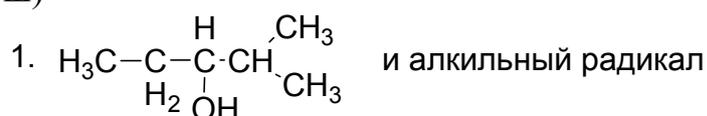
ц)



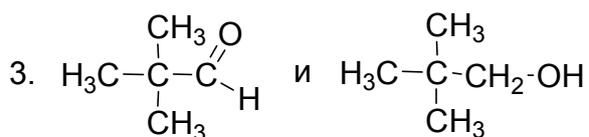
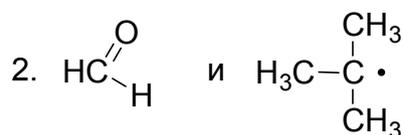
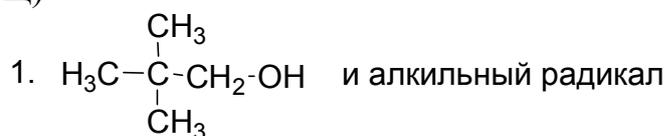
ч)



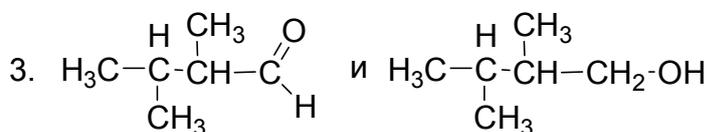
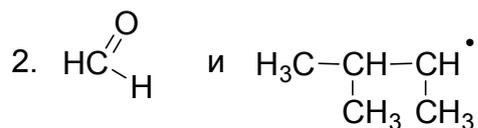
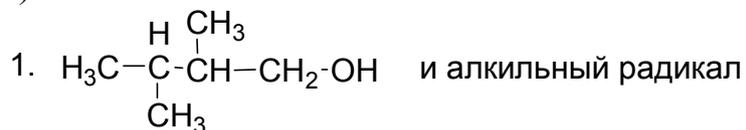
ш)



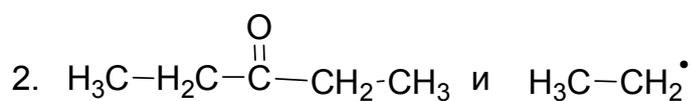
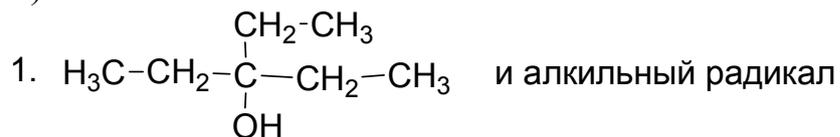
щ)



э)



ю)

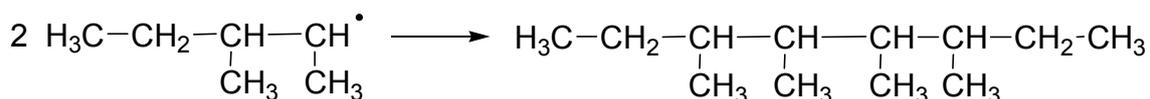


1.8.

Свободные радикалы способны к следующим основным химическим превращениям:

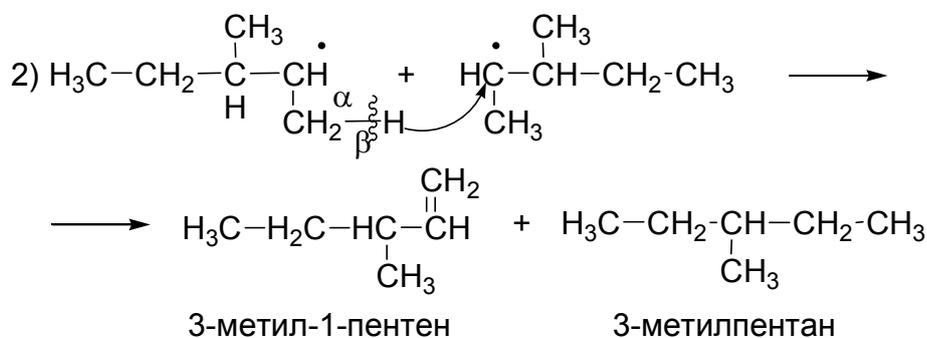
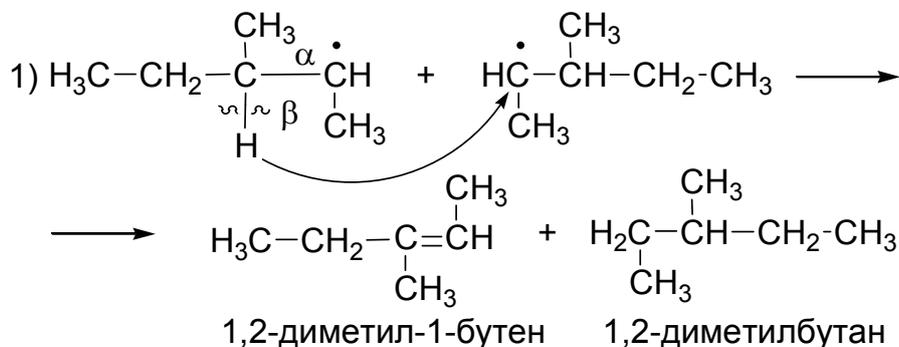
1) соединение

При соединении двух радикалов образуется алкан, содержащий суммарное число атомов углерода двух радикалов:



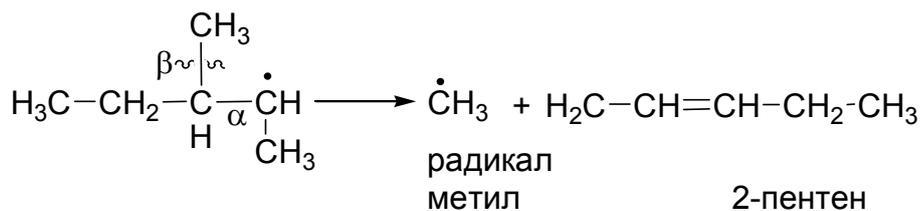
2) диспропорционирование

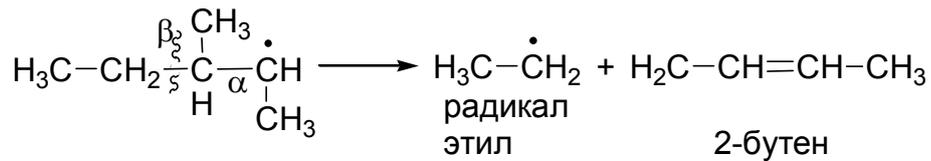
При диспропорционировании происходит отрыв одного из атомов водорода по β -связи и присоединение его к другому радикалу. При этом образуются алкан и алкен:



3) распад (разложение)

При разложении радикала по β -связи отрывается его часть, содержащая углеродные атомы. При этом образуется другой радикал и алкен:





- | | |
|--|--|
| <p>а)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) декан 2) 1-пентен и пентан 3) радикал пропил и этилен | <p>б)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) 4,5-диметилоктан 2) 2-пентен и пентан; 1-пентен и пентан 3) радикал этил и пропилен |
| <p>в)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) 2,5-диметилгексан 2) 2-метилпропен и 2-метилпропан 3) радикал метил и пропилен | <p>г)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) гексан 2) пропилен и пропан 3) радикал метил и этилен |
| <p>е)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) 3,8-диметилдекан 2) 3-метил-1-пентен и 3-метилпентан 3) радикал <i>втор</i>-бутил и этилен | <p>ж)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) 2,2,7,7-тетраметилоктан 2) 3,3-диметил-1-бутен и 3,3-диметилбутан 3) радикал <i>трет</i>-бутил и этилен |
| <p>з)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) 3,3,4,4-тетраметилгексан 2) 2-метил-1-бутен и 2-метилбутан; 2-метил-2-бутен и 2-метилбутан 3) радикал метил и 2-метилпропен | <p>и)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) 2,4,5,7-тетраметилоктан 2) 4-метил-2-пентен и 2-метилпентан; 4-метил-1-пентен и 2-метилпентан 3) радикал изопропил и пропилен |
| <p>к)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) 3,6-диметилоктан 2) 2-метил-1-бутен и 2-метилбутан 3) радикал метил и 1-бутен; радикал этил и пропилен | <p>л)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) 2,2,5,5-тетраметилгексан 2) диспропорционирования нет 3) радикал метил и 2-метилпропен |
| <p>м)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) 2,3,4,5-тетраметилгексан 2) 3-метил-1-бутен и 2-метилбутан; 2-метил-2-бутен и 2-метилбутан 3) радикал метил и 2-бутен | <p>н)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) 3,4-диэтилгексан 2) 2-пентен и пентан 3) радикал метил и 1-бутен |

- о)
 1) 2,3,5,6-тетраметилоктан
 2) 2,3-диметил-1-бутен и 2,3-диметилбутан
 3) радикал изопропил и пропилен
- р)
 1) 3,4-диметилгексан
 2) 2-бутен и бутан; 1-бутен и бутан
 3) радикал метил и пропилен
- т)
 1) 3,3,5,5-тетраметилоктан
 2) диспропорционирования нет
 3) радикал этил и 2-метилпропен; радикал метил и 2-метил-1-бутен
- ф)
 1) 2,3-диметилбутан
 2) пропилен и пропан
 3) разложения нет
- ц)
 1) 3,6-диметилоктан
 2) 2-метил-1-бутен и 2-метилбутан
 3) радикал этил и пропилен; радикал метил и 1-бутен
- ш)
 1) 3,4-диизопропил-2,5-диметилгексан
 2) 2,4-диметил-2-пентен и 2,4-диметилпентан
 3) радикал метил и 4-метил-2-пентен
- э)
 1) 2,9-диметилдекан
- п)
 1) 3,3,4,4-тетраэтилгексан
 2) 3-этил-2-пентен и 3-этилпентан
 3) радикал метил и 2-этил-1-бутен
- с)
 1) 2,3,3,4,4,5-гексаметилгексан
 2) 2,3-диметил-2-бутен 2,3-диметилбутан; 2,3-диметил-1-бутен 2,3-диметилбутан
 3) радикал метил и 2-метил-2-бутен
- у)
 1) 2,2,3,3-тетраметилбутан
 2) 2-метилпропен и 2-метилпропан
 3) разложения нет
- х)
 1) 2,7-диметилоктан
 2) 3-метил-1-бутен и 2-метилбутан
 3) радикал изопропил и этилен
- ч)
 1) 3,3,8,8-тетраметилдекан
 2) 3,3-диметил-1-пентен и 3,3-диметилпентан
 3) радикал *трет*-амил и этилен
- щ)
 1) 2,2,3,4,5,5-гексаметилгексан
 2) 3,3-диметил-1-бутен и 2,2-диметилбутан
 3) радикал метил и 2-метил-2-бутен
- ю)
 1) 2,4,7,9-тетраметилдекан

2) 4-метил-1-пентен и 2-метилпентан

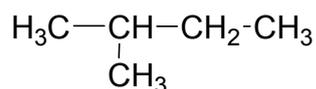
3) радикал изобутил и этилен

2) 2,4-диметил-1-пентен и 2,4-диметилпентан

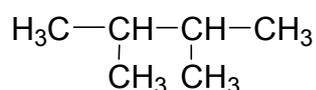
3) радикал изобутил и пропилен; радикал метил и 4-метил-1-бутен

1.9.

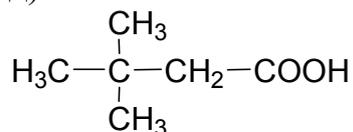
а) C₅H₁₀



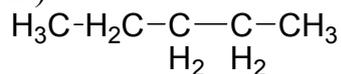
в) C₆H₁₄



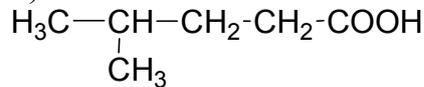
д)



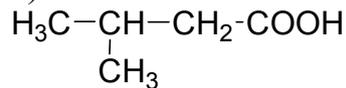
ж)



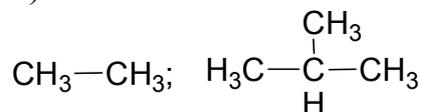
и)



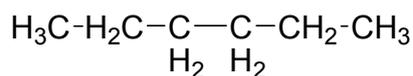
л)



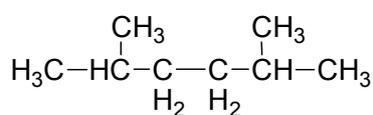
н)



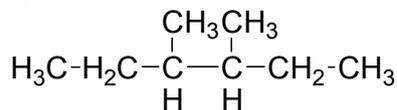
б) C₆H₁₄



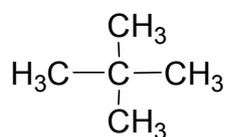
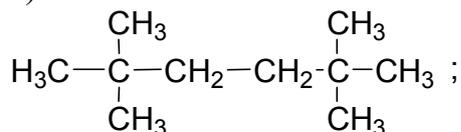
г) C₈H₁₈



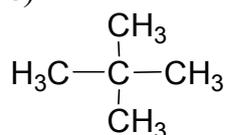
или



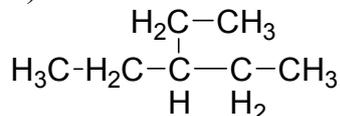
е)



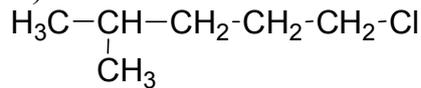
з)



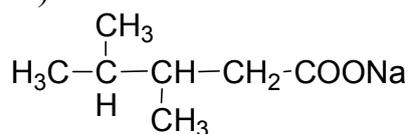
к)



м)

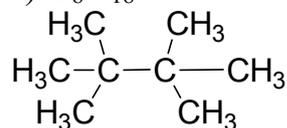


ш)

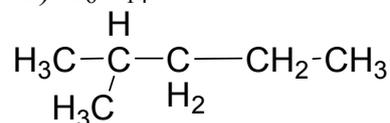


щ) 2-метилпентан + 2,3-диметил-
бутан + гексан

э) C₈H₁₈



ю) C₆H₁₄



1.10.

а) В молекуле изопентана 9 первичных, 2 вторичных и 1 третичный водород. Частное от деления процентного содержания галогенпроизводного в смеси на число соответствующих атомов водорода характеризует реакционную способность связи С–Н:

$$C_{\text{перв.}-\text{H}} \quad (30+15) : (6+3) = 5$$

$$C_{\text{втор.}-\text{H}} \quad 33 : 2 = 16,5$$

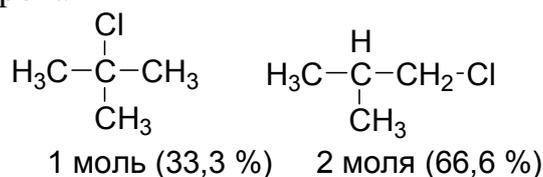
$$C_{\text{трет.}-\text{H}} \quad 22 : 1 = 22$$

Соотношение реакционной способности 5:16,5:22 или 1:3,3:4,4, т. е. легче всего замещение идет у третичного атома углерода.

б) В молекуле 2,2,4-триметилпентана содержится 15 первичных, 2 вторичных и 1 третичный атом водорода.

Образующиеся изомеры	Содержание, %
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl}-\text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\frac{9 \cdot 1}{(15 \cdot 1) + (2 \cdot 3,3) + (1 \cdot 4,4)} \cdot 100 = 34,6\%$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\frac{6 \cdot 1}{26} \cdot 100 = 23\%$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\frac{2 \cdot 3,3}{26} \cdot 100 = 25,4\%$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\frac{1 \cdot 4,4}{26} \cdot 100 = 16,9\%$

в) Продукты хлорирования



Число атомов водорода у первичных углеродных атомов – 9, у третичного – 1. Реакционная способность первичного водорода $66,5:9=7,4$, третичного – $33,3:1=33,3$. Соотношение реакционной способности $7,4:33,3=1:4,5$, т. е. легче идет замещение у третичного углеродного атома.

г) Относительная скорость замещения у первичного атома углерода $65:9=7,2$, а у третичного – $7:1=7$. Соотношение реакционной способности – $7,2:7$.

д) Изобутан содержит 9 водородных атомов при первичном углероде и 1 – при третичном.

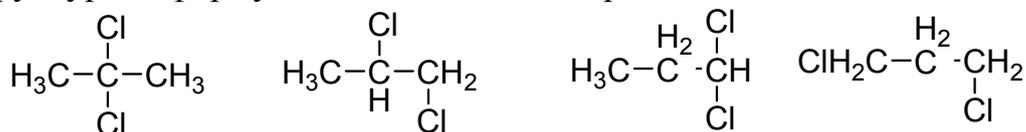
Образующиеся изомеры	Содержание, %
$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{Br} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	$ \frac{9 \cdot 1}{(9 \cdot 1) + (1 \cdot 1600)} \cdot 100 = 0,6\% $
$ \begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	$ \frac{1600 \cdot 1}{1609} \cdot 100 = 99,4\% $

е) Общая формула дихлоралкана – $\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{Cl}_2$. Число атомов углерода в формуле (x):

$$5,31 = \frac{2x \cdot 100}{12x + 2x + 71}; x = 3 \Rightarrow$$

молекулярная формула соединения – $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$.

Структурная формула возможных изомеров –



2,2-дихлорпропан 1,2-дихлорпропан 1,1-дихлорпропан 1,3-дихлорпропан

2. ЭТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Способы получения

2.1. 1) Получите этиленовые углеводороды дегидратацией следующих спиртов. Укажите условия и механизм протекания реакций. Алкены назовите.

- | | |
|---|---|
| а) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | б) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ |
| в) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ | г) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ |
| д) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ | е) $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ |
| ж) $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{COH}$ | з) $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ |
| и) $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | к) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}-(\text{CH}_3)_3$ |

2) Из соответствующих спиртов получите приведенные ниже алкены. Укажите условия и механизм протекания реакций.

- | | |
|--------------------------------------|--|
| л) триметилэтилен | ф) 1,2-диметил-1-этилэтилен |
| м) <i>симм</i> -метилизопропилэтилен | х) 1-метил-1,2-диэтилэтилен |
| н) <i>несимм</i> -диметилэтилен | ц) 1-метил-2- <i>трет</i> -бутилэтилен |
| о) циклогексен | ч) 2,3-диметилэтилциклогексен |
| п) 1-этилциклогексен | ш) 3-метил-2-гексен |
| р) изобутилен | щ) 3-изопропилциклогексен |
| с) 2,3-диметил-1-пентен | э) 2,4,4-триметил-2-гексен |
| т) 2,4,5-триметил-2-гексен | ю) 2-метил-2-пентен |
| у) изопропилэтилен | |

2.2. 1) Какие олефины образуются при действии спиртового раствора щелочи на следующие галогенпроизводные.

- | | |
|-----------------------------|-----------------------------|
| а) 2-бромпентан | б) 2-хлор-3-метилгексан |
| в) 2-иодбутан | г) 2-бромпентан |
| д) 2,3-диметил-2-бромбутан | е) 2-иодгептан |
| ж) 2-хлор-2-метилбутан | з) 2-хлор-3-изопропилгептан |
| и) 2,4-диметил-3-бромпентан | к) 2-метил-3-бромгексан |

2) Из соответствующих моногалогенпроизводных получите следующие олефины. Укажите условия протекания реакций.

- | | |
|---------------------------------|-------------------------------------|
| л) 2-гексен | ф) 2,3-диметил-2-гексен |
| м) 3-метил-2-гептен | х) <i>симм</i> -дициклопропилэтилен |
| н) 3,4-диметил-2-гексен | ц) 2-метилциклопентен |
| о) 3-метил-2-пентен | ч) <i>симм</i> -дициклогексилэтилен |
| п) 2,5-диметил-3-гептен | ш) 2-метил-5-изопропил-3-гептен |
| р) 2,2,4-триметил-3-гексен | щ) <i>несимм</i> -метилэтилэтилен |
| с) <i>симм</i> -диметил-этилен | э) 2,3-диметил-2-бутен |
| т) 2-метил-4-изопропил-3-гептен | ю) 2-метил-2-пентен |
| у) 2-метил-2-бутен | |

Химические свойства

2.3. Для перечисленных алкенов составьте уравнения реакций взаимодействия с бромом, отразив механизм радикального и электрофильного присоединения галогена. Исходный алкен и полученное соединение назовите по номенклатуре ИЮПАК.

- | | |
|----------------------------|-----------------------------------|
| а) пропилен | б) этилвинилметан |
| в) метилвинилметан | г) винил- <i>трет</i> -бутилметан |
| д) бутилен | е) циклогексен |
| ж) пропенилметан | з) винилпропилметан |
| и) диметилвинилметан | к) метилэтилвинилметан |
| л) диэтилвинилметан | м) метилаллилметан |
| н) этилаллилметан | о) метилпропилаллилметан |
| п) винилизопропилметан | р) винилизобутилметан |
| с) изопропилаллилметан | т) 1-метилциклогексен |
| у) изобутилен | ф) изобутилаллилметан |
| х) диметилаллилметан | ц) метилбутилвинилметан |
| ч) метилэтилаллилметан | ш) метилциклопропилвинилметан |
| щ) этилизопропилвинилметан | э) метилаллилметан |
| ю) метилбутилвинилметан | |

2.4. Какие соединения получатся при взаимодействии ниженазванных алкенов с бромистым водородом в отсутствие и в присутствии перекиси водорода. Составьте уравнения реакций, отразив их механизм. Полученные вещества назовите по ИЮПАК номенклатуре.

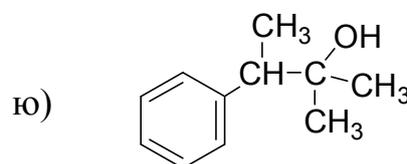
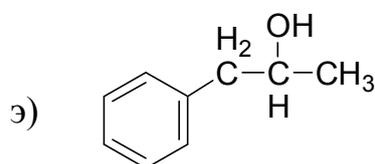
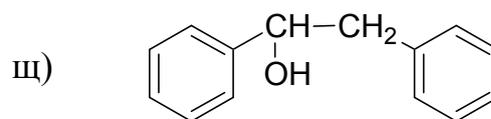
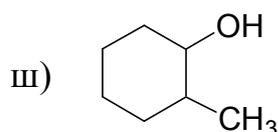
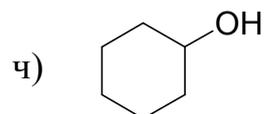
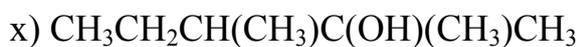
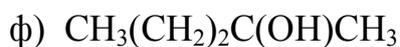
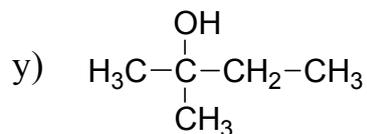
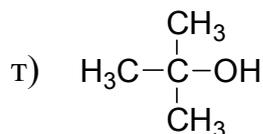
- | | |
|-----------------------------|---------------------------------|
| а) 3-метил-1-бутен | б) 2-метил-1-бутен |
| в) 2-метил-1-пентен | г) 3-метил-1-пентен |
| д) пропен | е) 1-бутен |
| ж) 2-метил-2-пентен | з) триметилэтилен |
| и) 2-метил-2-гексен | к) <i>несимм</i> -диметилэтилен |
| л) 2,3-диметил-1-бутен | м) 1-пентен |
| н) 2,4-диметил-1-пентен | о) 3-метил-2-гексен |
| п) 1-метилциклогексен | р) изопропилэтилен |
| с) этилэтилен | т) изобутилэтилен |
| у) 1-гексен | ф) <i>несимм</i> -диэтилэтилен |
| х) пропилэтилен | ц) 1,2-диметил-1-этилэтилен |
| ч) 1-метил-1,2-диэтилэтилен | ш) изобутилен |
| щ) метилэтилен | э) <i>симм</i> -метилэтилэтилен |
| ю) <i>втор</i> -бутилэтилен | |

2.5. 1) Составьте уравнения реакций присоединения воды к алкенам. Укажите условия и механизм протекания реакций. Исходные и полученные вещества назовите по ИЮПАК номенклатуре.

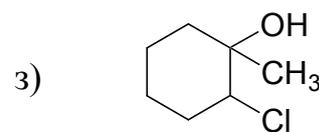
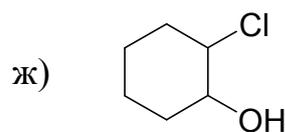
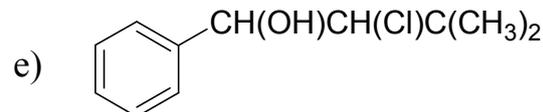
- | | |
|----------------------------------|--|
| а) <i>трет</i> -бутилэтилен | б) пропилэтилен |
| в) <i>нео</i> -пентилэтилен | г) метилэтилен |
| д) изоамилэтилен | е) этилэтилен |
| ж) 1,1-диметил-2-этилэтилен | з) 1,1-диметил-2-пропилэтилен |
| и) 1,2-диметил-1-этилэтилен | к) 1,2-диметил-1- <i>трет</i> -бутилэтилен |
| л) 1,2-диметил-1-изопропилэтилен | м) бутилэтилен |
| н) изопропилэтилен | о) изобутилэтилен |
| п) <i>втор</i> -изоамилэтилен | р) <i>несимм</i> -метилизопропилэтилен |
| с) триметилэтилен | |

2) Гидратацией каких алкенов можно получить следующие спирты. Напишите уравнения реакций, отразив условия и механизм их

протекания. Исходные и полученные вещества назовите по ИЮПАК номенклатуре:



2.6. 1) Приведите схемы и механизмы реакций получения следующих соединений из соответствующих алкенов. Исходные и полученные соединения назовите.



2) Составьте схемы реакций и отразите механизм присоединения хлорноватистой кислоты к:

и) пропилену

к) бутилену

л) изобутилену

м) изопропилэтилену

н) триметилэтилену

о) 1-пентену

п) изобутилэтилену

р) 2-метил-2-бутену

с) 1-гексену

г) 2-метил-1-бутену

3) Составьте схемы реакций и отразите механизм присоединения серной кислоты к:

у) этилену

ф) пропилэтилену

х) 2-метил-2-бутену

ц) 2-метил-1-бутену

ч) пропилену

ш) 1-бутену

щ) диметилэтилену

э) 2-бутену

ю) амилену

2.7. Для следующих алкенов напишите реакции окисления: а) разбавленным водным раствором KMnO_4 (реакция Вагнера); б) концентрированным водным раствором KMnO_4 .

а) 2-метил-1-пентен

б) 3-метил-1-пентен

в) 3-метил-1-бутен

г) 1-бутен

д) 2-метил-1-бутен

е) 3-октен

ж) триметил-этилен

з) 3,4-диметил-2-гексен

и) 2-пентен

к) 2-метил-2-пентен

л) циклопентен

м) 2-метил-3-этил-1-гексен

н) *несимм*-метилэтилэтилен

о) *симм*-метилэтилэтилен

п) 2,4-диметил-2-пентен

р) 3-метил-1-гексен

с) 2-метил-1-гексен

т) 2,4-диметил-1-пентен

у) *симм*-метилизопропилэтилен

ф) 2,4-диметил-2-гексен

х) *симм*-метилизобутилэтилен

ц) 3,5-диметил-2-гептен

ч) 3-этилциклогексен

ш) 2-метил-4-этил-2-гептен

щ) циклогексен

э) 2-метил-1-пентен

ю) 2-метил-2-пентен

2.8. 1) Напишите уравнения реакций озонолиза:

а) 3,6-диметил-3-гептен

б) 2,3-диметил-3-гексен

в) 4,4-дибром-5-метил-2-гексен

г) 2-метил-2-бутен

д) 1,4-дибром-2-бутен

е) циклогексен

ж) 2,3-диметил-2-пентен

з) 2-метил-3-изопропил-2-гептен

- | | |
|------------------------------------|---------------------------------------|
| и) бутилен | к) <i>втор</i> -изоамилэтилен |
| л) 2-пентен | м) <i>несимм</i> -этилизопропилэтилен |
| н) <i>симм</i> -этилизобутилэтилен | о) 2-метил-1-бутен |

2) Назовите и напишите структурные формулы этиленового углеводорода, озонид которого при расщеплении водой образует:

- п) формальдегид CH_2O и метилуксусный альдегид $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$;
 р) ацетон CH_3COCH_3 и пропионовый альдегид $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$;
 с) метилизопропилкетон $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$ и формальдегид CH_2O ;
 т) уксусный альдегид CH_3CHO и формальдегид CH_2O ;
 у) ацетон и уксусный альдегид CH_3CHO ;
 ф) бромацетон $\text{BrCH}_2\text{COCH}_3$;
 х) метилэтилкетон $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ и хлоруксусный альдегид ClCH_2CHO ;
 ц) метилэтилкетон $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ и формальдегид CH_2O ;
 ч) 1,6-гександиаль $\text{OHCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$;
 ш) диметилуксусный альдегид $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ и метилпропилкетон $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$;
 щ) метилпропилкетон и ацетон;
 э) уксусный альдегид CH_3CHO и масляный альдегид $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$;
 ю) метилпропилкетон $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$.

Определение структурной формулы

2.9.

а) Напишите структурную формулу углеводорода состава C_6H_{12} , если известно, что он обесцвечивает бромную воду, при гидратации образует третичный спирт $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$, а при окислении хромовой смесью – ацетон и пропионовую кислоту. Напишите уравнения этих реакций.

б) При дегидратации двух изомерных спиртов (I) и (II) молекулярной формулы $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$ образуется один и тот же этиленовый углеводород. При энергичном окислении последнего получается смесь ацетона и валериановой кислоты $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Каковы структурные формулы (I) и (II)? Напишите уравнения всех реакций. Все соединения назовите.

- в) При окислении в жестких условиях углеводорода C_7H_{14} образовались уксусная CH_3COOH и изовалериановая $(CH_3)_2CHCH_2COOH$ кислоты. Какова структурная формула исходного алкена? Назовите его.
- г) Углеводород состава C_8H_{16} обесцвечивает бромную воду, растворяется в концентрированной серной кислоте, при гидрировании превращается в октан, при окислении концентрированным раствором $KMnO_4$ образует смесь CO_2 и $CH_3(CH_2)_5COOH$. Напишите структурную формулу и название углеводорода. Напишите уравнения всех реакций.
- д) Озонолиз олефинового углеводорода (I) приводит к смеси метилизопропилкетона и соединения (II). Соединение (II) окисляют, обрабатывают $NaOH$ и подвергают электролизу. При этом наблюдается выделение бутана. Идентифицируйте и назовите соединения (I) и (II). Напишите уравнения всех реакций.
- е) Углеводород состава C_6H_{12} обесцвечивает раствор брома, растворяется в концентрированной серной кислоте, при гидрировании превращается в *n*-гексан, при энергичном окислении хромовой смесью образует смесь двух различных кислот неразветвленного строения. Определите структурную формулу углеводорода и напишите уравнения всех превращений.
- ж) Спирт молекулярной формулы $C_6H_{14}O$ дегидратацией превратили в алкен C_6H_{12} , а при окислении последнего хромовой смесью получили ацетон $(CH_3)_2CO$. Какое строение имели алкен и исходный спирт?
- з) При электролизе водного раствора соли кислоты $RCOOH$ было получено соединение C_6H_{14} , которое образуется также при каталитическом гидрировании 2,3-диметил-2-бутена. Установите строение кислоты и напишите схемы реакций.
- и) Два изомерных соединения состава C_8H_{16} с концентрированной бромистоводородной кислотой образуют одно и то же соединение, которое идентично главному продукту фотохимического бромирования 2,2,4-триметилпентана. Каково строение изомеров C_8H_{16} ?
- к) Соединение C_5H_{10} при каталитическом гидрировании образует 2-метилбутан. Если же на исходное соединение подействовать HBr в присутствии перекиси, а затем полученный продукт нагреть с металлическим натрием, то образуется 2,7-диметилоктан. Установите строение соединения C_5H_{10} .
- л) Напишите структурную формулу алкена, при озонолизе которого получается смесь ацетона и уксусного альдегида.

м) Соединение $C_6H_{13}Br$ при нагревании со спиртовым раствором щелочи образует вещество, которое в условиях жесткого окисления превращается в ацетон и пропионовую кислоту. Какое строение имеет исходное бромпроизводное?

н) Углеводород состава C_6H_{12} обесцвечивает бромную воду и разбавленный раствор перманганата калия, при взаимодействии с водой образует вторичный спирт, а при окислении хромовой смесью дает только одну кислоту. Установите структуру углеводорода и напишите уравнения всех реакций. Все соединения назовите.

о) Углеводород состава C_6H_{12} при энергичном окислении образует кетон, при гидратации дает третичный спирт. Гидрирование исходного алкена приводит к алкану, который может быть получен по реакции Вюрца–Шорыгина из вторичного галогенида в качестве единственного продукта реакции. Каково строение алкена? Напишите схемы всех превращений.

п) А. Н. Вишнеградский получил триметилэтилен из изопропилэтилена путем последовательного присоединения и отщепления молекулы иодистого водорода. Напишите схему этих превращений и назовите все вещества. При помощи каких реакций можно различить исходный и конечный продукты?

р) Напишите структурные формулы двух изомерных алкенов состава C_8H_{16} , обладающих следующими свойствами: 1) при действии бромистого водорода дают третичное галогенпроизводное; 2) при гидрировании образуют углеводород, который может быть получен в качестве единственного продукта по реакции Вюрца из первичного галогеналкила. Напишите схемы всех превращений и назовите исходные и конечные продукты.

с) Вещество состава $C_6H_{13}I$ было обработано спиртовым раствором едкого кали. Полученный продукт подвергнут озонолузу, в результате чего образовалась смесь уксусного (CH_3CHO) и изомасляного $(CH_3)_2CHCHO$ альдегидов. Какова структура исходного иодистого алкила? Напишите схемы превращений и назовите соединения.

т) Установите строение мономера, если известно, что его димер в результате озонолузы образует смесь ацетона и триметилуксусного альдегида $(CH_3)_3C-CHO$.

у) При окислении в жестких условиях углеводорода C_7H_{14} образовались уксусная CH_3COOH и изовалериановая $(CH_3)_2CHCH_2COOH$ кислоты. Какова формула и название исходного алкена?

ф) Установите формулу алкена, зная, что при его окислении в жестких условиях образовались пропионовая кислота $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, диоксид углерода и вода

х) Вещество имеет эмпирическую формулу CH_2 и молекулярную массу 84. Если это вещество подвергнуть жесткому окислению, то получается единственный продукт – кетон. Каково строение вещества?

ц) Озонолиз алкена приводит к образованию ацетальдегида и 2-бутанона. Определите структурную формулу алкена.

ч) Олефиновый углеводород состава C_8H_{16} присоединяет воду, образуя третичный спирт, а при жестком окислении дает смесь метилэтилкетона и изомаляной кислот. Установите строение алкена и напишите все реакции.

ш) Соединение состава C_5H_{10} при окислении водным раствором KMnO_4 на холоду образует 2,3-пентандиол, а при окислении хромовой смесью – смесь двух кислот нормального строения. Установите строение исходного вещества и напишите все реакции.

щ) Напишите структурную формулу этиленовго углеводорода, озонид которого при расщеплении водой образует формальдегид и 2-метилбутиральдегид.

э) Алкен состава C_6H_{12} присоединяет бромистоводородную кислоту в присутствии перекиси бензоила, образуя 2-бром-3-метилпентан. Установите строение алкена.

ю) Присоединение HCl к алкену общей формулы $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_3$ приводит к образованию 1-хлор-2-трифторметилэтана. Установите структурную формулу алкена.

Задачи повышенной сложности

2.10.

а) Осуществите следующие превращения:

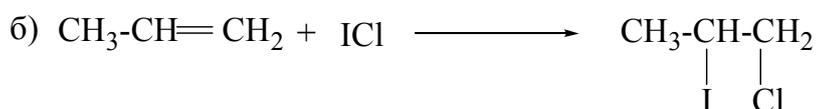
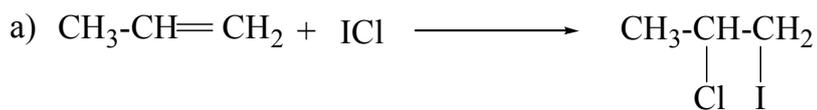
а) стирол \longrightarrow фенилацетилен;

б) этилен \longrightarrow *симм.* триэтилбензол (через стадию образования алкина);

в) пропилен \longrightarrow

ацетон
глицерин

б) Укажите, какое из следующих химических уравнений отражает реальное протекание химического процесса:



в) Почему при взаимодействии стирьбена (1,2-дифенилэтилена) с бромом в среде метилового спирта наряду с соответствующим дибромпроизводным образуется 2-бром-1-метокси-1,2-дифенилэтан? Как можно объяснить, что при протекании реакции в среде метилового спирта, содержащего бромид натрия, выход 2-бром-1-метокси-1,2-дифенилэтана ниже, чем при использовании в качестве растворителя чистого спирта?

г) Укажите, какие органические вещества могут образоваться в реакции хлора с этиленом, если реакция протекает: а) в водной среде; б) в концентрированном водном растворе нитрата натрия. Обоснуйте свой ответ.

д) Исходя из изобутилена, синтезируйте 2,5-диметилгексан и 2,2,4-триметилпентан (изооктан). При получении изооктана укажите условия и отразите механизм реакции.

е) Предложите схемы получения акриловой кислоты: а) из этилена; б) из пропилена.

ж) При растворении изобутилена в 60 %-ной серной кислоте наблюдается только димеризация. Продукт состоит из смеси алкенов, имеющих название диизобутилен. Эта смесь содержит существенные количества двух алкенов общей формулы C_8H_{16} . Предложите структуры для этих двух алкенов и схемы их образования.

з) Вещество А при озонировании дает два соединения Б и В. Соединение Б при дальнейшем окислении превращается в уксусную кислоту. В тех же условиях из соединения В получается уксусная кислота и кислота с молекулярной массой 102. Зная, что В – кетон, не содержащий фрагмент CH_3CO , определите формулы А, Б, В.

и) Два изомера, имеющие брутто-формулу $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$, присоединяют по 1 молю брома, при окислении и тот и другой образуют только бензойную кислоту. Температура плавления одного изомера – 124°C , другой – в обычных условиях жидкость (Т. пл. 6°C). ИК-спектр первого соединения содержит интенсивную полосу поглощения в области 980 см^{-1} , ИК-спектр второго изомера содержит полосу в области 730 см^{-1} . Идентифицируйте эти соединения.

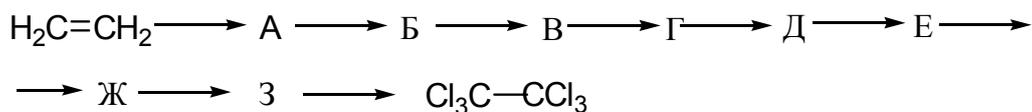
к) Смесь нескольких изомерных алкенов подвергли озонированию. После гидролиза озонидов получили ацетон и следующие альдегиды: муравьиный, уксусный, пропионовый и масляный. Плотность паров исходной смеси по водороду равна 35. Из каких соединений состояла исследуемая смесь? Приведите структурные формулы и названия алкенов.

л) Соединение А подвергли реакции дегидратации и полученное вещество Б ввели в реакцию с HBr в присутствии перекиси водорода, в результате чего было получено соединение В. Из последнего путем гидролиза получили вещество Г. Соединение Д, образовавшееся при окислении Г, реагирует с исходным веществом А, образуя сложный эфир. Относительная плотность паров этого эфира по водороду равна 58. Напишите уравнения всех превращений, перечисленных в задаче, назовите образующиеся соединения.

м) Два жидких углеводорода А и Б имеют одинаковое число атомов в молекуле. Соединение А можно получить из Б. Вещество А не обесцвечивает раствор перманганата калия, медленно реагирует с бромом. Вещество Б обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия. При окислении в жестких условиях оба соединения образуют адипиновую кислоту, хотя следует заметить, что вещество А более устойчиво к окислению. Каковы структуры веществ А и Б? Приведите уравнения упомянутых в задаче реакций. Назовите все продукты.

н) Почему присоединение HCl к $\text{F}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ происходит формально против правила Марковникова?

о) Дана схема последовательных реакций:



Известно, что реакции включают присоединение хлора и отщепление хлороводорода. Укажите условия протекания реакций и установите строение веществ А – З.

п) Напишите схемы химических реакций, позволяющих получить из этилена: а) тетраметилендиамин; б) янтарную кислоту; в) этиленгликоль (2 способа).

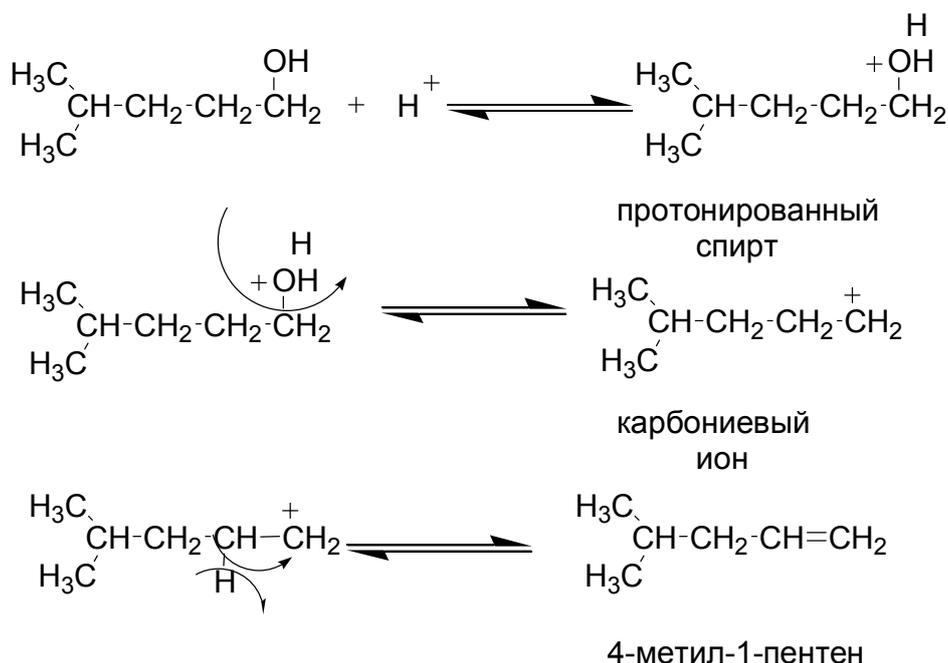
р) Напишите схемы получения: а) изопропилового спирта из 1-хлорпропана; б) пропилового спирта из 2-хлорпропана; в) пропионовой кислоты из этилена.

с) Три ненасыщенных углеводорода имеют одинаковый процентный состав: 85,7 % С и 14,3 % Н. Установите формулы этих углеводородов, если плотность их паров по отношению к воздуху соответственно равна 0,97; 1,45 и 1,93. Напишите уравнения химических реакций, приводящих к получению этих углеводородов. Приведите структурные формулы изомеров этих углеводородов.

ОТВЕТЫ

2.1. 1)

а)



Отщепление происходит по правилу Зайцева

б) 4-метил-2-пентен

ж) 4-пропил-3-гептен

в) 2-метил-2-пентен

з) 2-метил-1-бутен

г) 3-метил-3-гексен

и) 2-метил-2-гексен

д) 2-метил-2-бутен

к) 5,5-диметил-2-пентен

е) 2-метил-2-бутен

2) Чтобы определить, какой был взят спирт, нужно присоединить к соответствующему алкену воду по правилу Марковникова:

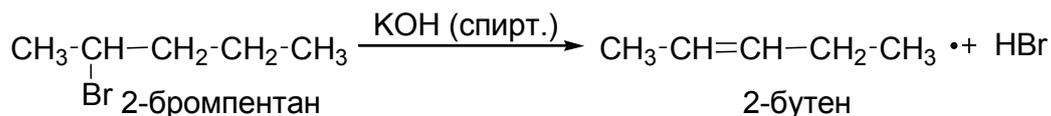
л) 2-бутанол

ф) 3-метил-3-пентанол

- | | |
|------------------------------|---|
| м) 4-метил-3-бутанол | х) 3-метил-3-гексанол |
| н) 2-метил-2-пропанол | ц) 4,4-диметил-2-пентанол или
2,2-диметил-3-пентанол |
| о) циклогексанол | ч) 1,2-диметил-циклогексанол |
| п) 2-этилциклогексанол | ш) 2-метил-3-гексанол или
2-метил-4-гексанол |
| р) 2-метил-2-пропанол | щ) 2-изопропилциклогексанол или
3-изопропилциклогексанол |
| с) 2,3-диметил-2-пентанол | э) 2,4,4-триметил-2-гексанол |
| т) 2,4,5-триметил-3-гексанол | ю) 2-метил-2-пентанол |
| у) 3-метил-2-бутанол | |

2.2. 1)

а) Отщепление галогеноводорода происходит по правилу Зайцева:



- | | |
|---------------------|-------------------------|
| б) 3-метил-2-гексен | ж) 3-метил-2-бутен |
| в) 2-бутен | з) 3-изопропил-2-гептен |
| г) 2-пентен | и) 2-метил-2-пентен |
| д) 2-бутен | к) 2-метил-2-гексен |
| е) 2-гептен | |

2) Присоединение галогеноводорода происходит по правилу Марковникова:

- | | |
|--------------------------------|--|
| л) 2-бромгексан | ф) 2,3-диметил-2-хлоргексан |
| м) 3-метил-3-хлоргептан | х) 1,2-дициклопропил-1-хлорэтан |
| н) 3,4-диметил-3-хлоргексан | ц) 1-метил-1-хлорциклопентан |
| о) 3-метил-3-хлорпентан | ч) 1,2-дициклогексил-1-хлорэтан |
| п) 2,5-диметил-3-хлоргептан | ш) 2-метил-5-изопропил-3-хлор-
гептан |
| р) 2,2,4-триметил-4-хлоргексан | щ) 2-метил-2-хлорбутан |
| с) 2-бромбутан | э) 2,3-диметил-2-хлорбутан |

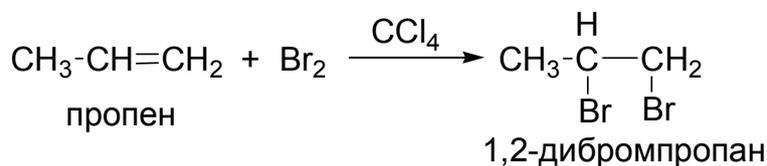
г) 2-метил-4-изопропил-4-хлорпентан

ю) 2-метил-2-хлорпентан

у) 2-метил-2-хлорбутан

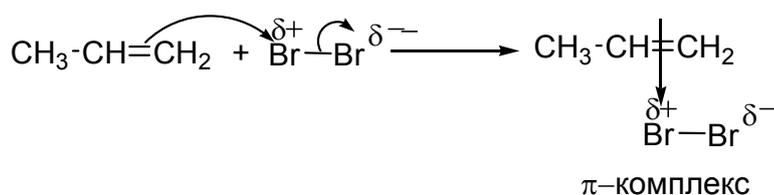
2.3.

а)

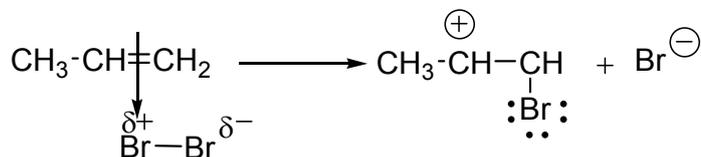


Механизм A_{E} :

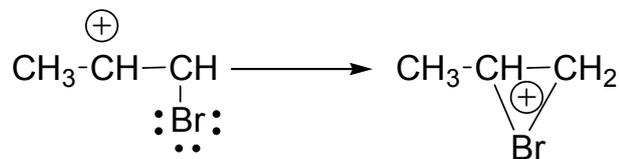
1) Поляризация молекулы Br_2 двойной связью. Атом галогена, получающий частичный положительный заряд, реагирует с π -системой, образуя неустойчивый π -комплекс:



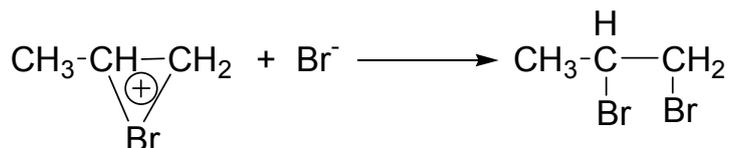
2) π -комплекс разрушается и образуется σ -комплекс (карбокатион):



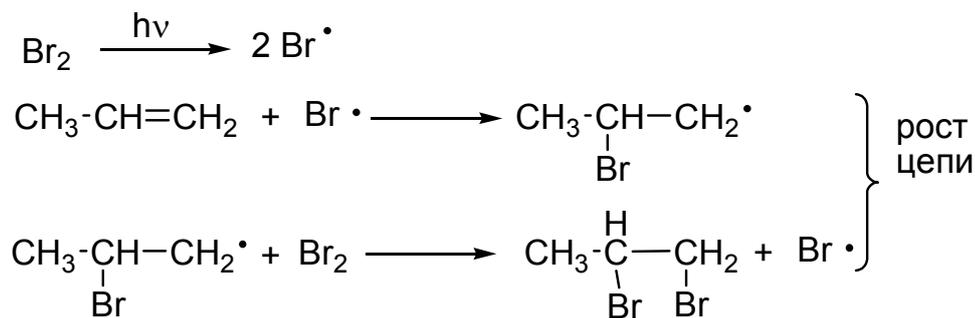
3) свободная p -орбиталь sp^2 -гибридизованного атома углерода перекрывается с неподеленной парой электронов атома брома, образуя циклический ион бромония:



4) нуклеофил Br^- атакует циклический ион бромония:



Механизм Ad_R:

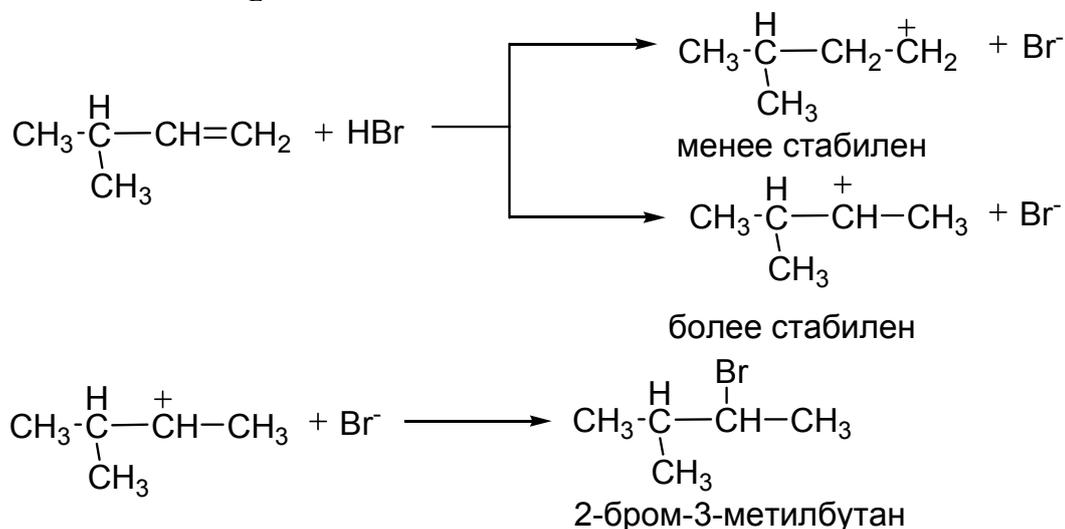


- | | |
|--|--|
| б) 1-пентен, 1,2-дибромпентан | п) 4-метил-1-пентен,
1,2-дибром-4-метилпентан |
| в) 1-бутен, 1,2-дибромбутан | р) 5-метил-1-гексен,
1,2-дибром-5-метилгексан |
| г) 4,4-диметил-1-пентен,
1,2-дибром-4,4-диметилпентан | с) 5-метил-1-гексен,
1,2-дибром-5-метилгексан |
| д) 1-бутен, 1,2-дибромбутан | т) 1,2-дибром-1-метилциклогексан |
| е) 1,2-дибромциклогексан | у) 2-метилпропен,
1,2-дибром-2-метилпропан |
| ж) 1-бутен, 1,2-дибромбутан | ф) 5-метил-1-гексен,
1,2-дибром-5-метилгексан |
| з) 1-гексен, 1,2-дибромгексан | х) 4-метил-1-пентен,
1,2-дибром-4-метилпентан |
| и) 3-метил-1-бутен,
1,2-дибром-3-метилбутан | ц) 3-метил-1-гептен,
1,2-дибром-3-метилгептан |
| к) 3-метил-1-пентен,
1,2-дибром-3-метилпентан | ч) 4-метил-1-гексен,
1,2-дибром-4-метилгексан |
| л) 3-этил-1-пентен,
1,2-дибром-3-этилпентан | ш) 3-циклопропил-1-бутен,
1,2-дибром-3-циклопропилбутан |
| м) 1-пентен, 1,2-дибромпентан | щ) 4-метил-3-этил-1-пентен,
1,2-дибром-4-метил-3-этилпентан |
| н) 1-гексен, 1,2-дибромгексан | э) 1-пентен, 1,2-дибромпентан |
| о) 4-метил-1-гептен,
1,2-дибром-4-метилгептан | ю) 3-метил-1-гептен,
1,2-дибром-3-метилгептан |

2.4.

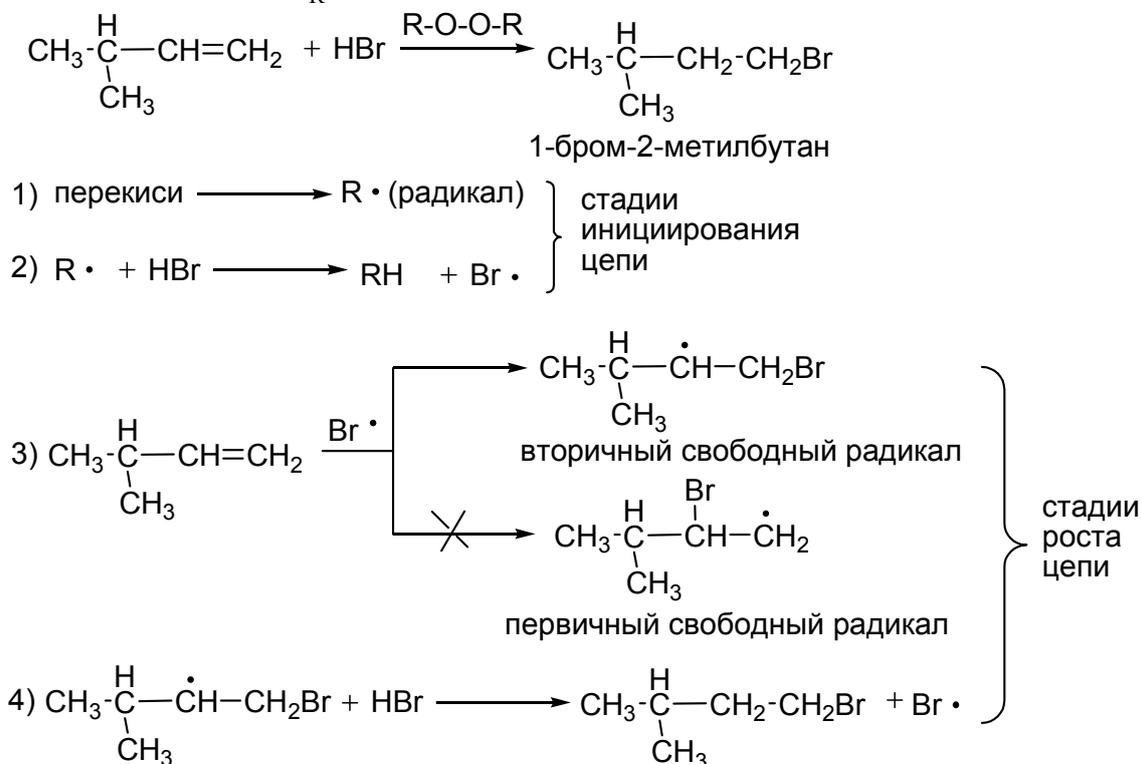
а) Электрофильное присоединение бромистого водорода к несимметричным алкенам происходит по правилу Марковникова.

Механизм Ad_E :



Радикальное присоединение бромистого водорода (в присутствии перекиси) происходит против правила Марковникова.

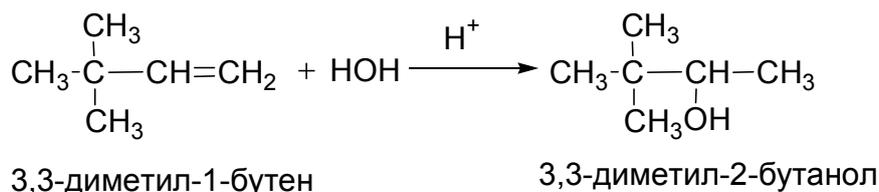
Механизм Ad_R :



- б) 2-бром-2-метилбутан (Ad_E),
1-бром-2-метилбутан (Ad_R)
- в) 2-бром-2-метилпентан (Ad_E),
1-бром-2-метилпентан (Ad_R)
- г) 2-бром-3-метилпентан (Ad_E),
1-бром-3-метилпентан (Ad_R)
- д) 2-бромпропан (Ad_E),
1-бромпропан (Ad_R)
- е) 2-бромбутан (Ad_E),
1-бромбутан (Ad_R)
- ж) 2-бром-2-метилпентан (Ad_E),
3-бром-2-метилпентан (Ad_R)
- з) 2-бром-2-метилбутан (Ad_E),
2-бром-3-метилбутан (Ad_R)
- и) 2-бром-2-метилгексан (Ad_E),
3-бром-2-метилгексан (Ad_R)
- к) 2-бром-2-метилпропан (Ad_E),
1-бром-2-метилпропан (Ad_R)
- л) 2-бром-2,3-диметилбутан (Ad_E),
1-бром-2,3-диметилбутан (Ad_R)
- м) 2-бромпентан (Ad_E),
1-бромпентан (Ad_R)
- н) 2-бром-2,4-диметилпентан (Ad_E),
1-бром-2,4-диметилпентан (Ad_R)
- о) 3-бром-3-метилгексан (Ad_E),
2-бром-3-метилгексан (Ad_R)
- п) 1-бром-1-метилциклогексан (Ad_E),
2-бром-1-метилциклогексан (Ad_R)
- р) 2-бром-3-метилбутан (Ad_E),
1-бром-3-метилбутан (Ad_R)
- с) 2-бромбутан (Ad_E),
1-бромбутан (Ad_R)
- т) 2-бром-4-метилпентан (Ad_E),
1-бром-4-метилпентан (Ad_R)
- у) 2-бромгексан (Ad_E),
1-бромгексан (Ad_R)
- ф) 2-бром-2-этилбутан (Ad_E),
1-бром-2-этилбутан (Ad_R)
- х) 2-бромпентан (Ad_E),
1-бромпентан (Ad_R)
- ц) 3-бром-3-метилпентан (Ad_E),
2-бром-3-метилпентан (Ad_R)
- ч) 3-бром-3-метилгексан (Ad_E),
3-бром-4-метилгексан (Ad_R)
- ш) 2-бром-2-метилбутан (Ad_E),
1-бром-2-метилбутан (Ad_R)
- щ) 2-бромпропан (Ad_E),
1-бромпропан (Ad_R)
- э) 2-бромпентан (Ad_E),
3-бромпентан (Ad_R)
- ю) 2-бром-3-метилпентан (Ad_E),
1-бром-3-метилпентан (Ad_R)

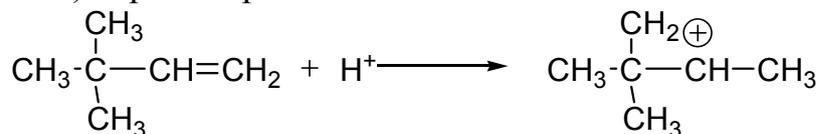
2.5. 1) Присоединение воды к несимметричным алкенам происходит по правилу Марковникова.

а)

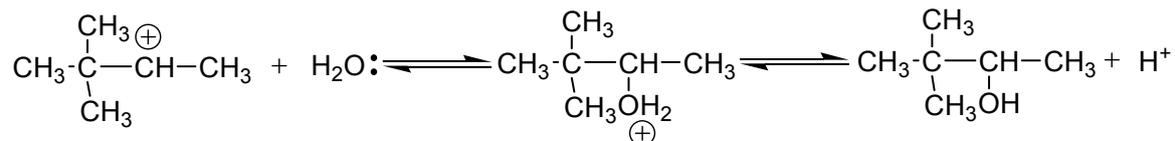


Механизм Ad_E:

1) Протонирование алкена



2) Образовавшийся карбокатион реагирует с водой и дает ион оксония, который, отщепляя протон, превращается в спирт:



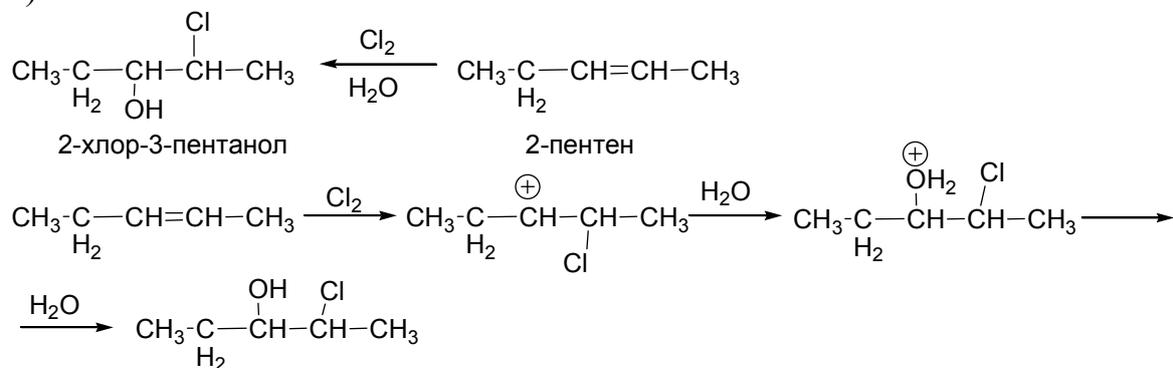
- | | |
|--|--|
| б) 1-пентен, 2-пентанол | к) 3,4,4-триметил-2-пентен,
3,4,4-триметил-3-пентанол |
| в) 4,4-диметил-1-пентен,
4,4-диметил-2-пентанол | л) 3,4-диметил-2-пентен,
3,4-диметил-3-пентанол |
| г) пропен, 2-пропанол | м) 1-гексен, 2-гексанол |
| д) 5-метил-1-гексен,
5-метил-2-гексанол | н) 3-метил-1-бутен,
3-метил-2-бутанол |
| е) 1-бутен, 2-бутанол | о) 4-метил-1-пентен,
4-метил-2-пентанол |
| ж) 2-метил-2-пентен,
2-метил-2-пентанол | п) 3,4-диметил-1-пентен,
3,4-диметил-2-пентанол |
| з) 2-метил-2-гексен,
2-метил-2-гексанол | р) 2,3-диметил-1-бутен,
2,3-диметил-2-бутанол |
| и) 3-метил-2-пентен,
3-метил-3-пентанол | с) 2-метил-2-бутен,
2-метил-2-бутанол |
| 2) | |
| т) 2-метил-2-пропанол,
2-метилпропен | ч) циклогексанол,
циклогексен |
| у) 2-метил-2-бутанол
2-метил-1-бутен | ш) 2-метилциклогексанол,
1-метилциклогексен |
| ф) 3-метил-3-пентанол
2-этил-1-бутен | щ) 1,2-дифенил-1-этанол,
1,2-дифенилэтен |
| х) 2,3-диметил-2-пентанол,
2,3-диметил-2-пентен | э) 1-фенил-2-пропанол,
3-фенил-1-пропен |

ц) 2,3-диметил-2-бутанол,
2,3-диметил-2-бутен

ю) 1,2-диметил-1-фенил-2-пропанол,
2,3-диметил-3-фенил-1-пропен

2.6. 1)

а)



б) 2,3-диметил-2-бутен (исходный)
2-хлор-3-бутанол

е) 3-метил-1-фенил-2-бутен
(исходный)
3-метил-1-фенил-2-хлорбутанол

в) 2-метил-2-пентен (исходный)
2-метил-3-хлор-2-пентанол

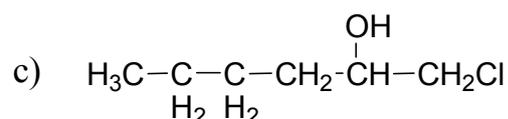
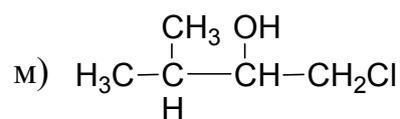
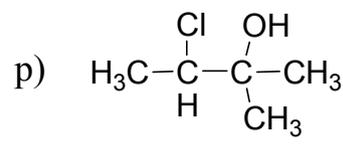
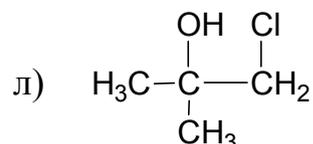
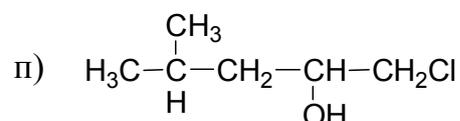
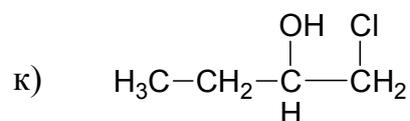
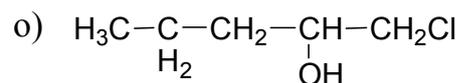
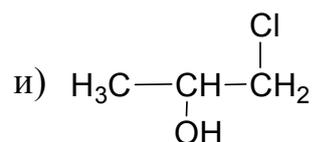
ж) циклогексен (исходный),
2-хлор-циклогексанол

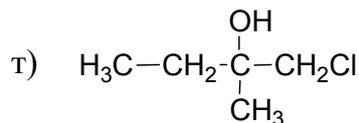
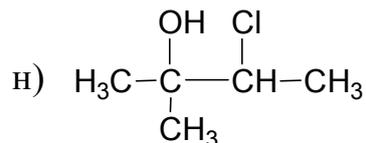
г) пропен (исходный),
3-хлор-2-пропанол

з) 2-метилциклогексен (исходный),
1-метил-2-хлорциклогексанол

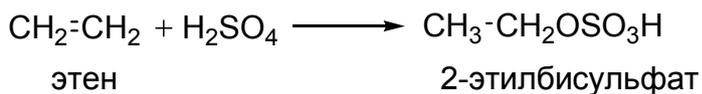
д) 1,2-дифенилэтен (исходный)
1,2-дифенил-2-хлорэтанол

2)

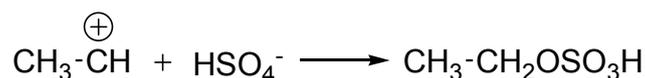
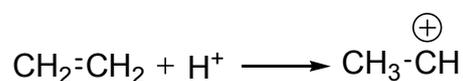




3) присоединение концентрированной серной кислоты на холоду протекает по механизму Ad_E в соответствии с правилом Марковникова:
у)



Механизм Ad_E:



ф) 2-пентилбисульфат

ш) 2-бутилбисульфат

х) 2-бутилбисульфат

щ) 2-бутилбисульфат

ц) 2-метил-2-бутилбисульфат

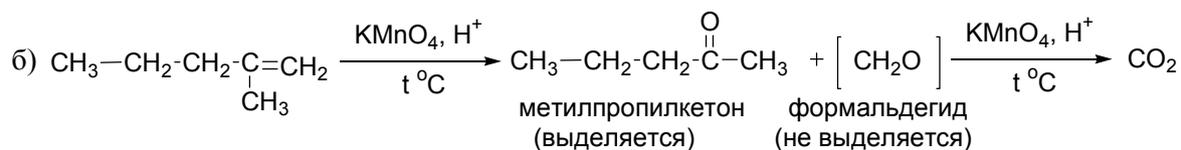
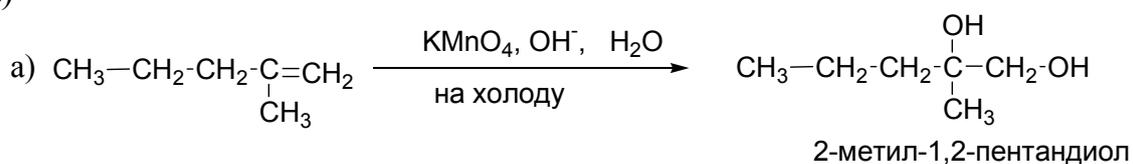
э) 2-бутилбисульфат

ч) 2-пропилбисульфат

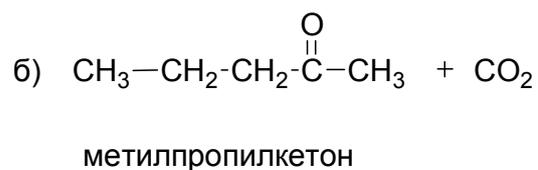
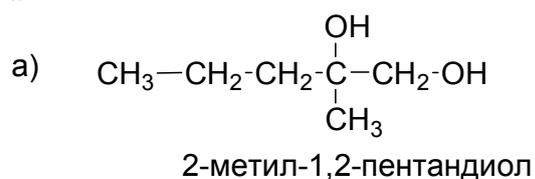
ю) 2-пентилбисульфат

2.7.

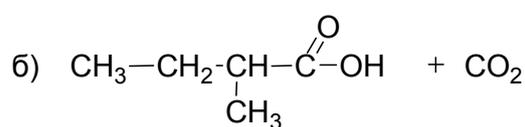
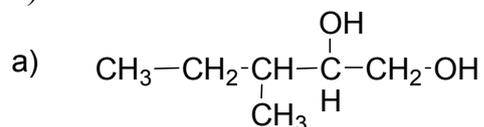
а)



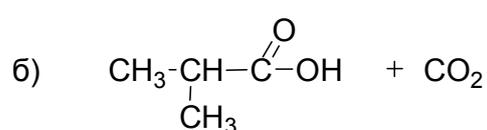
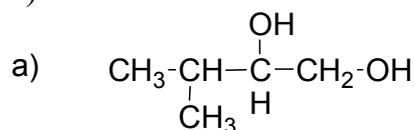
а



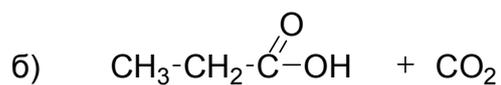
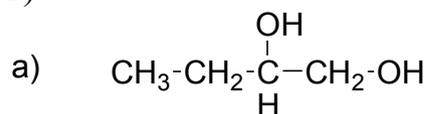
б)



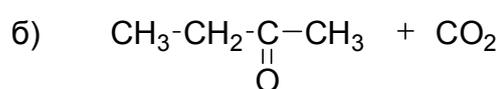
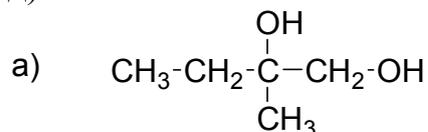
в)



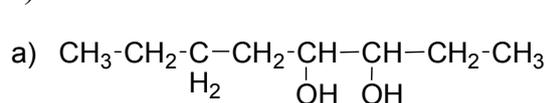
г)



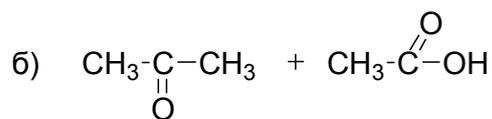
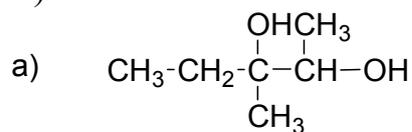
д)



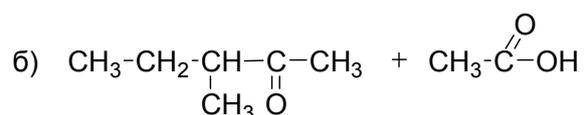
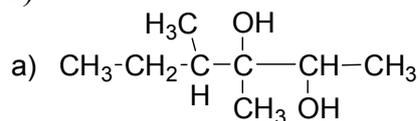
е)



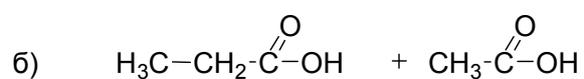
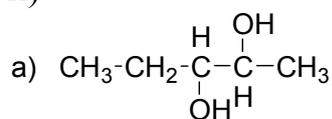
ж)



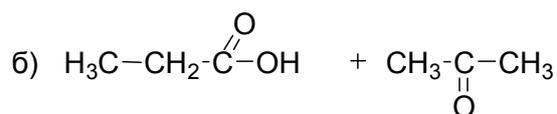
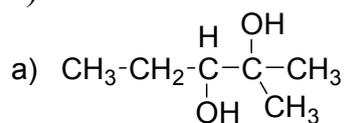
з)



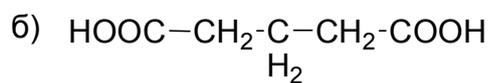
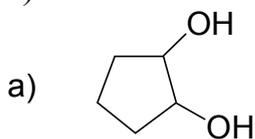
и)



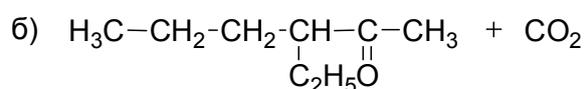
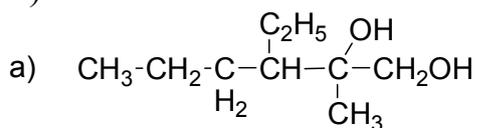
к)



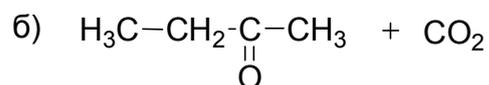
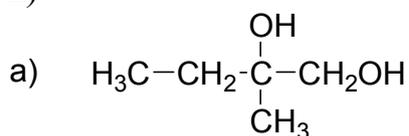
л)



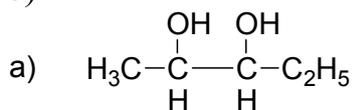
м)



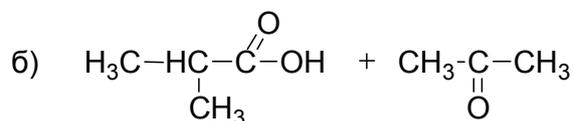
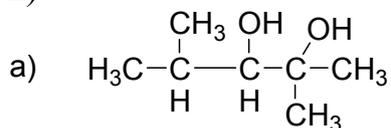
н)



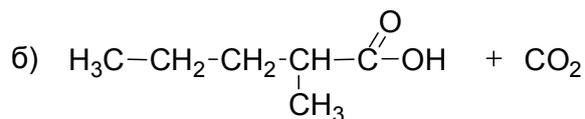
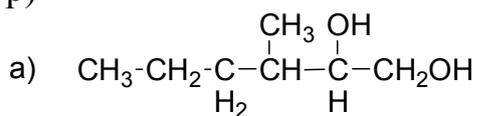
о)



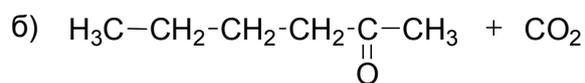
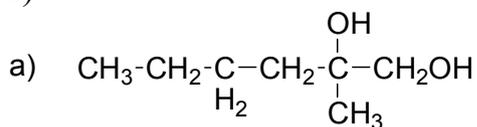
п)



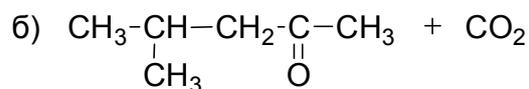
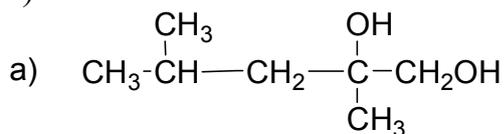
р)



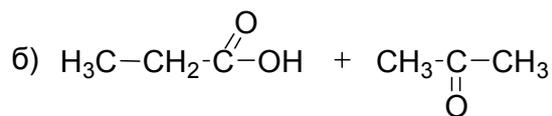
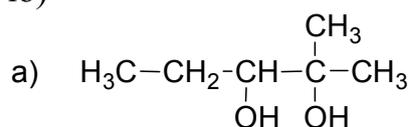
с)



т)

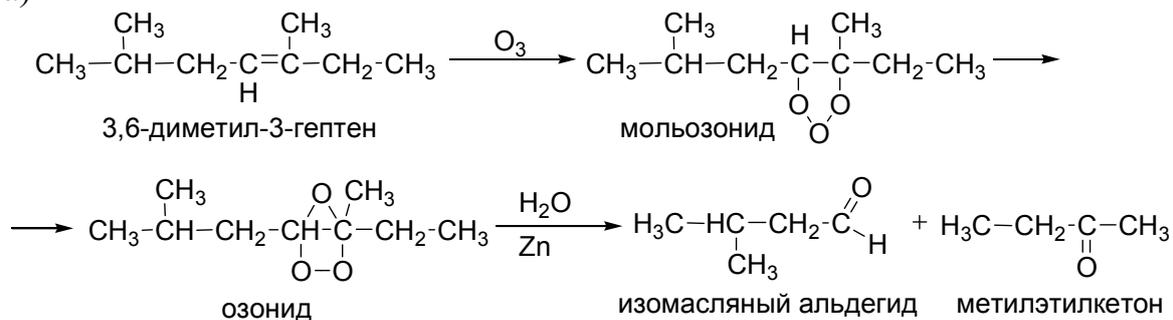


ю)



2.8. 1)

а)



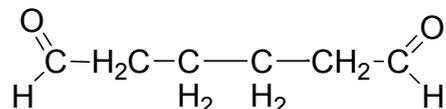
б) пропаналь и метилизопропилкетон

в) этаналь и 3-метил-2,2-дибромбутаналь

г) уксусный альдегид и ацетон

д) 2 молекулы бромуксусного альдегида

е)



ж) метилэтилкетон и ацетон

з) бутилизопропилкетон и ацетон

и) пропионовый альдегид и формальдегид

к) формальдегид и 2,3-бутаналь

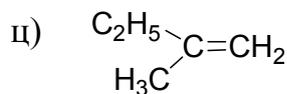
л) пропионовый альдегид и уксусный альдегид

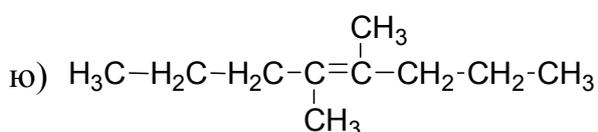
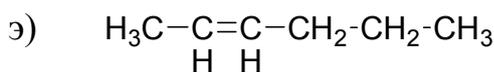
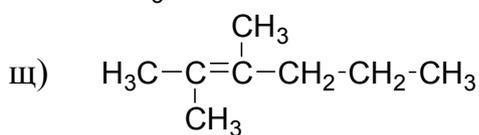
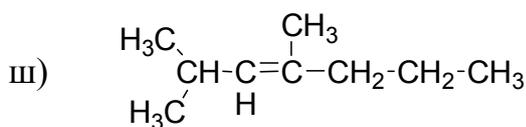
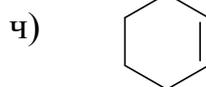
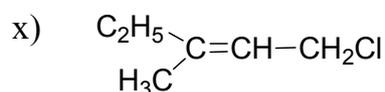
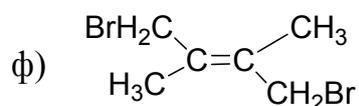
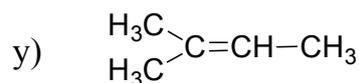
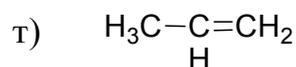
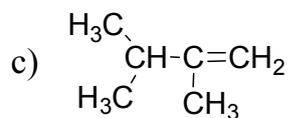
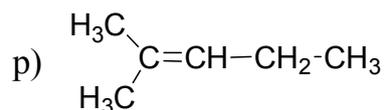
м) формальдегид и этилизопропилкетон

н) пропаналь и 3-метилбутаналь

о) метилэтилкетон и формальдегид

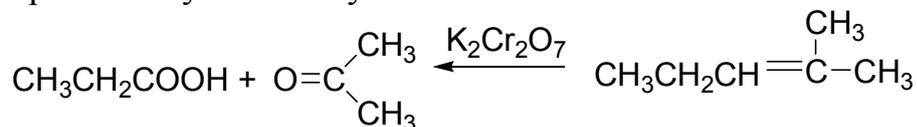
2)



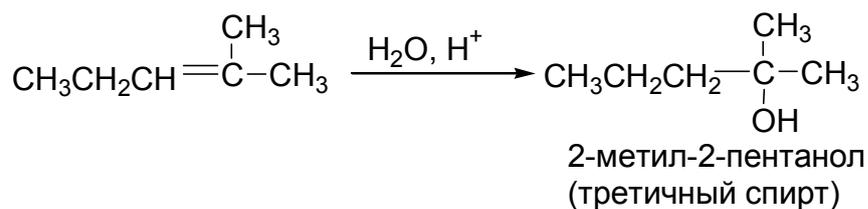


2.9.

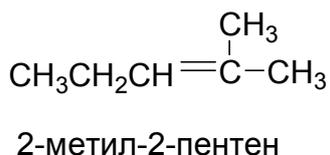
а) C_6H_{12} , обесцвечивает бромную воду, следовательно, он содержит двойную связь; при окислении хромовой смесью образует ацетон и пропионовую кислоту:

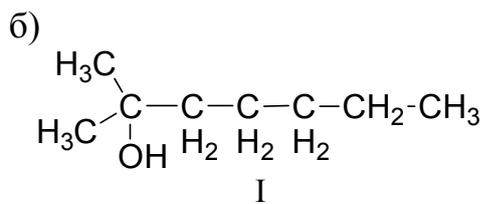


При гидратации образует третичный спирт:

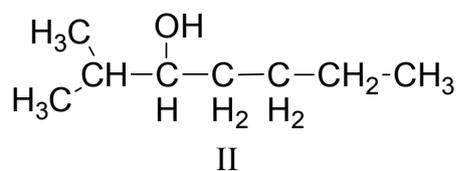


Отсюда следует, что структурная формула C_6H_{12}

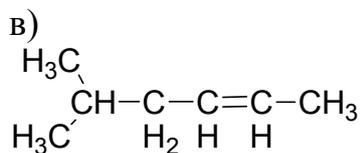




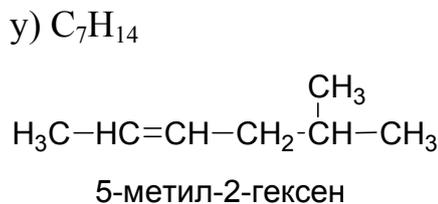
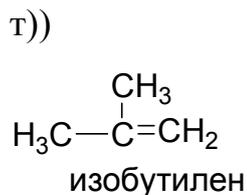
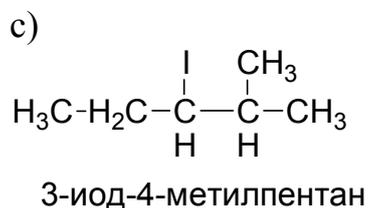
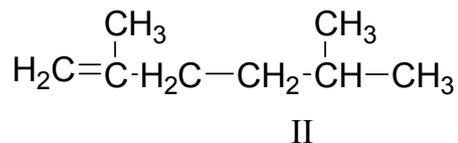
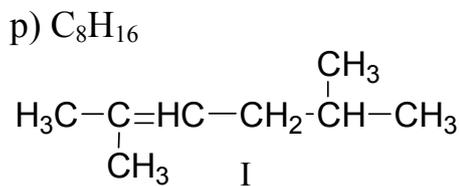
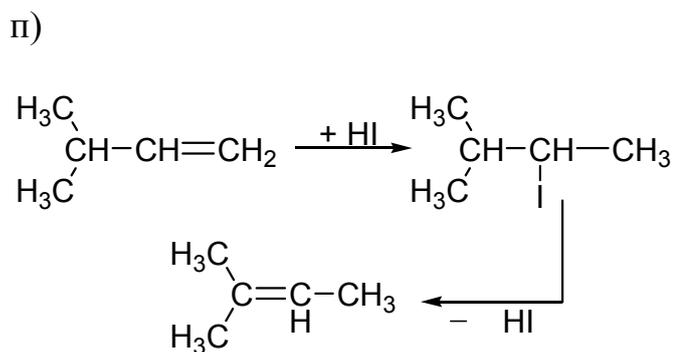
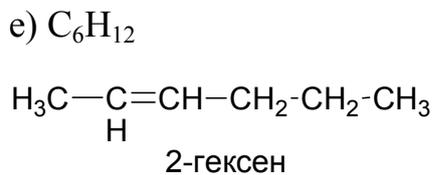
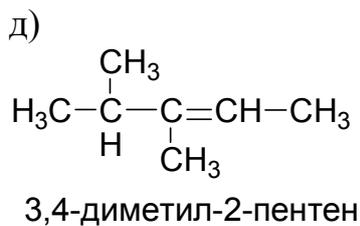
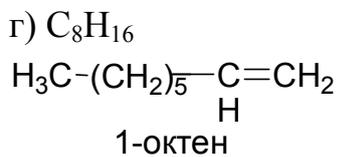
2-метил-2-гептанол



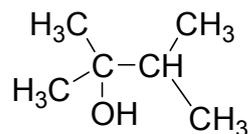
2-метил-3-гептанол



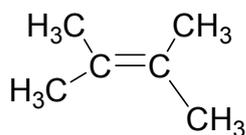
5-метил-2-гексен



ж) $C_6H_{14}O$, C_6H_{12}

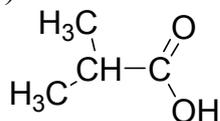


2,3-диметил-2-бутанол



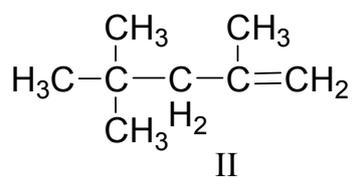
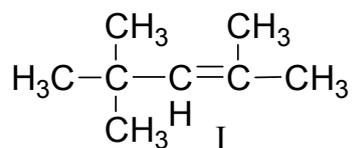
2,3-диметил-2-бутен

з)

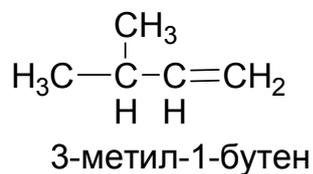


2-метилпропановая
кислота

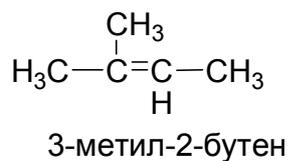
и) C_8H_{16}



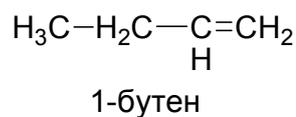
к) C_5H_{10}



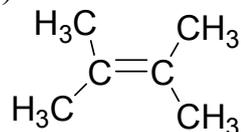
л)



ф)

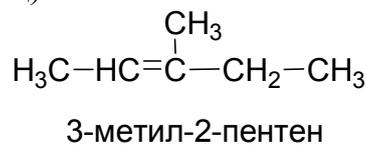


х)

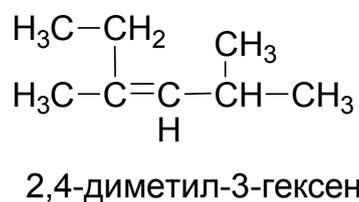


2,3-диметил-2-бутен

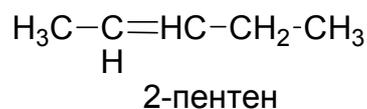
ц)



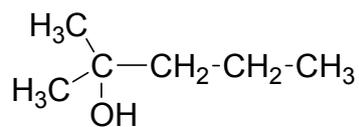
ч) C_8H_{16}



ш) C_5H_{10}

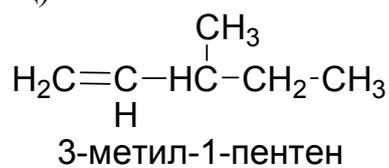


м) $C_6H_{13}Br$

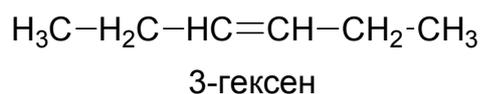


2-бром-2-метилпентан

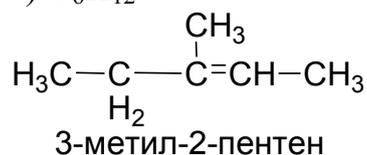
щ)



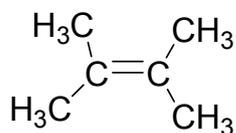
н) C_6H_{12}



э) C_6H_{12}



о) C_6H_{12}



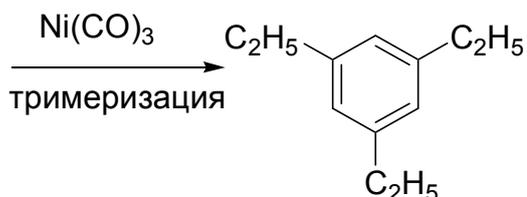
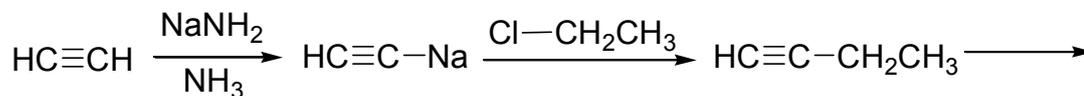
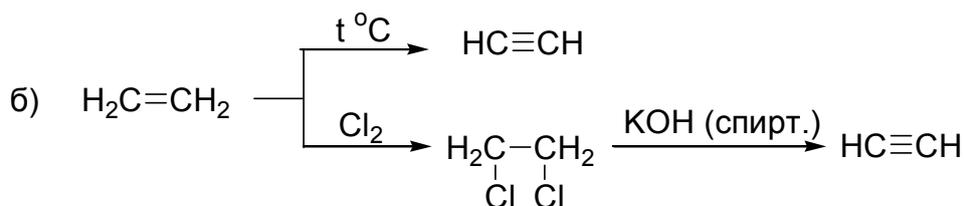
2,3-диметил-2-бутен

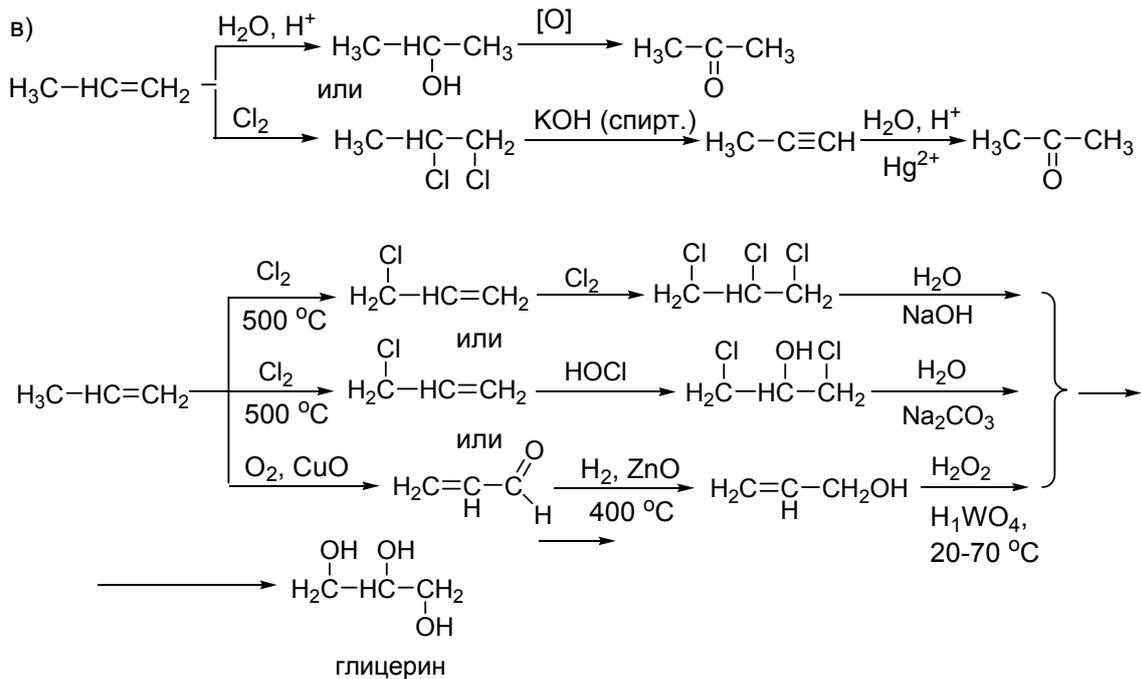
ю) $C_3H_3F_3$



трифторметилэтен

2.10. а)



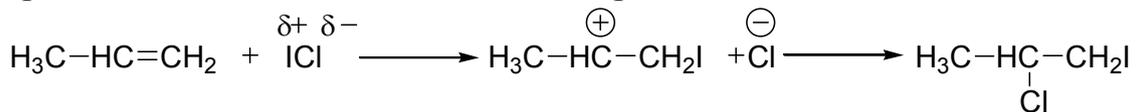


б)

Хлористый иод реагирует с алкенами по механизму Ad_E . Хлор электроотрицательнее иода, поэтому молекулы ICl поляризуются таким образом, что частичный положительный заряд несет атом иода:

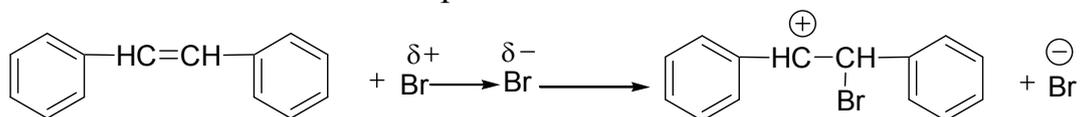


Полярная молекула атакует пропилен по двойной связи с образованием наиболее стабильного карбокатиона:

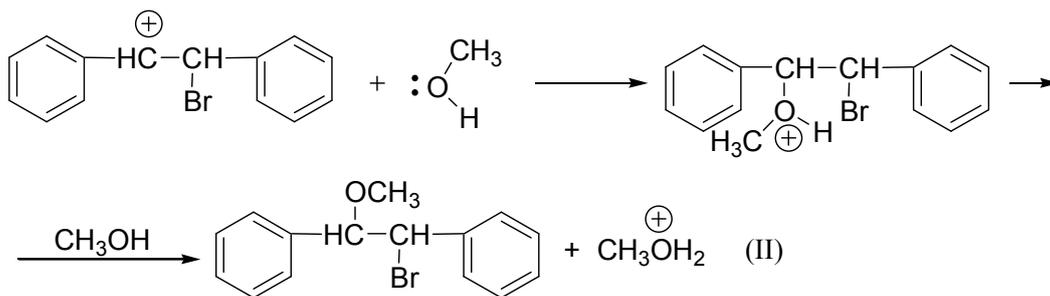


в)

Присоединение брома к алкену в полярном растворителе протекает по механизму Ad_E . Первая медленная стадия заключается во взаимодействии стилидена с бромом:



Образовавшийся карбокатион реагирует как с Br^- (реакция I), так и с метанолом, который предоставляет свою пару электронов для образования новой σ -связи $\text{C}-\text{O}$ (реакция II):

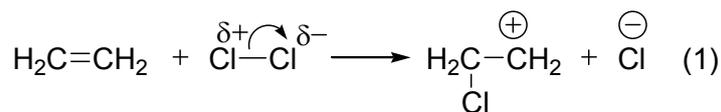


В среде метанола концентрация полярных молекул CH_3OH во много раз больше, чем концентрация анионов Br^- , поэтому в среде чистого растворителя реакция (II) преобладает.

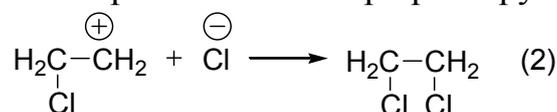
При добавлении в раствор метанола бромида натрия концентрация анионов Br^- возрастает и в большей степени протекает реакция (I) и выход 2-бром-1-метокси-1,2-дифенилэтана уменьшается.

г)

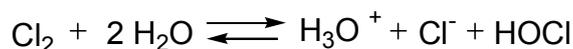
Присоединение хлора по двойной связи относится к реакциям Ad_E . Молекула хлора атакует π -связь и поляризуется под действием последней. Эта медленная стадия завершается образованием карбокатиона и аниона Cl^- :



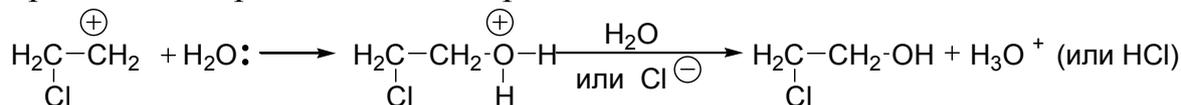
Образовавшийся карбокатион быстро реагирует с анионом:



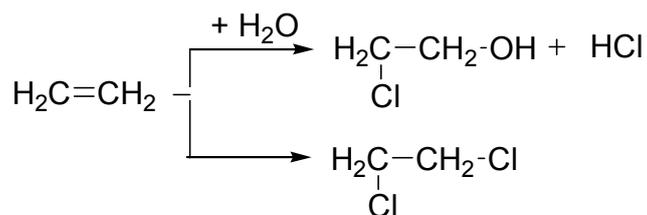
а) В водном растворе хлора концентрация молекул воды во много раз превосходит концентрацию ионов Cl^- , образующихся как на стадии (1), так и в результате реакции:



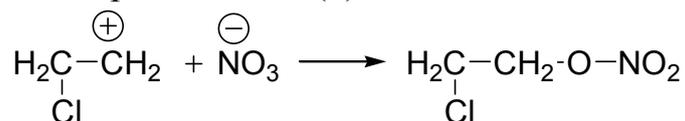
Молекула воды предоставляет пару электронов карбокатиону, что приводит к образованию 2-хлорэтанола:



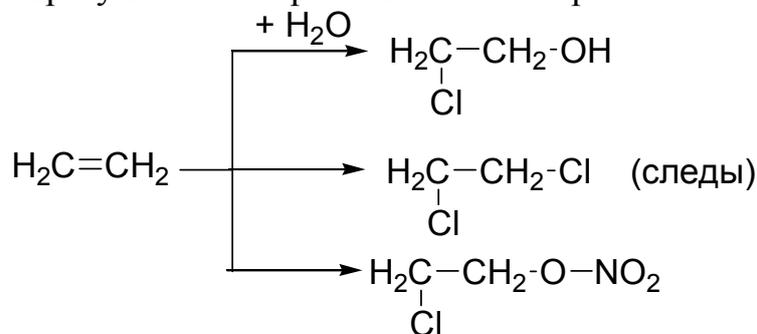
Таким образом, в водной среде преимущественно образуется этиленхлоргидрин (2-хлорэтанол), и в меньших количествах – 1,2-дихлорэтан:



б) В концентрированном водном растворе NaNO_3 присутствуют нитрат-ионы NO_3^- , которые могут присоединяться к карбокатиону, образуя на первой стадии (1):

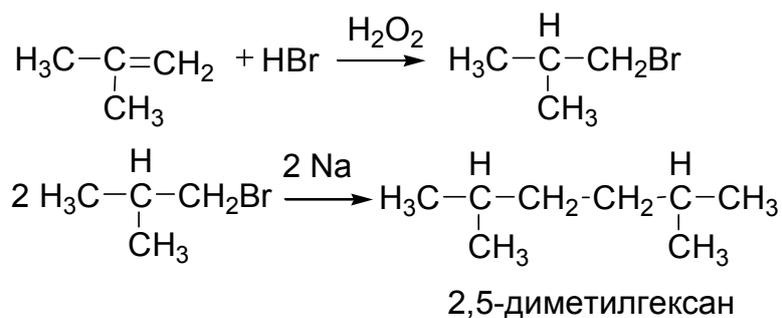


Следовательно, если реакцию хлорирования этилена проводить в водном растворе NaNO_3 , наряду с небольшими количествами 1,2-дихлорэтана образуются 2-хлорэтанол и его нитрат:

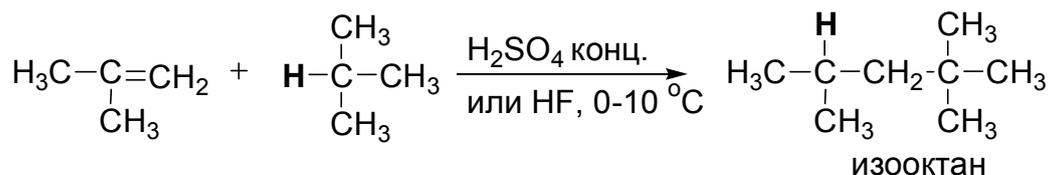


д)

1)

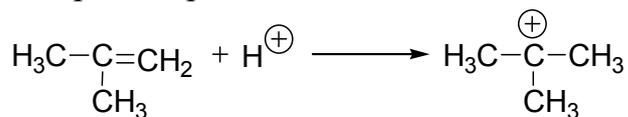


2) Изооктан можно получить реакцией присоединения изобутана к изобутилену в присутствии кислого катализатора:

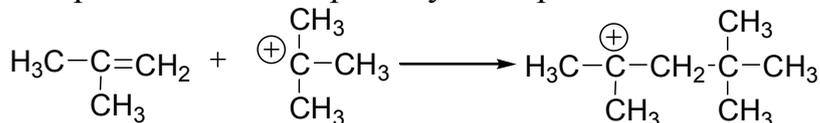


Механизм реакции:

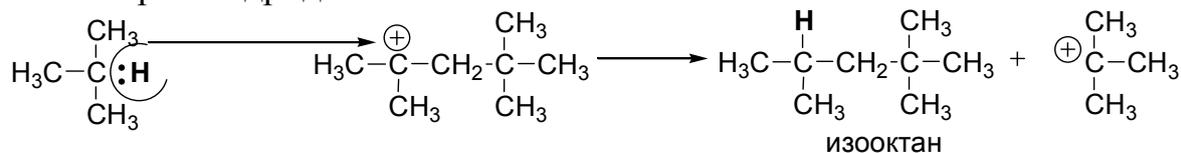
1. Протонирование алкена:



2. Присоединение *трет*-бутилкарбокатиона к изобутилену:



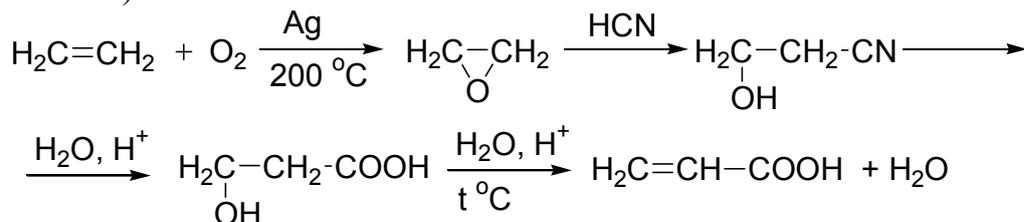
3. Отрыв гидрид-иона от алкана



е)

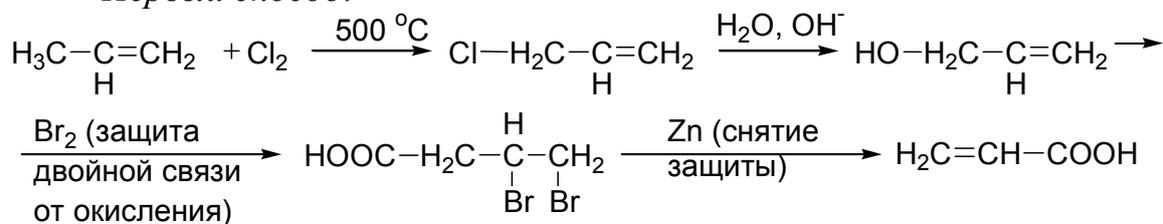
Получение акриловой кислоты:

а) из этилена:

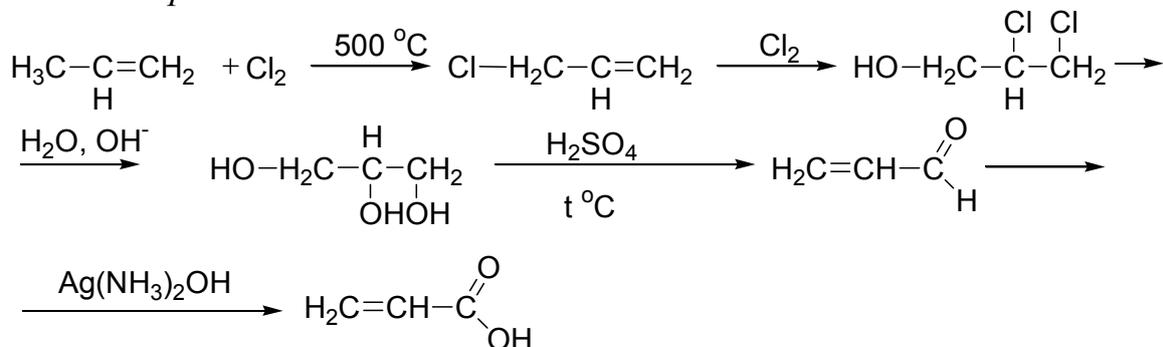


б) из пропилена:

Первый способ:



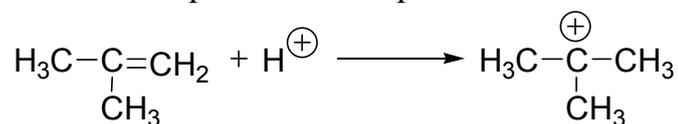
Второй способ:



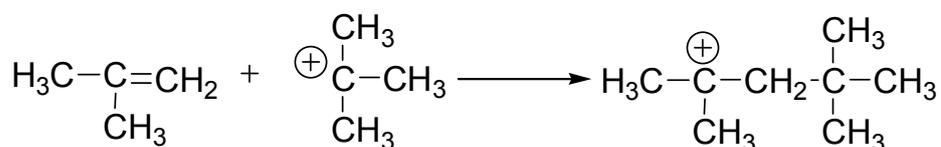
ж)

Реакция димеризации изобутилена катализируется кислотой, поэтому можно предложить следующий механизм образования двух изомерных алкенов:

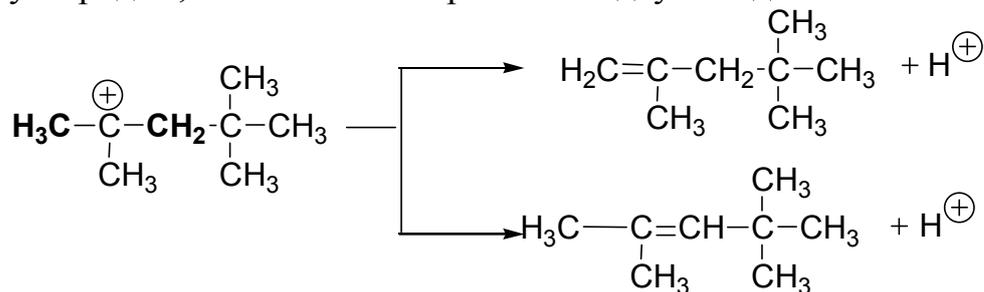
1. Присоединение протона к изобутилену с образованием более устойчивого третичного карбониевого иона:



2. Присоединение карбокатиона к изобутилену и образование нового более стабильного третичного карбокатиона:



3. Алкены из карбониевых ионов образуются при потере последними иона водорода. Поскольку протон отщепляется от любого из атомов углерода, находящихся рядом с положительно заряженным углеродом, то возможно образование двух соединений:



з)

При озонировании алкенов получают карбонильные соединения. Соединение Б окисляется до уксусной кислоты, значит Б – это этаналь. По продуктам окисления кетона В можно представить его формулу. Сначала определим формулу кислоты с молекулярной массой 102. Общая формула кислоты – R-COOH. При вычитании массы карбоксильной группы получаем массу радикала R:

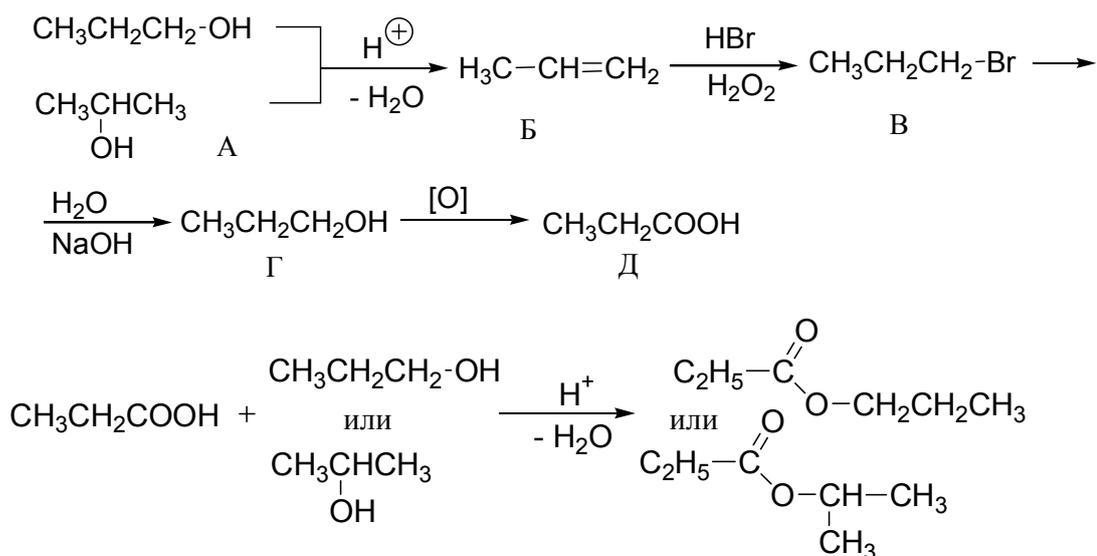
$$102 - (12 + 16 \cdot 2 + 1) = 102 - 45 = 57$$

Очевидно, что R – насыщенный радикал, т. к. окисление дальше не идет.

$$\text{C}_n\text{H}_{2n+1} = 57$$

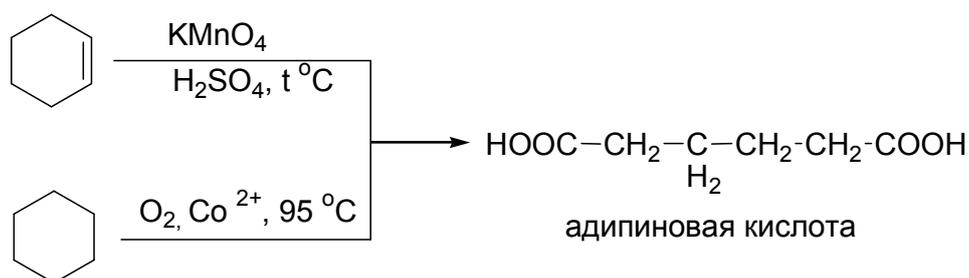
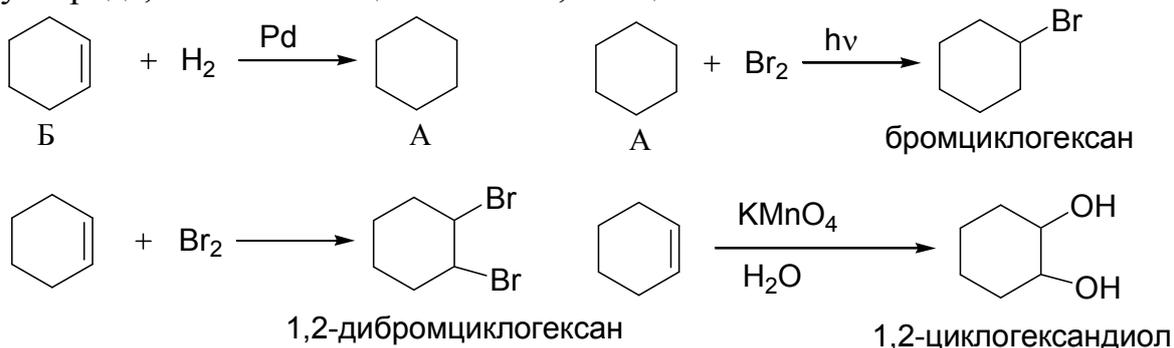
$$12n + 2n + 1 = 57, 14n + 56, \Rightarrow n = 4$$

Значит, при окислении кетона были получены уксусная и валериановая кислоты. Следовательно, строение кетона В следующее:



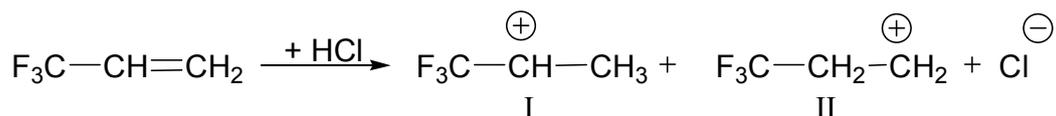
м)

Из условий задачи следует, что вещество А – насыщенный углеводород, Б – ненасыщенный углеводород. Так как А и Б при окислении образуют адипиновую кислоту, то они содержат 6 атомов углерода, т. е. А – это циклогексан, Б – циклогексен.

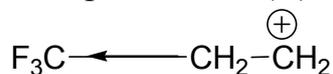


н)

На первой стадии A_E HCl к трифторметилэтену возможно образование двух карбокатионов:

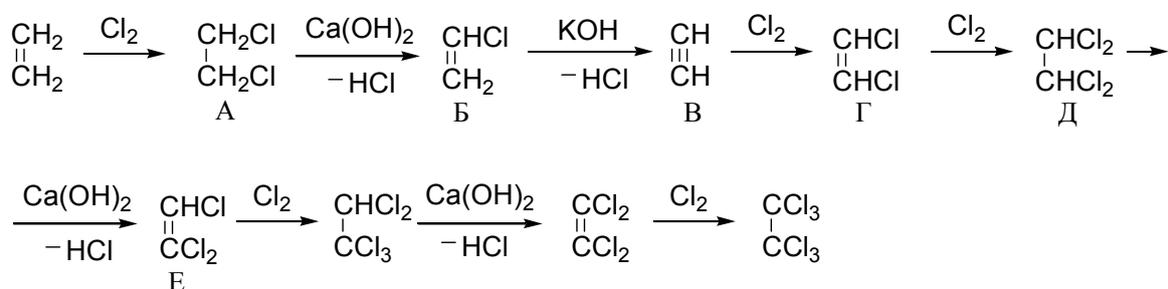


Реакции, как правило, протекают через образование наиболее стабильных интермедиатов. Карбокатион (II)



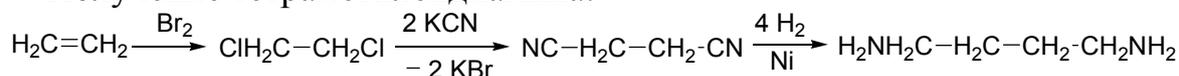
более устойчив, т. к. влияние электроноакцепторной группы $-\text{CF}_3$ на положительный центр меньше из-за удаленности акцептора. Во втором возможном катионе (I) катионный центр непосредственно связан с акцепторной группой, что приводит к уменьшению стабильности катиона.

о)

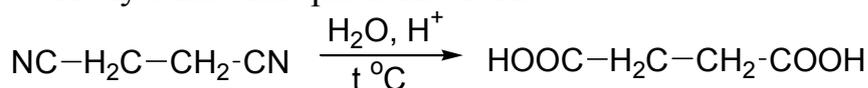


п)

Получение тетраметилендиамина:



Получение янтарной кислоты:

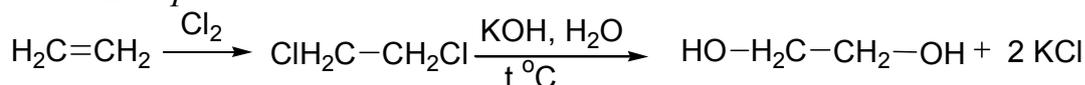


Получение этиленгликоля:

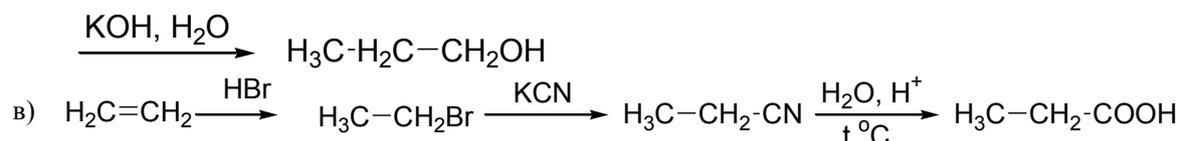
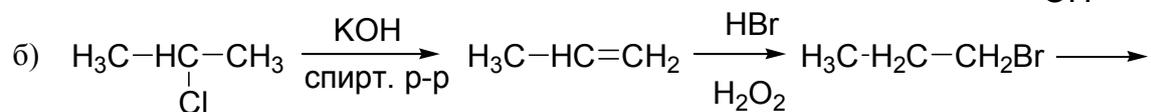
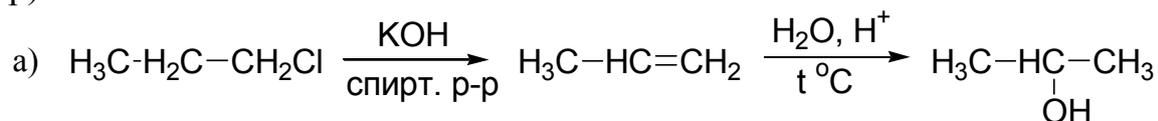
Первый способ (реакция Вагнера):



Второй способ:



p)



с) Определяем молярные массы углеводородов по плотности их паров по воздуху:

$$M = D_{\text{возд.}} \cdot 29;$$

$$M_1 = 0,97 \cdot 29 = 28; \quad M_2 = 1,45 \cdot 29 = 42; \quad M_3 = 1,93 \cdot 29 = 56;$$

Из процентного состава углеводородов можно определить их формулу C_xH_y , где

$$x : y = \frac{85,7}{12} : \frac{14,3}{1} = 7,5 : 14,3 = 1 : 2 \Rightarrow$$

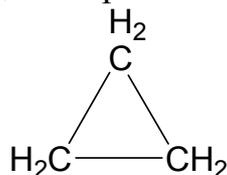
простейшая формула вещества CH_2 , а молекулярные формулы – $(\text{CH}_2)_n$.

$M_{\text{CH}_2} = 14$; Первый из углеводородов – этилен –
 $28 : 14 = 2$, $n = 2$; $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ – изомеров не имеет;

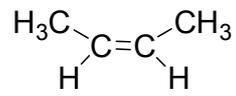
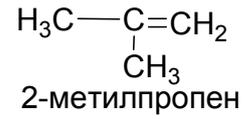
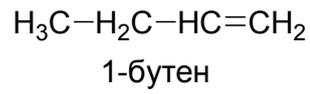
Второй: $42 : 14 = 3$; C_3H_6 – пропен,



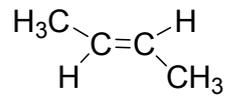
изомером пропена является циклопропан



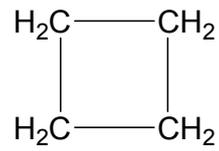
Третий: $56 : 14 = 4$; C_4H_8 – бутен. Его изомеры:



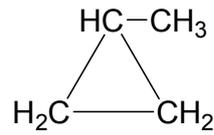
цис-2-бутен



транс-2-бутен



циклобутан



2-метилциклопропан

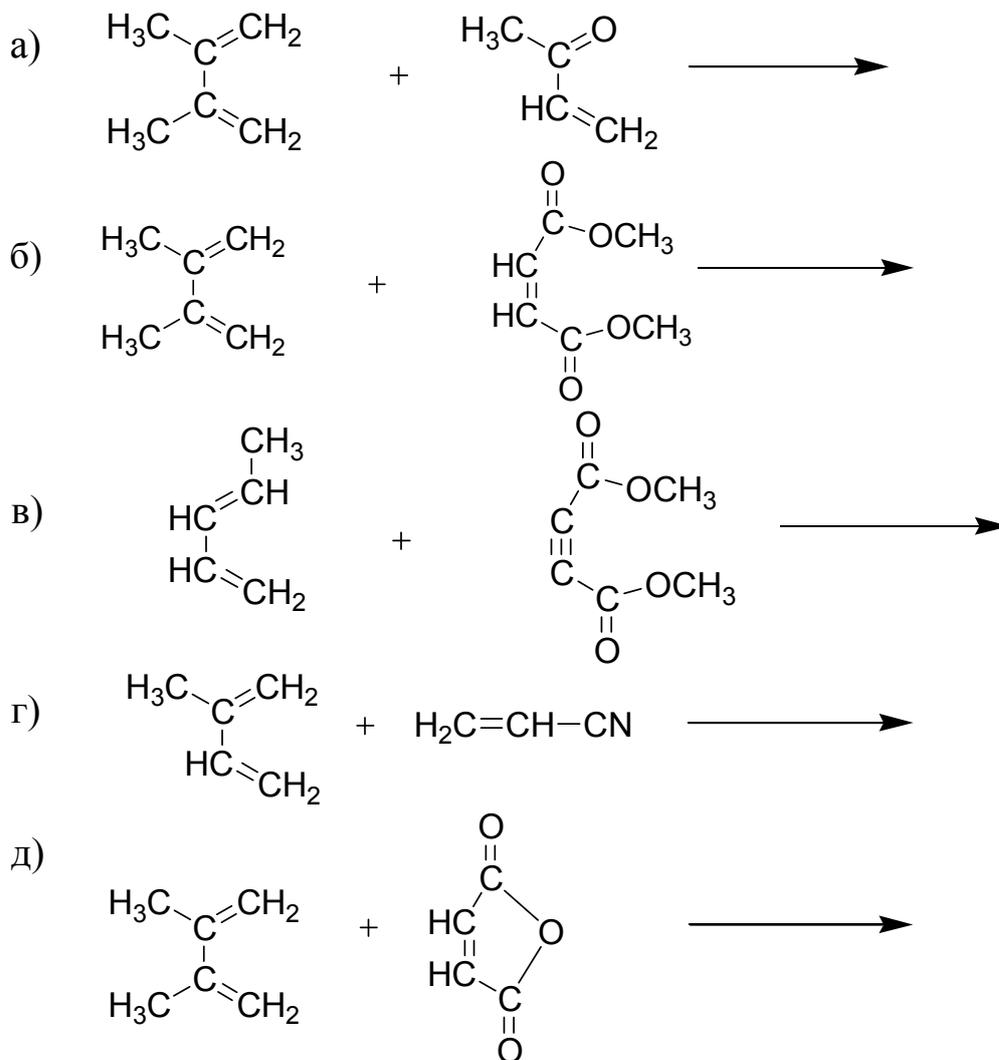
3. ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

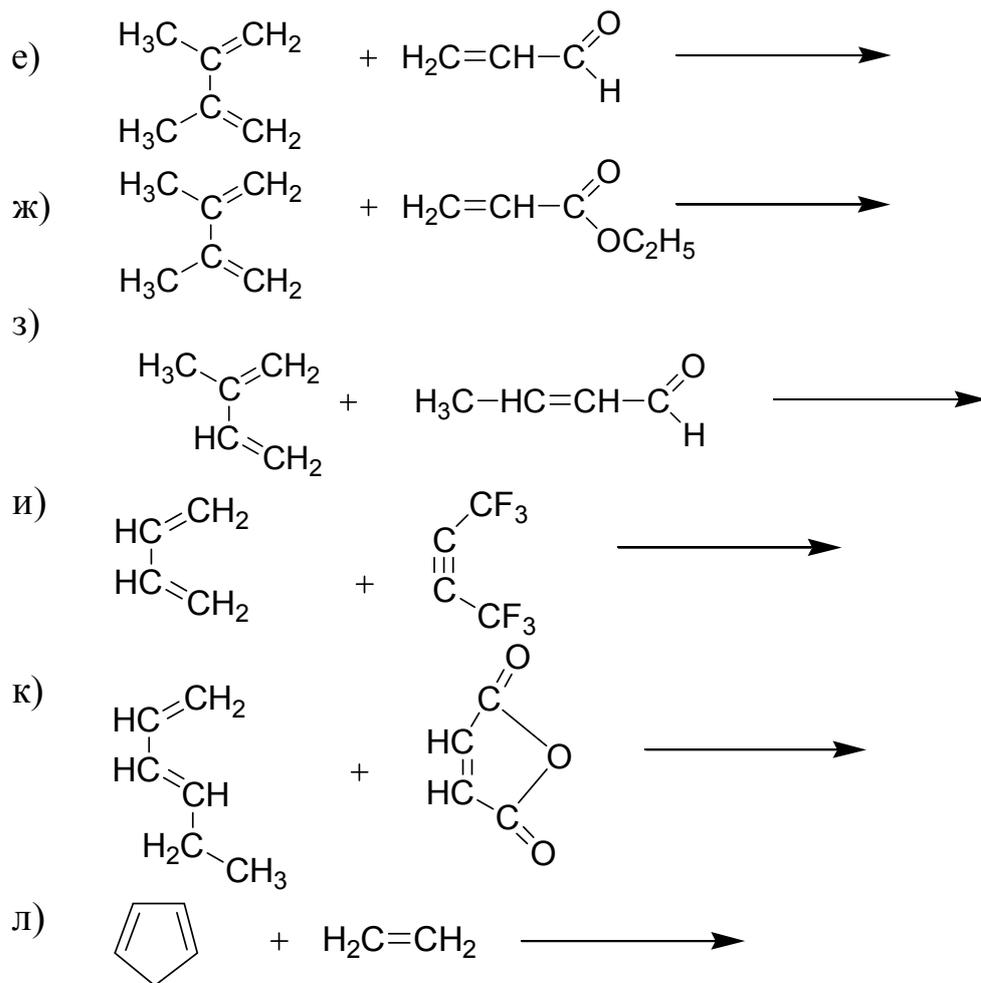
Способы получения и химические свойства

3.1. Предложите схему синтеза 1,3-бутадиена из:

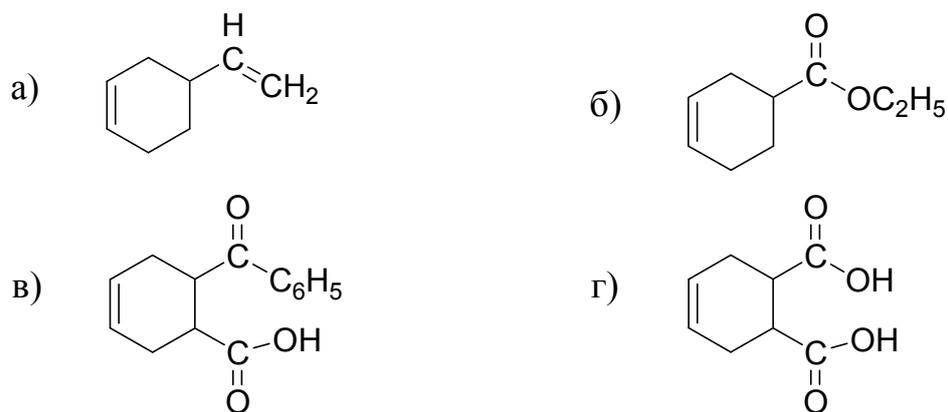
- а) 1,4-дибромбутана б) $\text{HOH}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$
в) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ г) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$
д) 1-бутена е) бутана
ж) циклогексена (по методу з) по методу Лебедева С. В.
Зелинского Н. Д.)

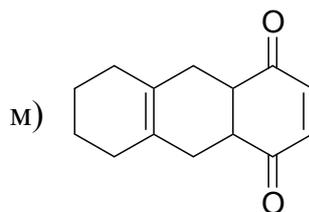
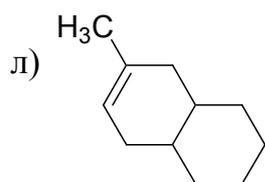
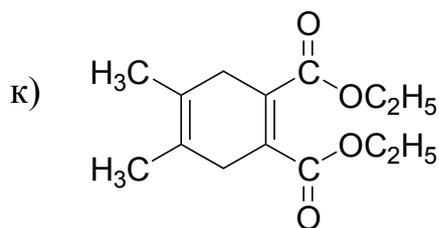
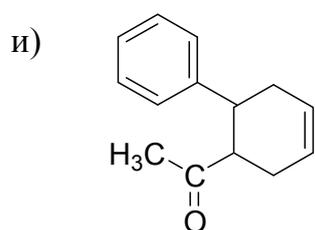
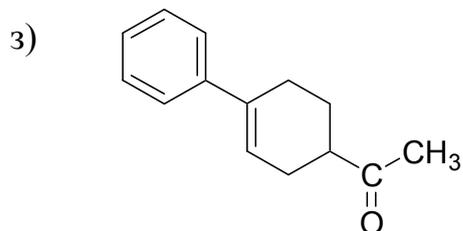
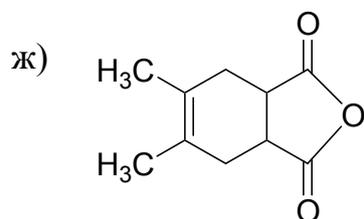
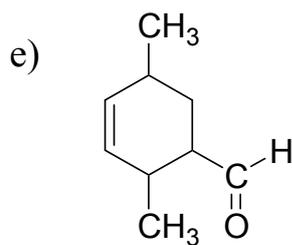
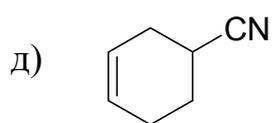
3.2. Напишите продукт реакции Дильса–Альдера:



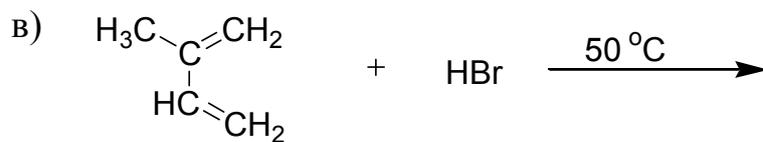
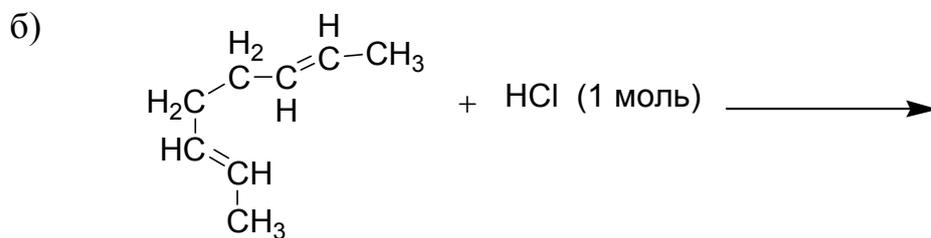
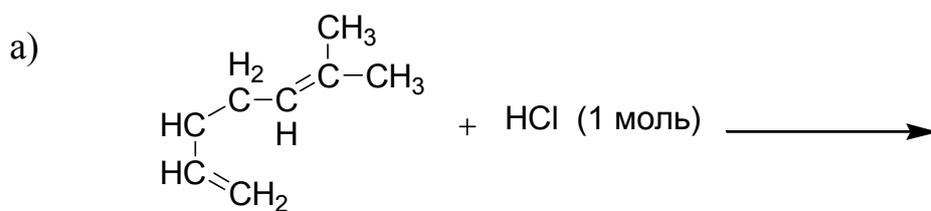


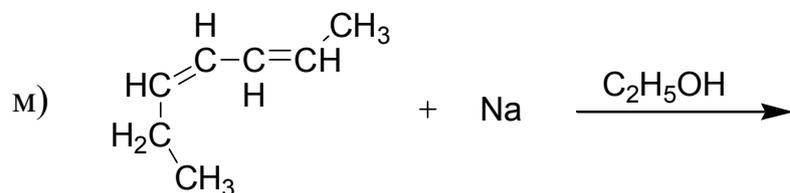
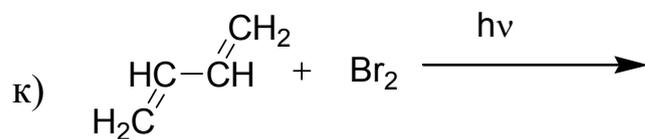
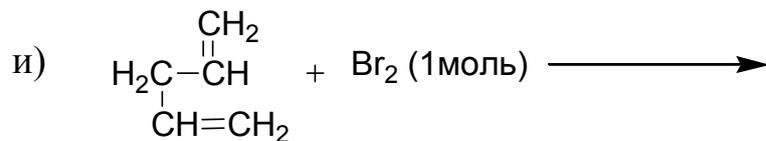
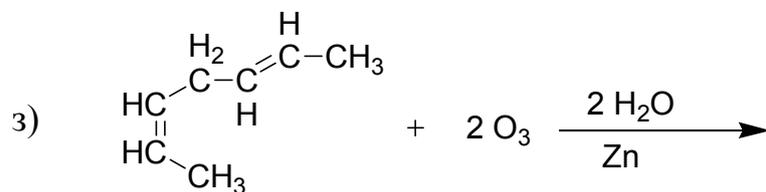
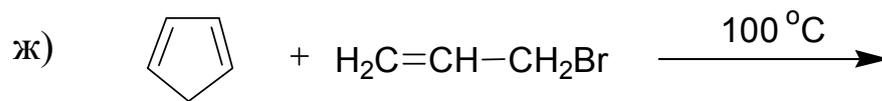
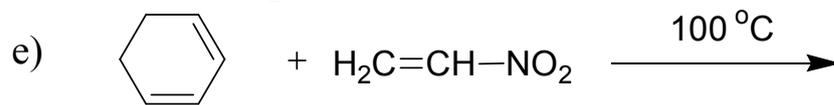
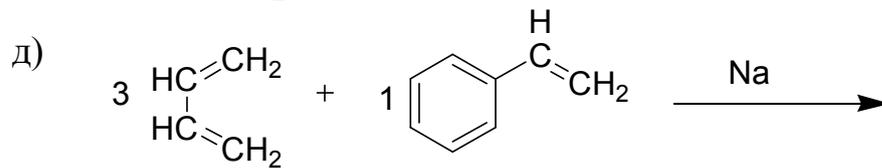
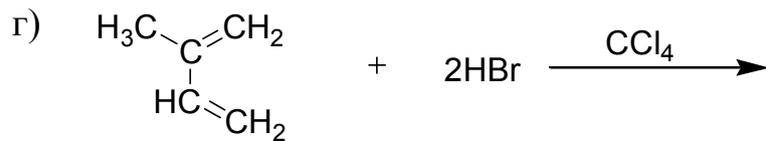
3.3. Предложите структуры и названия диенов и диенофилов, возможных предшественников следующих соединений, и приведите реакции диенового синтеза:





3.4. Закончите уравнения реакций:





Определение структурной формулы

3.5.

- а) Какова структурная формула углеводорода C_6H_{10} , который при озонлизе образует смесь диацетила и формальдегида?
- б) При добавлении 1,3-бутадиена к раствору тетрацианэтилена в тетрагидрофуране выделяется бесцветный кристаллический продукт состава $C_{10}H_6N_4$. Установите строение этого соединения.
- в) Какое строение имеет диен C_5H_8 , если при его озонлизе образуются формальдегид CH_2O , уксусный альдегид CH_3CHO и глиоксаль $OHC-CHO$?
- г) При озонлизе диена состава C_6H_{10} образовались формальдегид CH_2O и янтарный альдегид $OHC-CH_2-CH_2-CHO$. Напишите структурную формулу исходного углеводорода и назовите его.
- д) В результате действия брома на диеновый углеводород образовался 2,5-дибромгексен-3. Какова формула исходного углеводорода? В какие положения прошло присоединение?
- е) Продукт присоединения двух атомов брома к 1,3-бутадиену при окислении в жестких условиях дает бромуксусную кислоту $BrCH_2COOH$. Как прошло присоединение брома к диену?
- ж) Продукт 1,4-присоединения брома к алкадиену при озонлизе дает бромацетон $BrCH_2-CO-CH_3$. Какое строение имеет исходный углеводород?
- з) Углеводород $C_{11}H_{20}$ при каталитическом гидрировании поглощает 2 моля водорода, а в результате энергичного окисления образует следующие вещества: $CH_3-CH_2-CO-CH_3$, $HOOC-CH_2-CH_2-COOH$ и CH_3-CH_2-COOH . Напишите его структуру, название и схемы всех превращений.
- и) Какова структура углеводорода C_7H_{10} , который при гидрировании присоединяет 3 моля водорода, образуя соединение состава C_7H_{16} , а при окислении в жестких условиях дает $CH_3-CO-CH_2-CH_3$ и $HOOC-COOH$? Напишите уравнения всех реакций и назовите продукты.
- к) Соединение C_3H_5Br при нагревании с металлическим натрием дает углеводород C_6H_{10} , при окислении которого $KMnO_4$ в кислой среде образуется янтарная кислота $HOOC-CH_2-CH_2-COOH$. Установите строение исходного соединения. Приведите схемы реакций.

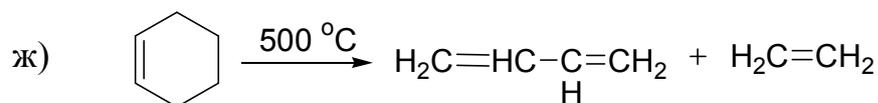
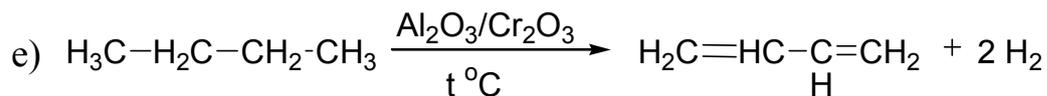
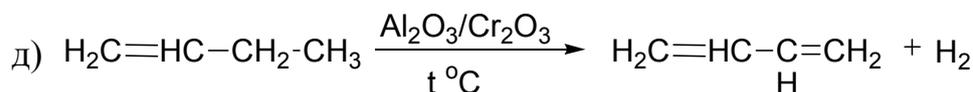
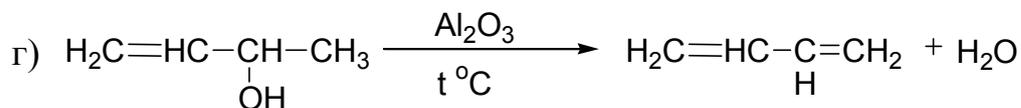
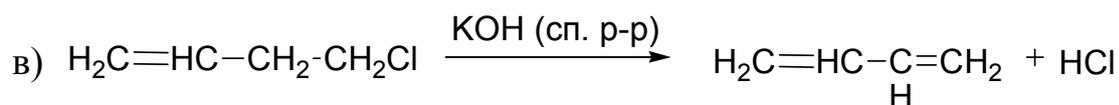
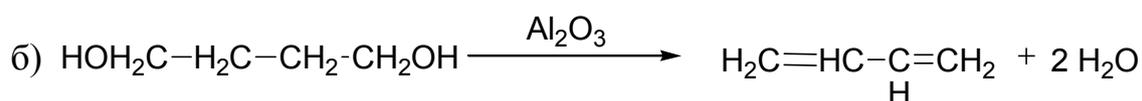
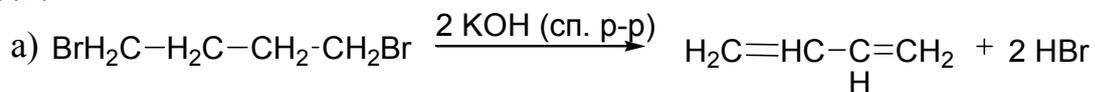
л) Какие соединения образуются при энергичном окислении продукта присоединения 1 моля брома к 1,3-бутадиену: 1) в положение 1,2? 2) в положение 1,4? Напишите схемы превращений.

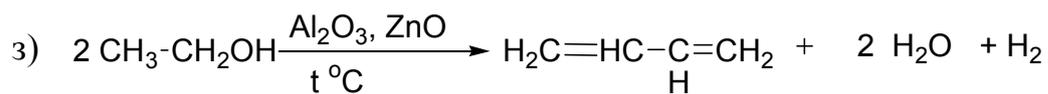
м) При термической полимеризации бутадиена-1,3, помимо высокомолекулярного полимера, образуется димер, который не склонен к дальнейшей полимеризации. Для установления строения димера был проведен ряд опытов, в результате которых получены следующие данные: а) димер гидрируется с образованием этилциклогексана; б) при действии брома 1 моль димера присоединяет 2 моля брома; в) в результате деструктивного окисления димера образуется карбоксиадипиновая кислота. Напишите уравнение реакции образования димера и назовите его, а также уравнения реакций, приведших к установлению структуры димера.

н) Озонолиз олефинового углеводорода I приводит к смеси трех органических веществ: метилпропилкетона, диметилкетона и соединения II. Соединение II окисляют, обрабатывают едким натром и подвергают электролизу. При этом наблюдается выделение пропилена. Идентифицируйте соединения I и II, напишите уравнения всех реакций.

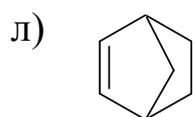
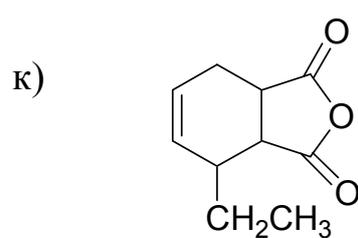
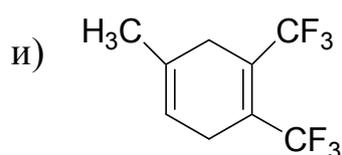
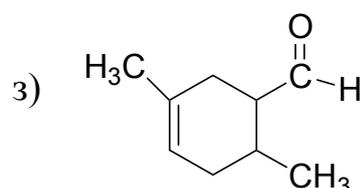
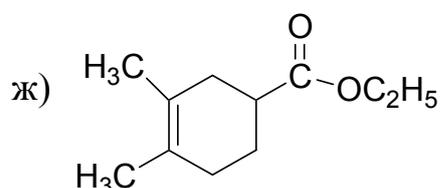
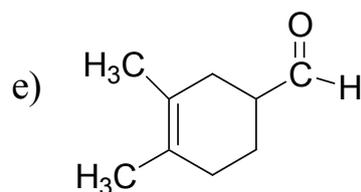
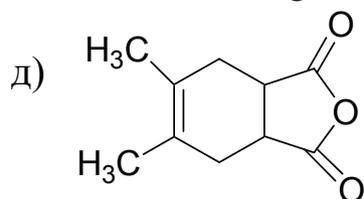
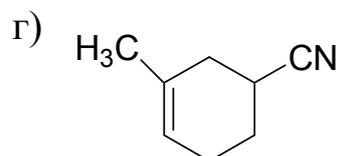
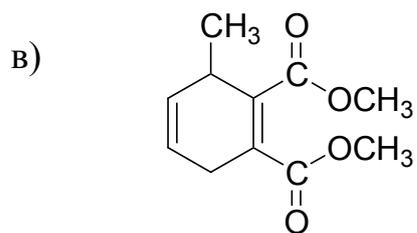
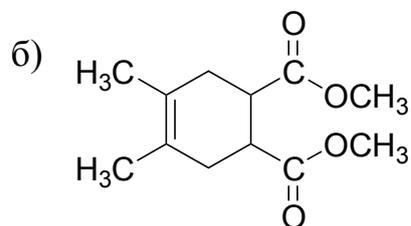
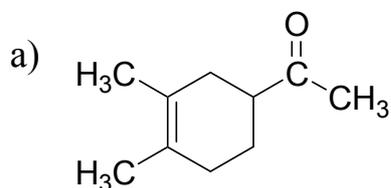
ОТВЕТЫ

3.1.

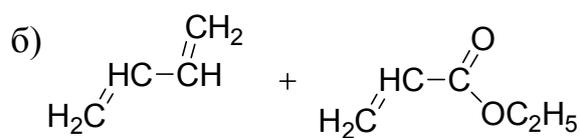
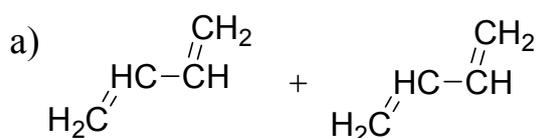


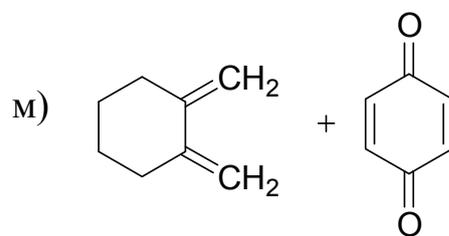
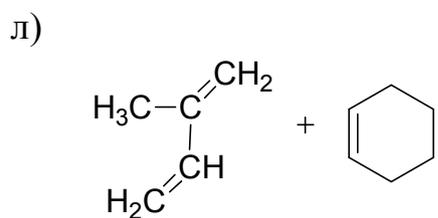
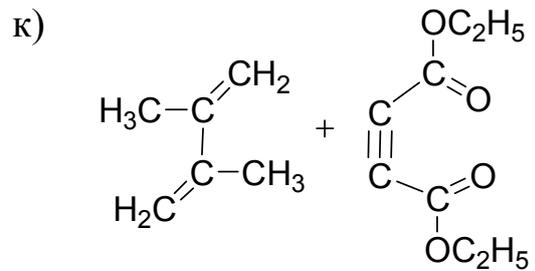
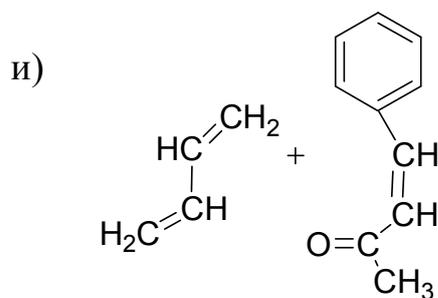
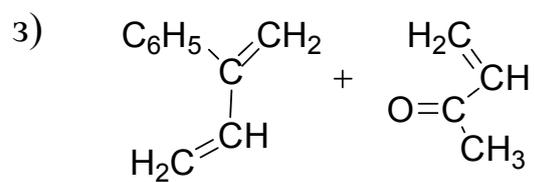
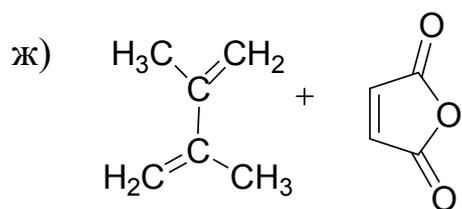
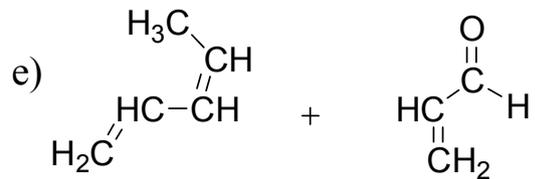
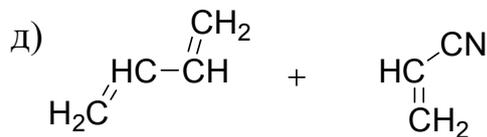
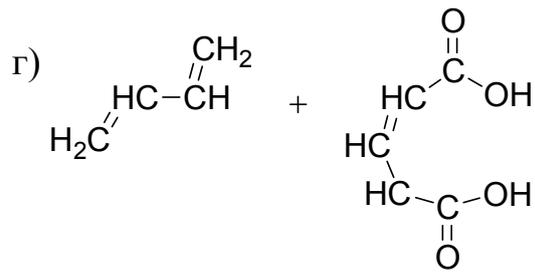
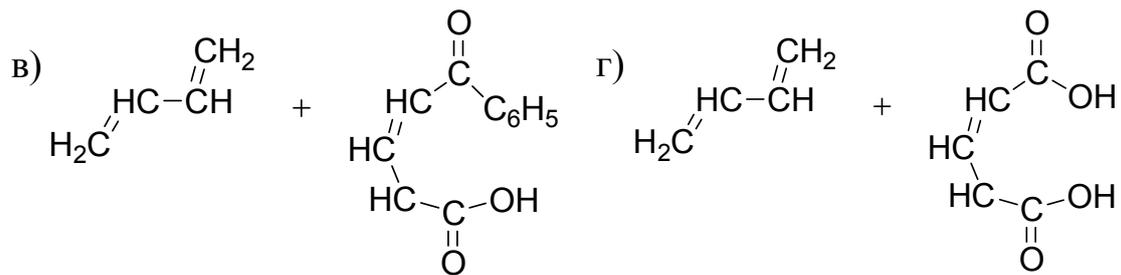


3.2.

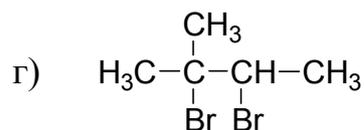
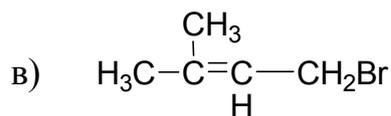
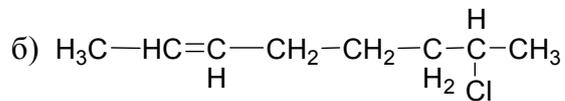
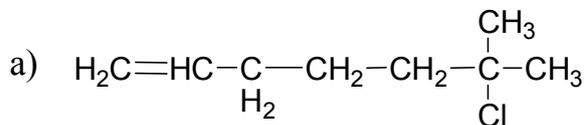


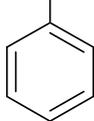
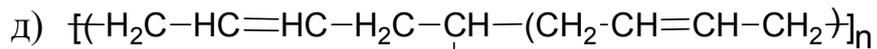
3.3.





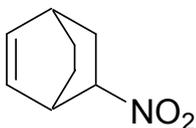
3.4.



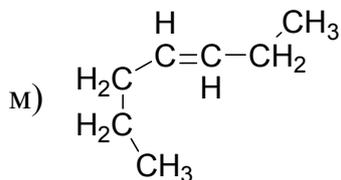
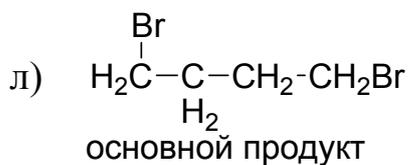
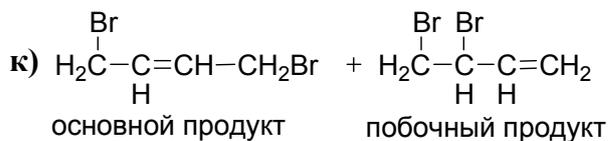
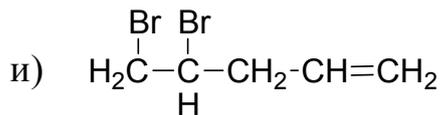
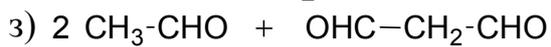
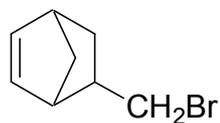


синтетический каучук Буна

е)

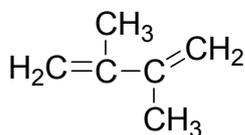


ж)

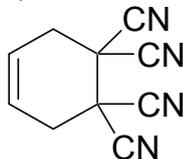


3.5.

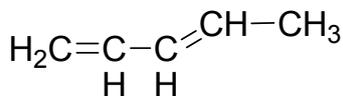
а) C_6H_{10}



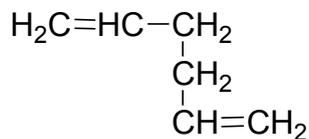
б) $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_4$



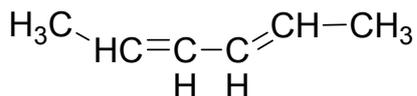
в) C_5H_8



г) C_6H_{10}

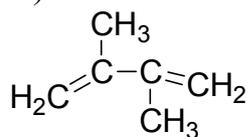


д) C_5H_8

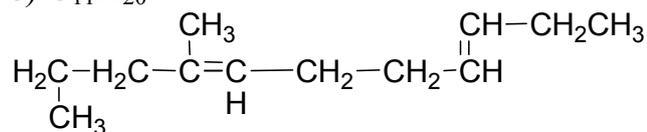


е) 1,4-присоединение

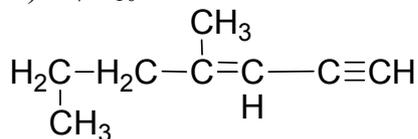
ж)



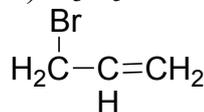
з) $\text{C}_{11}\text{H}_{20}$



и) C_7H_{10}



к) $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$



л)

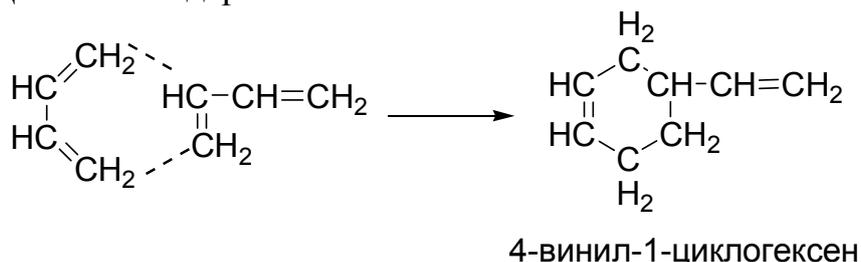
а) 2,3-дибромпропановая кислота и CO_2

б) бромуксусная кислота

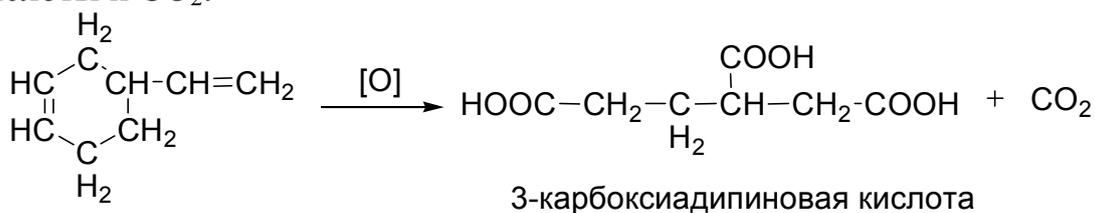
м) Из анализа данных задачи следует, что:

а) димер содержит шестичленный цикл (т. к. дает при гидрировании этилциклогексен);

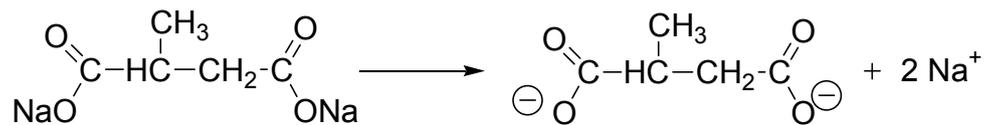
б) имеет две π -связи, поскольку присоединяет 2 моля брома на 1 моль димера. Можно предположить, что димеризация проходит по реакции Дильса–Альдера:



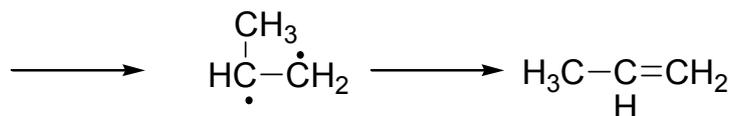
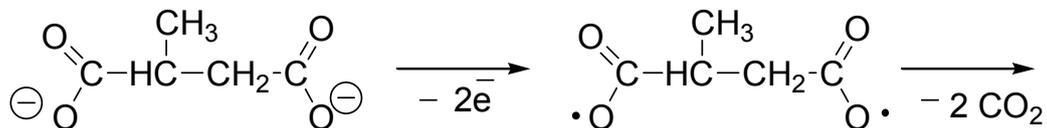
Окисление димера приводит к образованию карбоксиадипиновой кислоты и CO_2 :



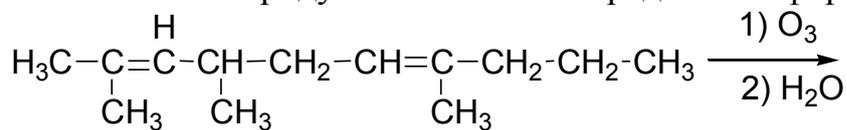
н) Поскольку при озонлизе получены три продукта, олефин был диеном и соединение (II) является диальдегидом. Диальдегид при окислении превратился в двухосновную кислоту. Пропилен может быть получен при электролизе соли следующей кислоты:



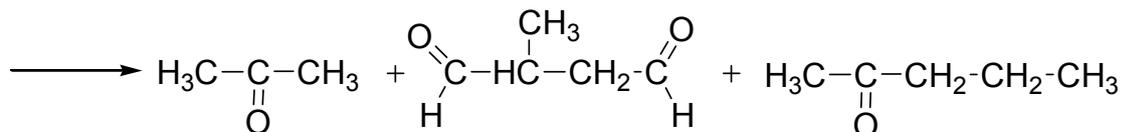
Анод:



На основании продуктов озонлиза представим формулу олефина (I):



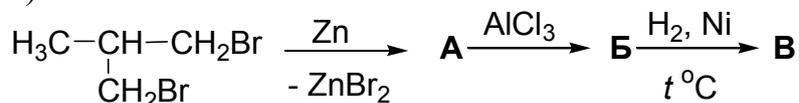
2,7-диметил-2,6-декадиен



4. ЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

4.1. Осуществите следующие превращения:

а)



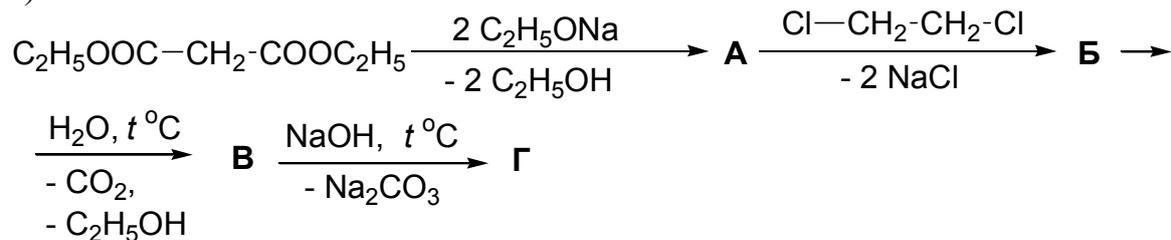
б)



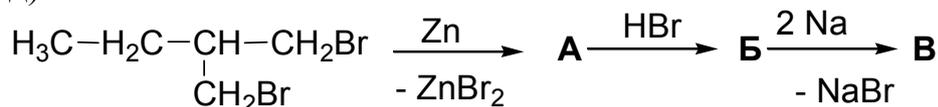
в)



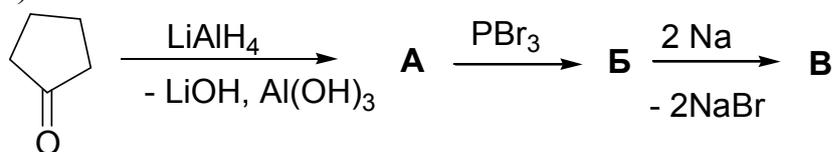
г)



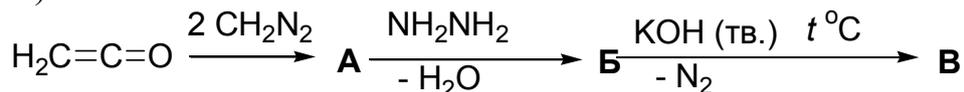
д)



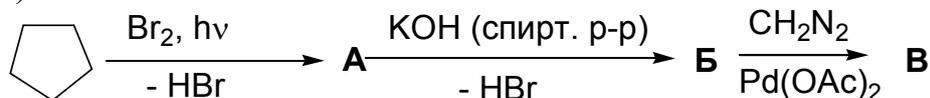
е)

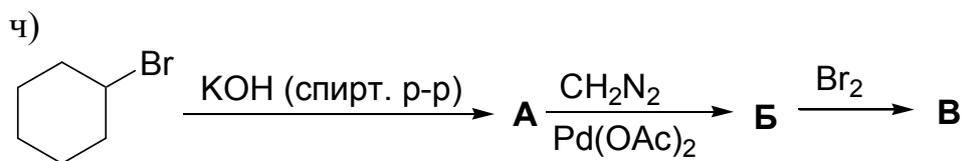
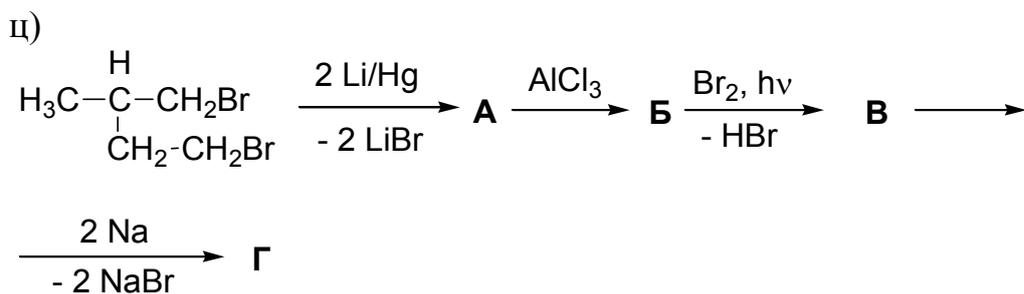
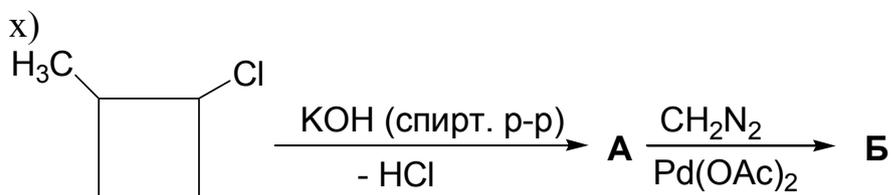
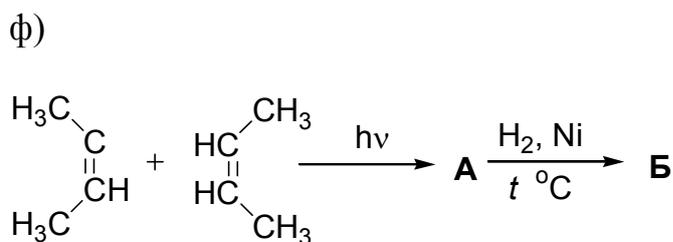
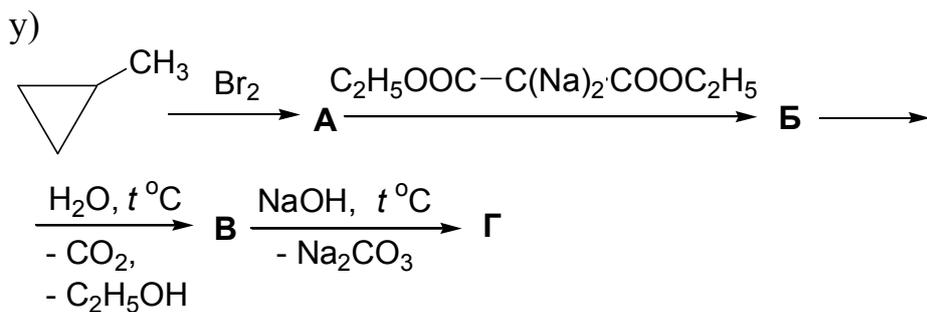
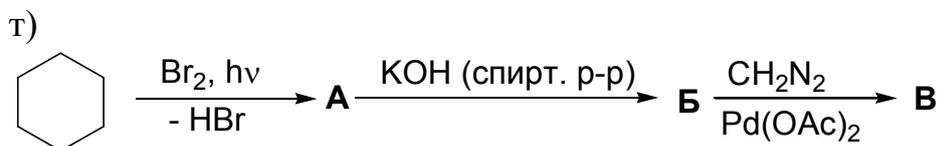
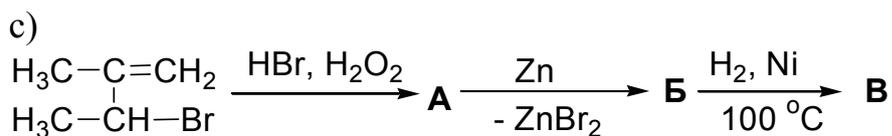


ж)

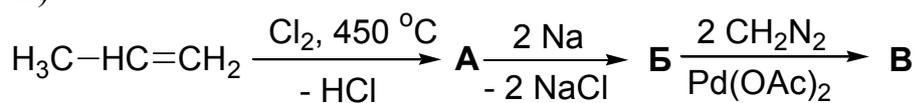


з)

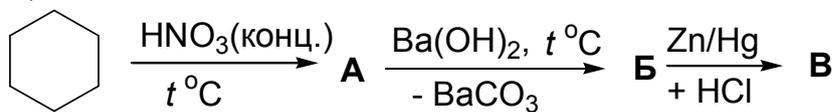




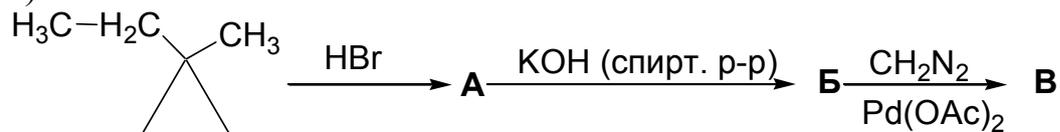
ш)



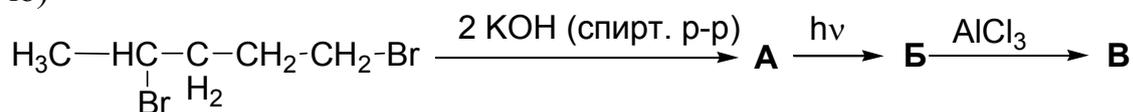
щ)



э)

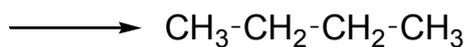
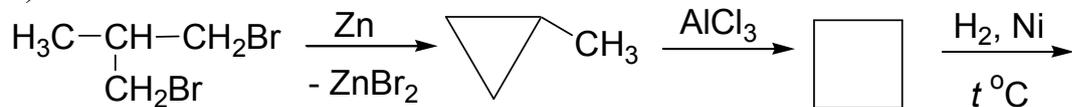


ю)

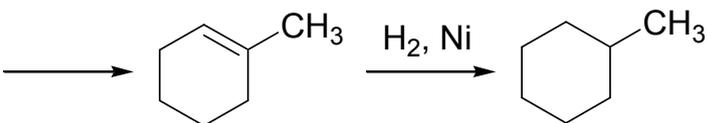
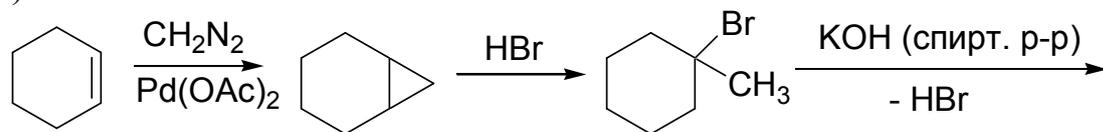


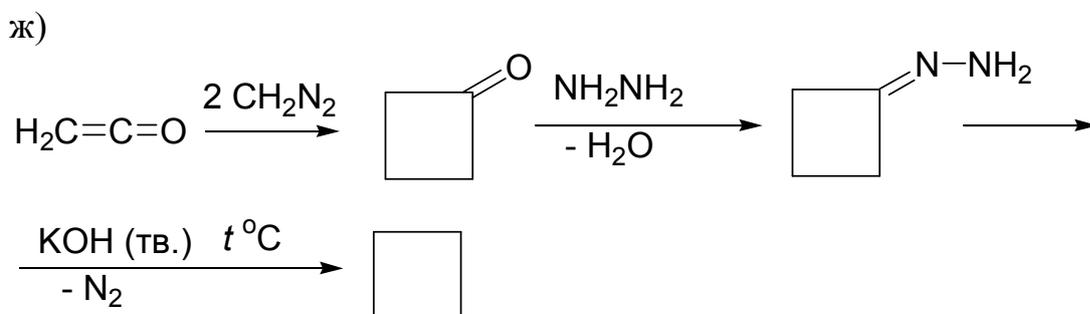
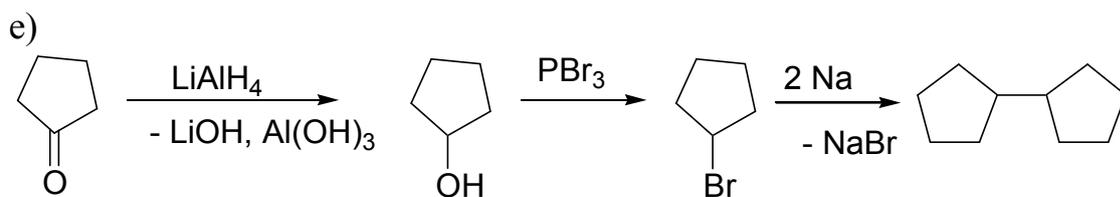
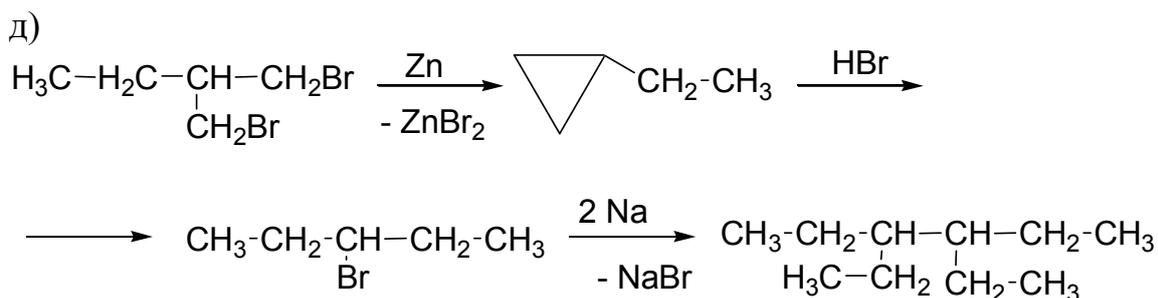
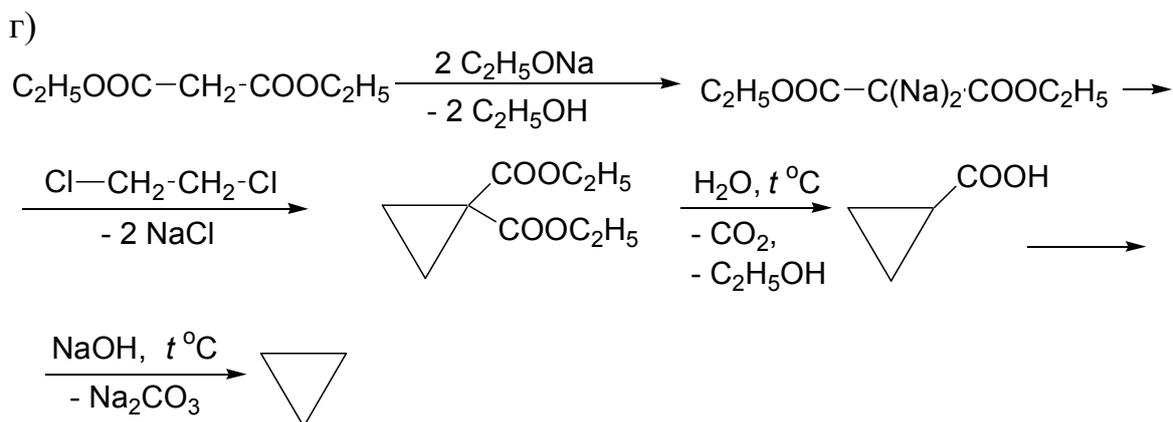
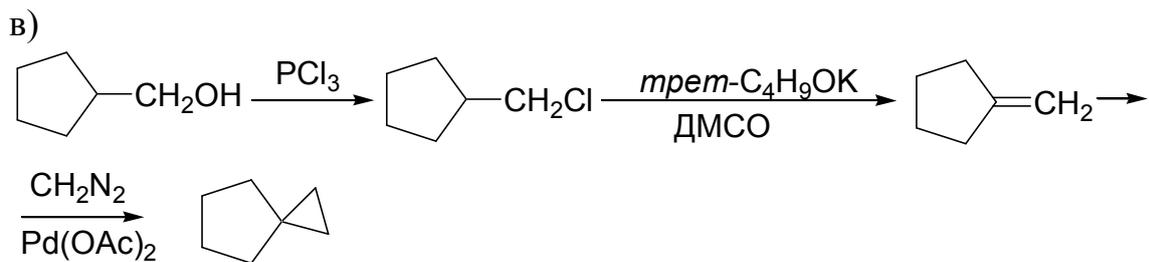
ОТВЕТЫ

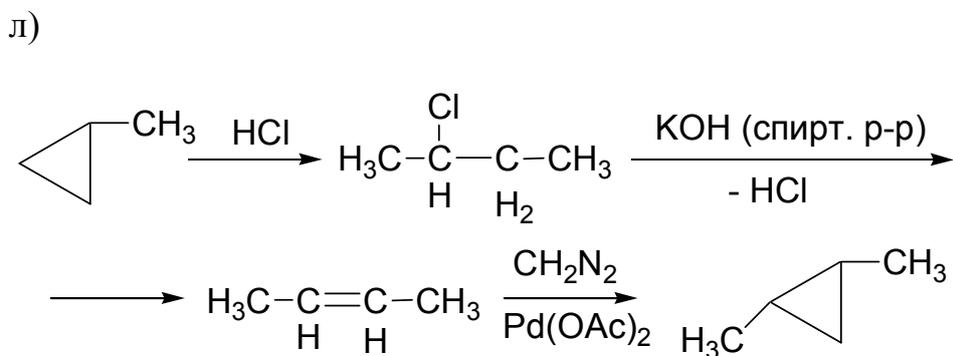
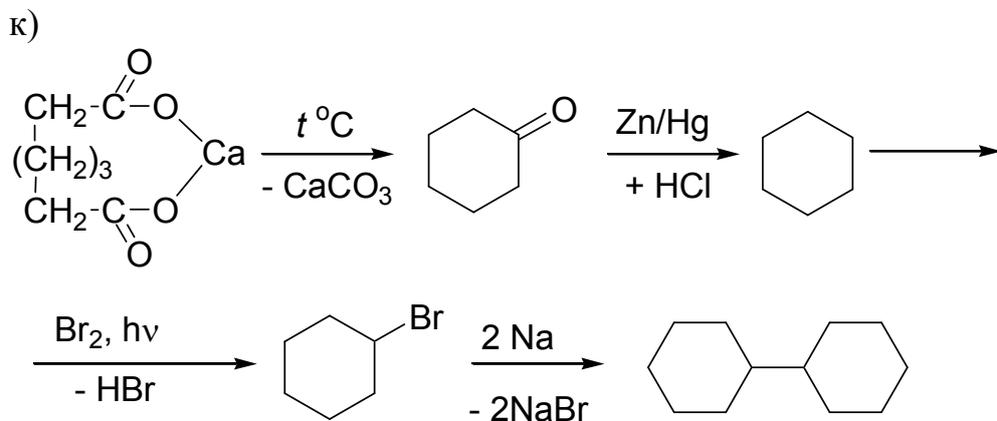
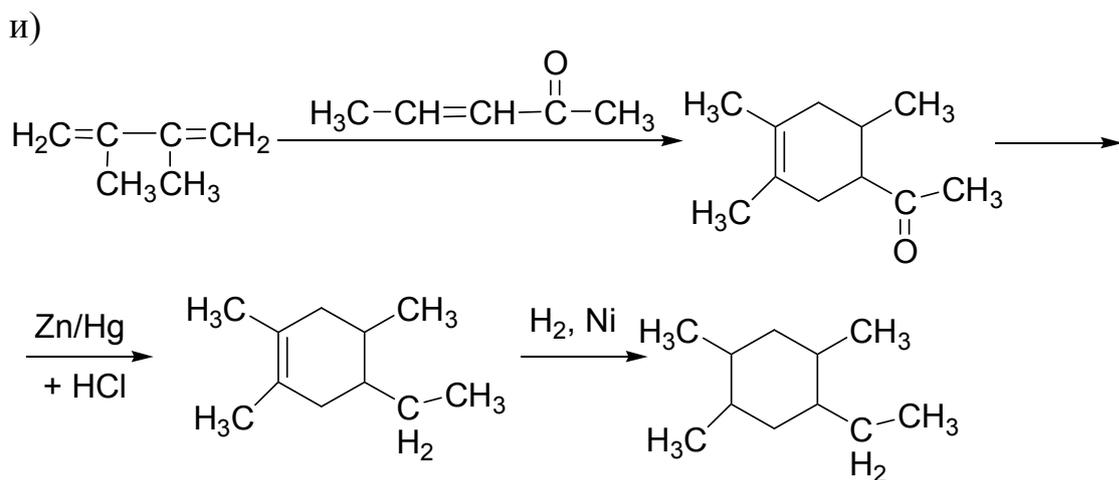
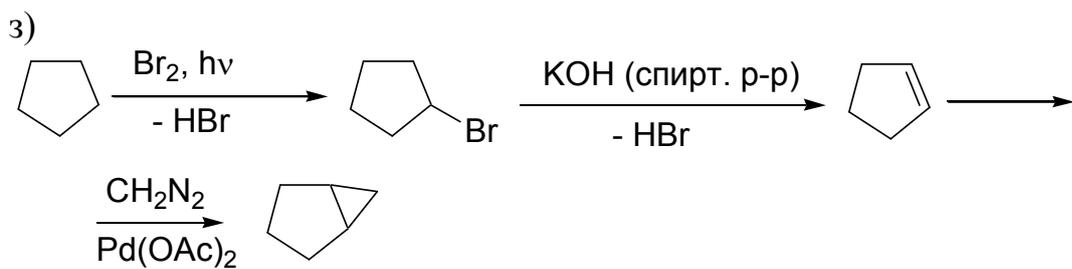
а)



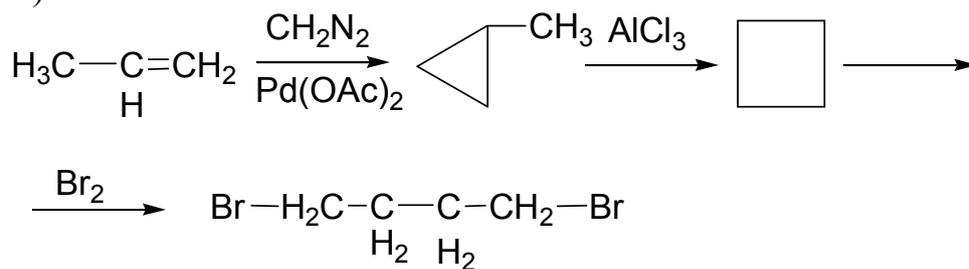
б)



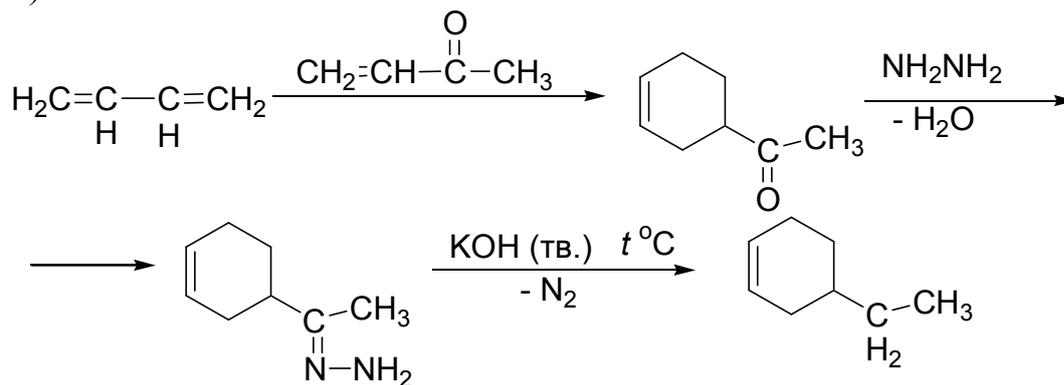




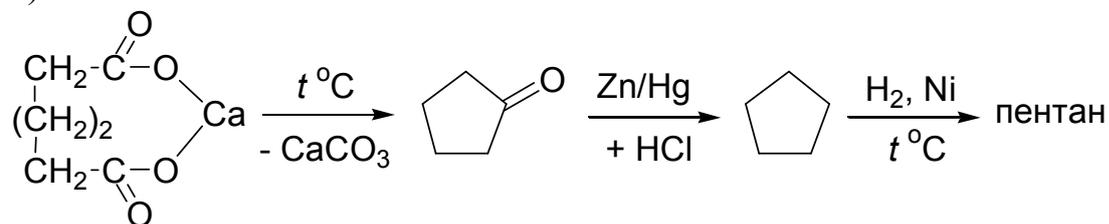
М)



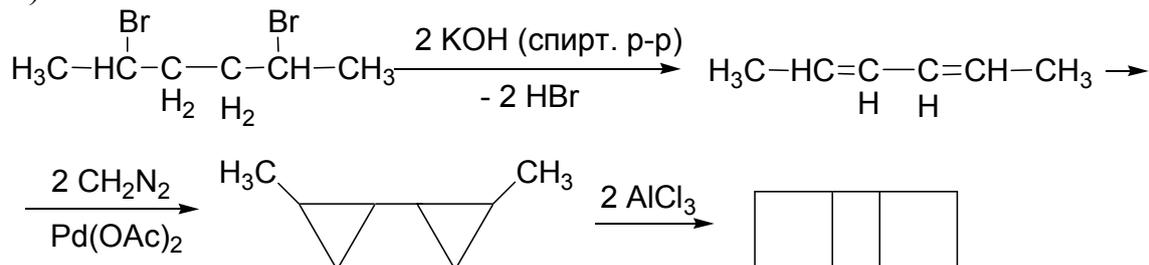
Н)

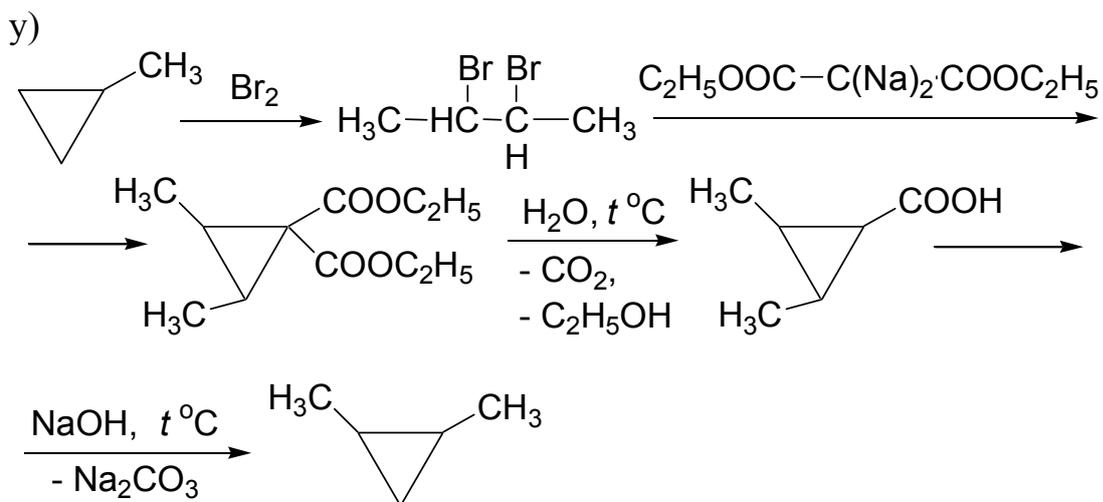
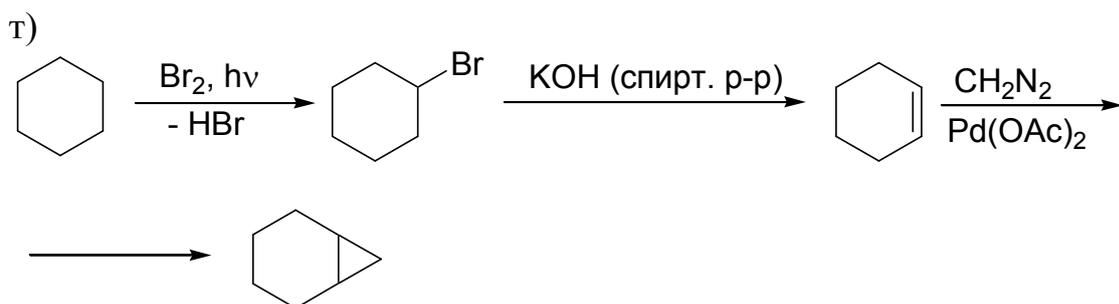
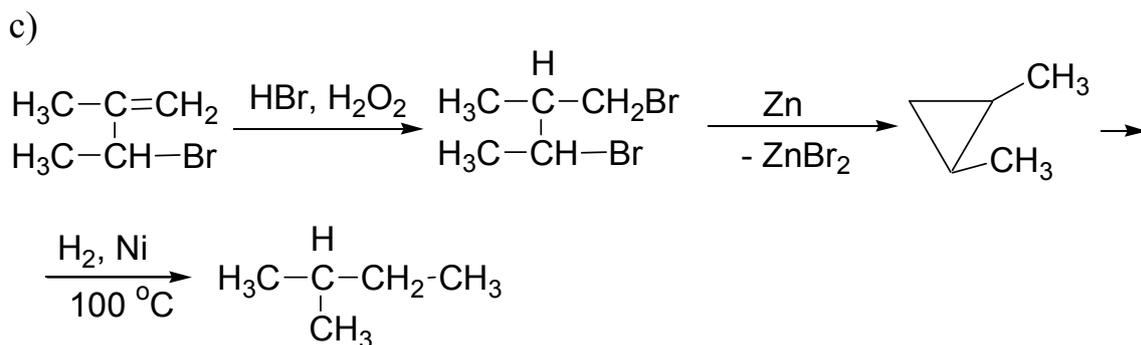
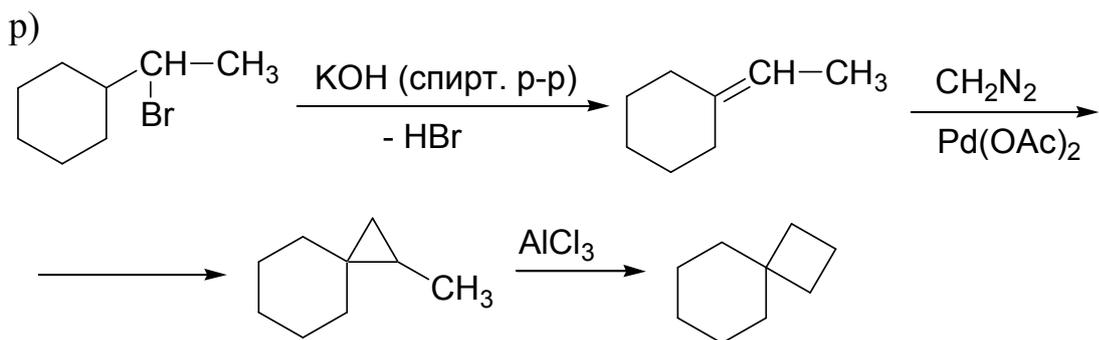


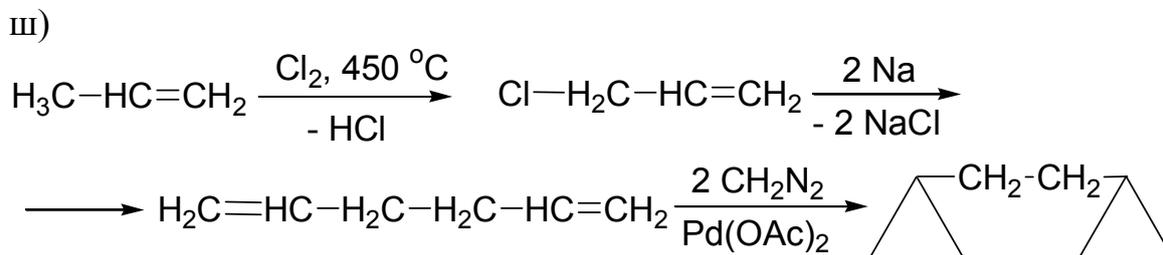
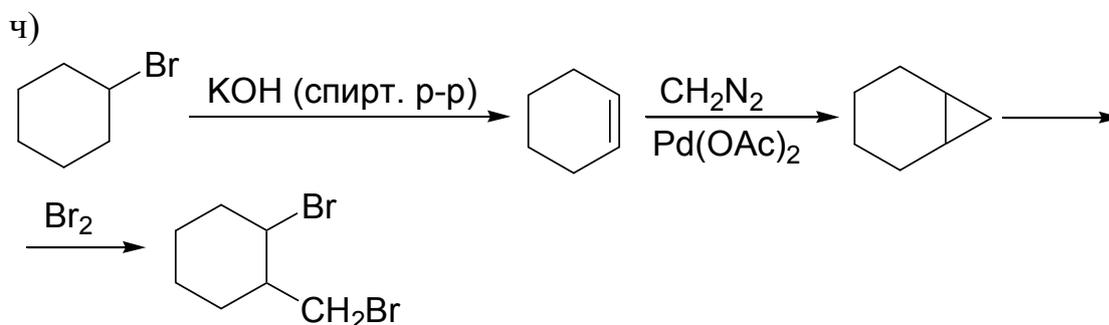
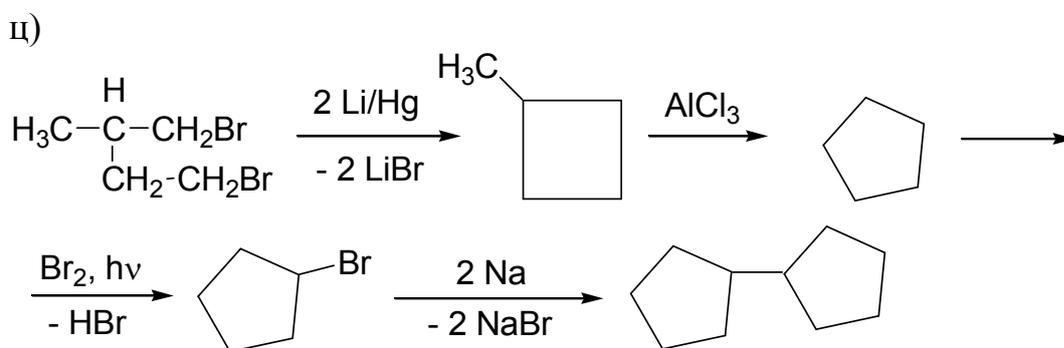
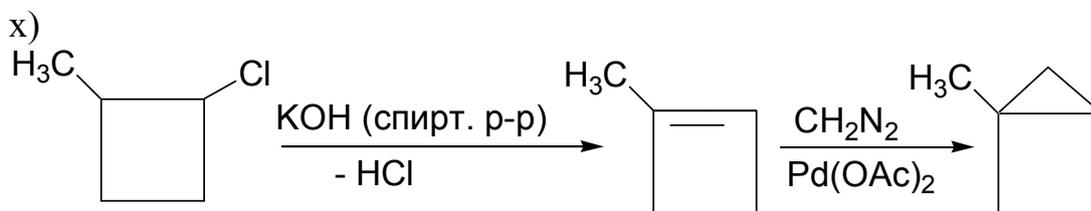
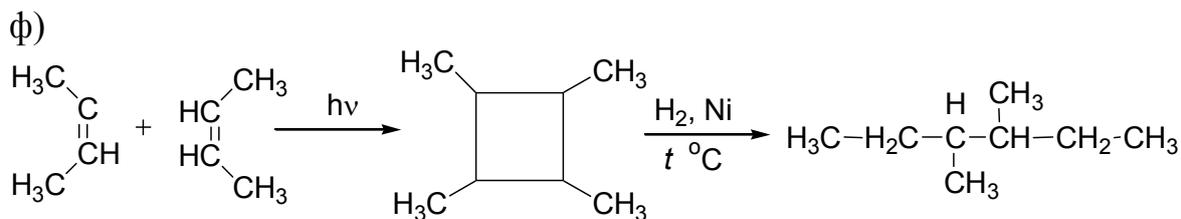
о)



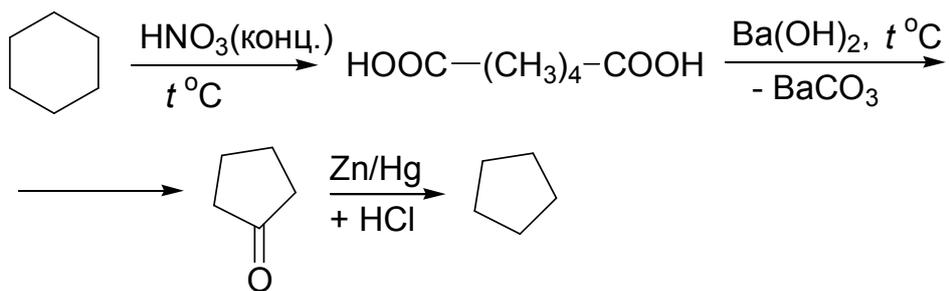
п)



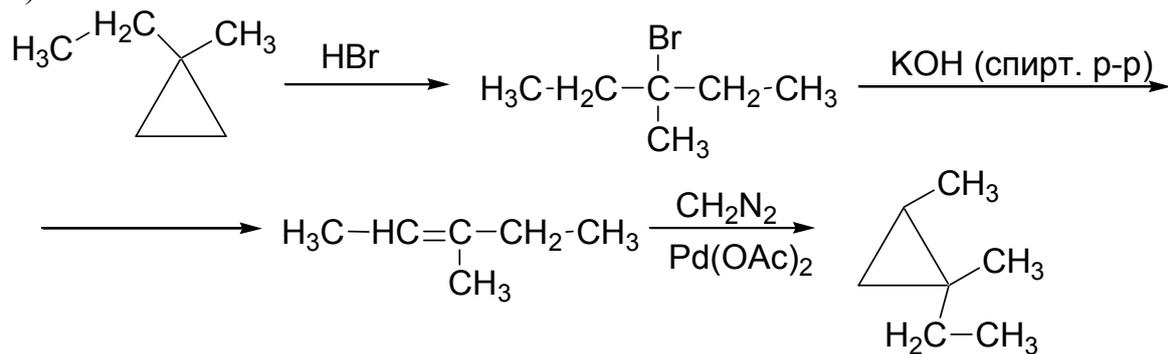




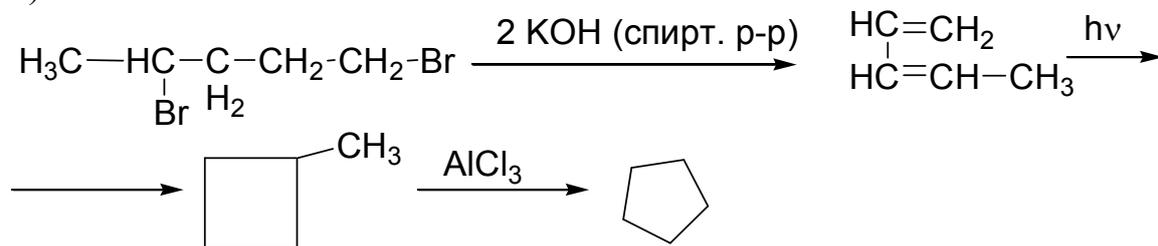
ш)



э)



ю)



5. АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Способы получения

5.1. 1) Напишите уравнение реакции между избытком спиртового раствора щелочи и следующими дигалогенидами. Продукты реакции назовите по ИЮПАК и рациональной номенклатурам.

- | | |
|----------------------------------|-----------------------------------|
| а) 1,1-дибром-3-метилбутаном | б) 2,2-дибромбутаном |
| в) 1,2-дибром-3-метилбутаном | г) 1,2-дибромбутаном |
| д) 2,2-дихлорпропаном | е) 2,3-дихлор-4-метилгексаном |
| ж) 1,2-дибром-3,3-диметилбутаном | з) 1,2-дихлор-4,4-диметилпентаном |
| и) 2,2-дихлор-3,3-диметилбутаном | к) 3,3-дихлорпентаном |
| л) 1,1-диод-3-метилбутаном | м) 3,4-дибром-2,2-диметилпентаном |

2) Получите из соответствующих дигалогенпроизводных нижеперечисленные алкины и назовите их по другой номенклатуре:

- | | |
|-------------------------------|-------------------------|
| н) изопропилацетилен | о) 3,4-диметил-1-пентин |
| п) <i>трет</i> -бутилацетилен | р) этилацетилен |
| с) 4-метил-2-пентин | т) 3,3-диметил-1-бутин |
| у) пропилацетилен | ф) диметилацетилен |
| х) метилизопропилацетилен | ц) 1-бутин |
| ч) 4-метил-1-пентин | ш) 3-метил-1-пентин |
| щ) метилэтилацетилен | э) 1-пентин |
| ю) 2-пентин | |

5.2. Напишите, с помощью каких реактивов, реакций и в каких условиях можно осуществить следующие превращения:

- 1-пентен в пропилацетилен
- 3-метил-1-бутен в 3-метил-1-бутин
- 1-гексен в бутилацетилен
- 3,3-диметил-1-бутен в 3,3-диметил-1-бутин
- 1-бутин в 2-бутин

- е) 1-пентин в 2-пентин
- ж) 4-метил-1-пентен в 4-метил-2-пентин
- з) бромистый бутил в 1-бутин
- и) пропиловый спирт в метилацетилен
- к) 3,3-диметил-1-бутанол в *трет*-бутилацетилен
- л) 1-бром-4-метилпентан в 4-метил-2-пентин
- м) амиловый спирт в пропилацетилен
- н) ацетон в метилацетилен
- о) 3-метил-1-хлор-2-бутанол в изопронилацетилен
- п) 2-пентанол в метилэтилацетилен
- р) 2-бутен в 2-бутин
- с) 1-пентанол в 1-пентин
- т) изопронилэтилен в изопронилацетилен
- у) изоамилэтилен в метилизобутилацетилен
- ф) изоамиловый спирт в изопронилацетилен
- х) диэтилкетон в метилэтилацетилен
- ц) дипропилкетон в этилпропилацетилен
- ч) ацетальдегид в ацетилен
- ш) пропионовый альдегид в метилацетилен
- щ) 4-метил-1-пентен в 4-метил-2-пентин
- э) изопентиловый спирт в 3-метил-1-бутин
- ю) 4-метил-1-пентен в метилизопронилацетилен

5.3. Используя в качестве исходных веществ ацетилен, амид натрия и соответствующий алкилгалогенид, получите следующие гомологи ацетилена. К какому типу химического превращения относится каждая стадия синтеза?

- | | |
|----------------------------------|-------------------------------|
| а) диэтилацетилен | б) метилацетилен |
| в) бутилацетилен | г) <i>втор</i> -бутилацетилен |
| д) <i>ди-втор</i> -бутилацетилен | е) диизобутилацетилен |
| ж) <i>ди-трет</i> -бутилацетилен | з) диизопронилацетилен |
| и) изоамилацетилен | к) метилизобутилацетилен |

- | | |
|-------------------------------|-------------------------------|
| л) <i>трет</i> -амилацетилен | м) неопентилацетилен |
| н) метилэтилацетилен | о) изопропилацетилен |
| п) этилизопропилацетилен | р) изобутилацетилен |
| с) <i>трет</i> -бутилацетилен | т) пропилацетилен |
| у) дипропилацетилен | ф) диметилацетилен |
| х) аллилацетилен | ц) диаллилацетилен |
| ч) дибутилацетилен | ш) диметилэтилацетиленилметан |
| щ) триметилацетиленилметан | э) этилацетилен |
| ю) пентилацетилен | |

Химические свойства

6.4. Какие гомологи ацетилена нужно взять, чтобы получить по реакции М.Г.Кучерова следующие кетоны? Напишите уравнения реакций, укажите их условия. Объясните, почему получают кетоны, а не непредельные спирты.

- | | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| а) 3-метил-2-гексанон | б) 4-метил-3-гексанон |
| в) 3-гептанон | г) 5-метил-2-гексанон |
| д) метилизобутилкетон | е) метил- <i>трет</i> -бутилкетон |
| ж) метилизопропилкетон | з) метилбутилкетон |
| и) 3,4-диметил-2-пентанон | к) диэтилкетон |
| л) метил- <i>втор</i> -бутилкетон | м) метилпропилкетон |
| н) метилэтилкетон | о) диметилкетон |
| п) метилизоамилкетон | р) метил- <i>трет</i> -амилкетон |
| с) метил- <i>нео</i> -пентилкетон | т) изопропилизобутилкетон |
| у) дипропилкетон | ф) 2-гексанон |
| х) 3-гексанон | ц) 2-пентанон |
| ч) 3-пентанон | ш) 3-метил-2-бутанон |
| щ) 3,3-диметил-2-бутанон | э) этилпропилкетон |
| ю) 4-метил-2-пентанон | |

5.5. Напишите схемы следующих превращений, используя реакции отщепления и присоединения. Дайте названия исходным, конечным и промежуточным продуктам реакций.

- а) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHBr-CH}_2\text{Br} \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHBr}_2\text{-CH}_3$
- б) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CBr}_2\text{-CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CHBr-CHBr-CH}_3$
- в) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHBr}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CBr}_2\text{-CH}_3$
- г) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHBr}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CHBr-CH}_3$
- д) $(\text{CH}_3)_2\text{-CHCH}_2\text{-CHCl}_2 \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{-CHCCl}_2\text{-CH}_3$
- е) $\text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{Cl} \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CCl}_2\text{-CH}_3$
- ж) $(\text{CH}_3)_2\text{-CHCH}_2\text{-CHBr}_2 \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{-CHCCl}_2\text{-CH}_3$
- з) $\text{CH}_3\text{-CHBr-CH}_2\text{Br} \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CCl}_2\text{-CH}_3$
- и) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CCl}_2\text{-CH}_3$
- к) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CCl}_2\text{-CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CHBr-CHBr-CH}_3$
- л) $\text{CH}_2\text{Br-CH}_2\text{Br} \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CHCl}_2$
- м) $\text{CH}_3\text{-CHBr}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{Br-CH}_2\text{Br}$
- н) геминальный дигалогенид \longrightarrow вицинальный дигалогенид
- о) вицинальный дигалогенид \longrightarrow геминальный дигалогенид
- п) алкин \longrightarrow геминальный дигалогенид
- р) алкин \longrightarrow вицинальный дигалогенид
- с) 1,2-дибромбутан \longrightarrow 2,2-дибромбутан
- т) 2,3-дибромбутан \longrightarrow 2,2-дибромбутан
- у) 1-бутен \longrightarrow 2,2-дибромбутан
- ф) пропилен \longrightarrow 2,2-дихлорпропан
- х) алкен \longrightarrow геминальный дигалогенид

- ц) 1,2-дихлорпропан \longrightarrow 2,2-дихлорпропан
- ч) 1-пентен \longrightarrow 2,2-диiodпентан
- ш) 1,2-дихлорпентан \longrightarrow 2,2-диiodпентан
- щ) 2,2-диiodпентан \longrightarrow 1,2-дихлорпентан
- э) 1,2-дихлоргексан \longrightarrow 2,2-дихлоргексан
- ю) 1,1-дибромпропан \longrightarrow 2,2-дибромпропан

5.6. При помощи каких реакций можно отличить друг от друга следующие соединения? Используйте качественные реакции, реакции озонирования, окисления).

- а) этилацетилен от диметилацетилена и бутана
- б) 1-бутин от 2-бутина
- в) 2-пентин от 1-пентина
- г) неопентилацетилен от метил-*трет*-бутилацетилена
- д) 2,5-диметил-3-гексин от 3,5-диметил-1-гексина
- е) диметилэтилацетиленилметан от этилизопропилацетилена
- ж) триметилацетиленилметан от диэтилацетилена
- з) изопропилацетилен от метилэтилацетилена
- и) *трет*-бутилацетилен от метилизопропилацетилена
- к) 1-гексин от 2-гексина и 3-гексина
- л) этилацетилен от 1,3-бутадиена
- м) 3-метил-1-бутин от 2-метил-1,3-бутадиена
- н) 1-пентин от 1,4-пентадиена и 2-пентена
- о) *трет*-амилацетилен от метилизобутилацетилена
- п) триэтилацетиленилметан от 3-нонина
- р) ацетилен от этана
- с) ацетилен от этилена и этана
- т) пропин от пропана и пропена
- у) этилацетилен от этилэтилена

- ф) метилацетилен от пропана
- х) этилацетилен от бутана и 2-бутена
- ц) изопронилацетилен от изопронилэтилена
- ч) изопронилацетилен от изопентана
- ш) изобутилацетилен от изобутилэтилена
- щ) изобутилацетилен от изогексана
- э) циклогексен от 3-гексина
- ю) метилацетилен от пропилена

5.7. 1) Напишите реакцию взаимодействия по Реппе в присутствии ацетиленида меди между следующими соединениями и назовите продукты реакции:

- а) ацетиленом и 1 молекул формальдегида
- б) ацетиленом и 2 молекулами формальдегида
- в) ацетиленом и 1 молекул ацетальдегида
- г) ацетиленом и 2 молекулами ацетальдегида
- д) метилацетиленом и формальдегидом
- е) этилацетиленом и формальдегидом
- ж) ацетиленом и 1 молекул пропаналя
- з) ацетиленом и 2 молекулами пропаналя
- и) метилацетиленом и пропаналем ацетальдегидом
- к) этилацетиленом и пропаналем
- л) метилацетиленом и ацетальдегидом
- м) изопронилацетиленом и формальдегидом
- н) изопронилацетиленом и ацетальдегидом

2) Используя реакцию конденсации Фаворского между ацетиленом или 1-алкинами и кетонами, синтезируйте следующие спирты:

- | | |
|--------------------------------|-------------------------------------|
| о) диметилацетиленилкарбинол | п) диэтилацетиленилкарбинол |
| р) метилэтилацетиленилкарбинол | с) 2-метил-3-пентин-2-ол |
| т) 3-метил-4-гексин-2-ол | у) метилизопронилацетиленилкарбинол |
| ф) 2,5-диметил-3-гексин-2-ол | х) 4-метил-5-гептин-4-ол |
| ц) 3,6-диметил-4-гептин-3-ол | ч) 2-метил-3-гексин-2-ол |

ш) 3-метил-4-гептин-3-ол
э)

щ) 3,6-диметил-4-гептин-3-ол
ю)

Определение структурной формулы

5.8.

а) Напишите структурную формулу углеводорода с молекулярной массой 68, если известно, что он реагирует с бромом, с аммиачным раствором оксида серебра, а при гидратации дает метилизопропилкетон. Все реакции напишите.

б) Углеводород состава C_6H_{10} присоединяет две молекулы брома, с аммиачным раствором хлорида одновалентной меди дает осадок, при окислении дает изопропилуксусную и угольную кислоты. Определите структуру углеводорода и напишите уравнения указанных реакций.

в) Углеводород состава C_5H_8 обесцвечивает раствор брома и водный раствор перманганата калия. При энергичном окислении образует смесь уксусной и пропионовой кислот. Напишите структурную формулу углеводорода и уравнения всех реакций.

г) Определите строение углеводорода C_5H_8 , если известно, что он не реагирует с аммиачным раствором хлорида одновалентной меди, при неполном восстановлении образует алкен, озонлизом которого получены уксусный и пропионовый альдегиды. Все реакции напишите.

д) Установите строение углеводорода с молекулярной массой 82, который с аммиачным раствором оксида серебра дает осадок, а в результате гидратации дает кетон, реакцией восстановления которого по Кижнеру получен 2-метилпентан.

е) Определите строение углеводорода C_7H_{12} , который дает положительную качественную реакцию на концевую тройную связь, при гидратации по Кучерову дает кетон, реакцией Кижнера из которого получен диметилдиэтилметан.

ж) Углеводород состава C_6H_{10} дает при гидрировании 2-метилпентан, в условиях реакции Кучерова присоединяет одну молекулу воды с образованием кетона, не реагирует с аммиачным раствором хлорида одновалентной меди. Каково строение этого углеводорода? Все указанные реакции приведите.

з) Какова структурная формула C_4H_6 , присоединяющего 4 атома брома и дающего при кипячении с водой в присутствии серной кислоты и сульфата ртути метилэтилкетон?

и) Углеводород имеет молекулярную массу 96. Он присоединяет 2 моля брома, при восстановлении дает 2-метилгексан, при окислении образует уксусную и изовалериановую кислоты. Определите структурную формулу, назовите углеводород и напишите все реакции.

к) Определите строение вещества состава C_6H_{10} , которое присоединяет две молекулы бромистоводородной кислоты с образованием геминального дигалогенида $C_6H_{12}Br_2$, реагирует с амидом натрия, а при окислении образует 3-метилбутановую кислоту и углекислый газ.

л) Два изомерных углеводорода имеют состав C_7H_{12} . Один из них при гидробромировании дает 2,4-дибром-3,3-диметилпентан, другой – 2,2-дибром-3,3-диметилпентан. Определите строение изомеров, напишите реакции и предложите качественные реакции, при помощи которых их можно отличить друг от друга.

м) Два изомерных углеводорода имеют молекулярную массу 54. Один – при присоединении брома дает 1,2,3,4-тетрабромбутан, другой – 1,1,2,2-тетрабромбутан. Первый при энергичном окислении разрушается до углекислого газа, другой - в тех же условиях дает пропановую кислоту и углекислый газ. Определите строение изомеров, напишите реакции и предложите качественные реакции, при помощи которых их можно отличить друг от друга.

н) Два изомерных углеводорода имеют состав C_5H_8 . Оба при гидрировании дают изопентан. Первый при энергичном окислении дает 2-кетопропановую кислоту и углекислый газ, второй – 2-метилпропановую кислоту и углекислый газ. Определите строение изомеров, напишите реакции.

о) Два изомерных углеводорода состава C_6H_{10} дают при неполном гидрировании 4-метил-1-пентен и тетраметилэтилен соответственно. Первый при энергичном окислении образует изовалериановую кислоту, другой дает бутандион (дикетон). В обоих случаях при окислении выделяется диоксид углерода. Определите строение изомеров, напишите реакции и предложите качественные реакции, при помощи которых их можно отличить друг от друга.

п) Два изомерных углеводорода состава C_5H_8 дали при гидрировании изопентан и н-пентан соответственно. При гидратации по Кучерову первый углеводород образовал метилизопропилкетон, второй дал смесь диэтилкетона и метилпропилкетона. Каково строение углеводородов? Какой качественной реакцией их можно идентифицировать?

- р) Углеводород состава C_5H_8 присоединяет 4 атома хлора, реагирует с аммиачным раствором оксида серебра, при гидратации по Кучерову дает изопропилметилкетон. Какова структурная формула углеводорода?
- с) Углеводород состава C_8H_{10} дает качественные реакции на концевую тройную связь. При неполном гидрировании на неактивном платиновом катализаторе превращается в углеводород C_8H_{14} , который при озоноллизе образует 2,3-диметилбутандиаль и формальдегид. Определите строение углеводорода и назовите его. Напишите все реакции.
- т) Углеводород имеет молекулярную формулу C_6H_6 . Он обесцвечивает раствор брома, дает осадок с аммиачным раствором оксида серебра, при исчерпывающем гидрировании превращается в *n*-гексан. При деструктивном окислении образуются уксусная кислота, малоновая кислота (пропандиовая) и диоксид углерода. Определите строение углеводорода и назовите его. Напишите все реакции.
- у) Углеводород по данным элементного анализа имеет состав C_7H_8 . При хлорировании он превращается в октахлорид $C_7H_8Cl_8$. При взаимодействии с аммиачным раствором хлорида одновалентной меди дает вещество состава $C_7H_6Cu_2$. При неполном гидрировании на неактивном платиновом катализаторе дает диметилдивинилметан. Определите строение углеводорода и назовите его. Напишите все реакции.
- ф) Вещество состава C_4H_6 дает качественную реакцию на концевую тройную связь. При нагревании над активированным углем при $500\text{ }^\circ\text{C}$ образуется ароматический углеводород – *симм*-триэтилбензол. При гидрохлорировании образует геминальный дигалогенид. Определите строение углеводорода. Напишите все реакции.
- х) Два изомерных углеводорода состава C_5H_8 . При гидрировании образуют *n*-пентан. Один из них вступает в реакцию Фаворского с ацетоном и образует третичный спирт 2-метил-3-гептин-2-ол, другой – в эту реакцию не вступает, но вступает в реакцию диенового синтеза. Определите строение изомеров, дайте им названия. Напишите все реакции.
- ц) Из ацетилена было получено вещество состава C_4H_4 . При взаимодействии с аммиачным раствором оксида серебра оно давало C_4H_3Ag , при гидрировании – бутан, при гидрохлорировании одним молем HCl – C_4H_5Cl , полимеризующееся в $(-C_4H_5Cl-)_n$. Определите строение углеводорода. Напишите реакции его получения и всех превращений.

ч) Вещество состава $C_{10}H_{18}$ не дает осадка при взаимодействии с аммиачным раствором оксида серебра и хлорида одновалентной меди. При частичном гидрировании на неактивном платиновом катализаторе из него получается продукт $C_{10}H_{20}$, который при озонлизе дает метилэтилуксусный альдегид. Определите строение углеводорода, дайте ему название. Напишите все реакции.

ш) Установите строение углеводорода C_6H_{10} , присоединяющего четыре атома брома, не реагирующего с аммиачным раствором хлорида одновалентной меди, при действии воды в присутствии солей ртути и серной кислоты дает смесь метилизобутилкетона и этилизопропилкетона.

щ) Какой углеводород с молекулярной массой 82 при энергичном окислении образует только пропионовую кислоту, а при каталитической гидратации по Кучерову – метилпропилкетон?

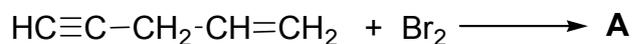
э) Установите строение соединения C_5H_8 , которое с аммиачным раствором оксида меди дает красный осадок, а при окислении перманганатом калия в кислой среде превращается в изомасляную кислоту.

ю) При реакции 1-гексина с *трет*-бутилмагниййодидом выделяется газообразное вещество с молекулярной массой 58. Оно не растворяется в концентрированной серной кислоте, не дает реакции с бромом, не обесцвечивает раствор перманганата калия. Установите строение этого вещества.

Задачи повышенной сложности

5.9.

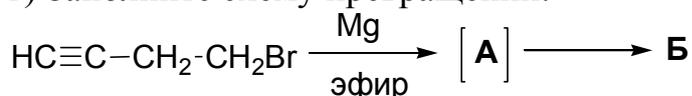
а) Напишите продукт присоединения молекулярного брома к следующему енину.



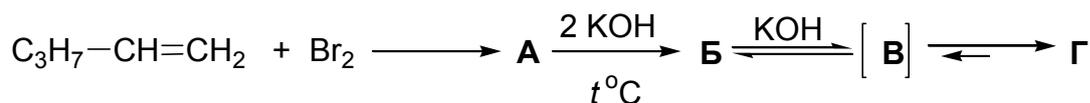
б) Каким образом можно превратить дибутилацетилен в *цис*-дибутилэтилен?

в) Осуществите гидратацию этилацетилена против правила Марковникова.

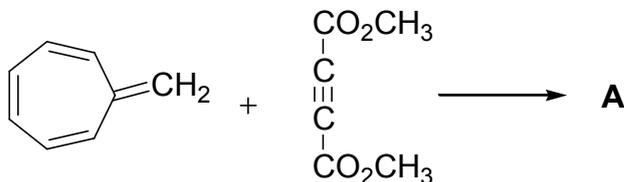
г) Заполните схему превращений:



д) Заполните схему превращений:



е) Напишите продукт следующей перициклической реакции:

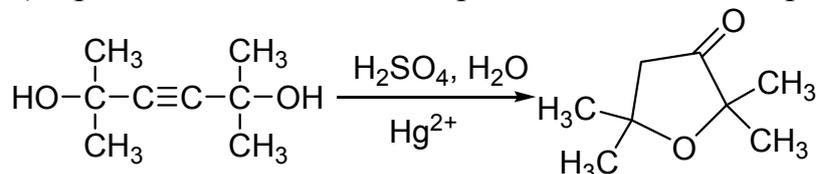


ж) Диспалюр, феромон (половой аттрактант) моли, синтезируют приведенной ниже последовательностью реакций. Расшифруйте структуру промежуточных продуктов.



з) Проведите окислительную конденсацию 1-бутина.

и) Предложите механизм образования данного продукта реакции:



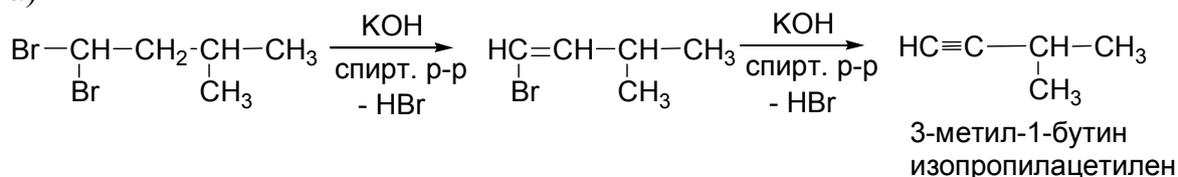
к) Из ацетилена получите бицикло-[1,1,0]-бутан.

ОТВЕТЫ

5.1. Отщепление галогеноводорода под действием спиртового раствора щелочи происходит по правилу Зайцева.

1)

а)



б) 2-бутин, диметилацетилен

в) 3-метил-1-бутин,
изопропилацетилен

г) 1-бутин, этилацетилен

е) 4-метил-2-гексин,
метил-втор-бутилацетилен

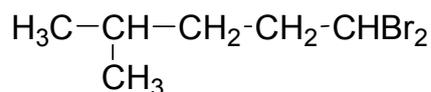
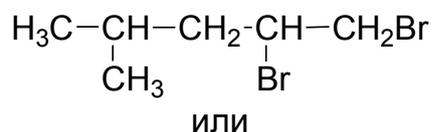
з) 4,4-диметил-1-пентин,
нео-пентилацетилен

к) 2-пентин, метилэтилацетилен

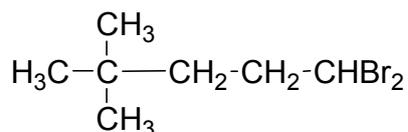
м) 4,4-диметил-2-пентин,
метил-трет-бутилацетилен

2)

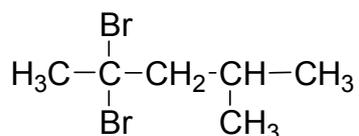
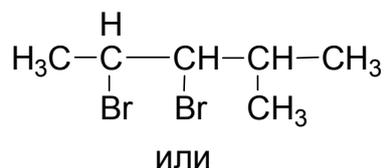
н) 3-метил-1-бутин,



п) 3,3-диметил-1-бутин,



с) метил-изо-пропилацетилен,



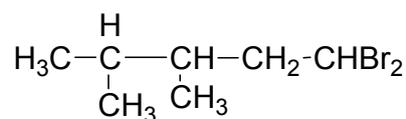
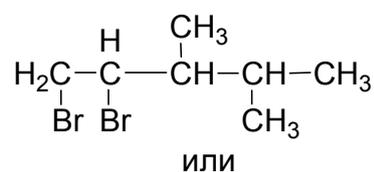
д) пропин, метилацетилен

ж) 3,3-диметил-1-бутин,
трет-бутилацетилен

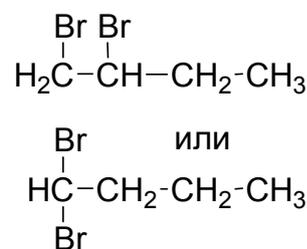
и) 3,3-диметил-1-бутин,
трет-бутилацетилен

л) 3-метил-1-бутин,
изопропилацетилен

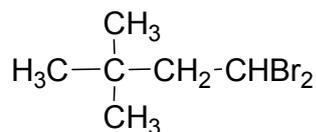
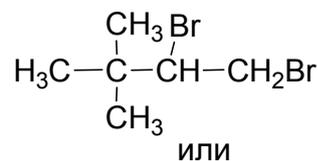
о) втор-изоамилацетилен,



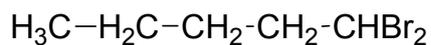
р) 1-бутин,



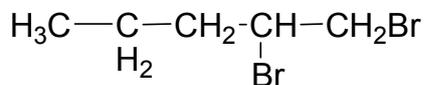
т) трет-бутилацетилен,



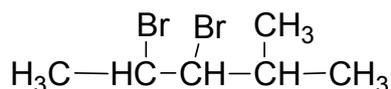
у) 1-пентин,



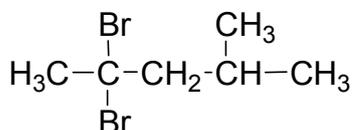
или



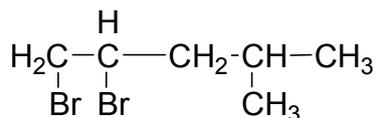
х) 4-метил-2-пентин,



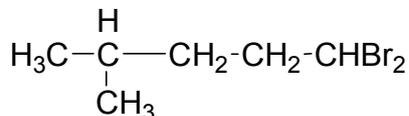
или



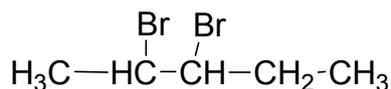
ч) *изо*-бутилацетилен,



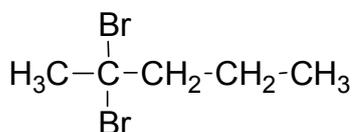
или



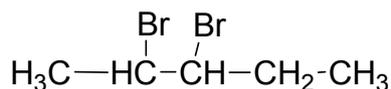
щ) 2-пентин,



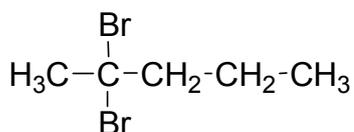
или



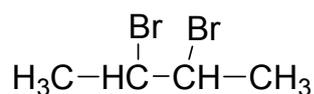
ю) метилэтилацетилен,



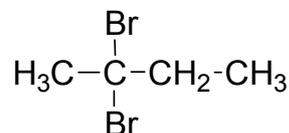
или



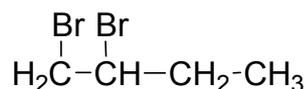
ф) 2-бутин,



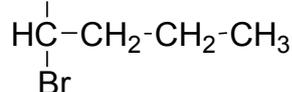
или



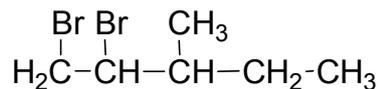
ц) этилацетилен,



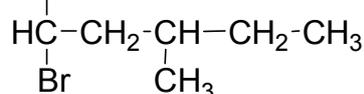
или



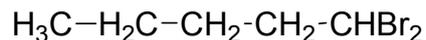
ш) *втор*-бутилацетилен,



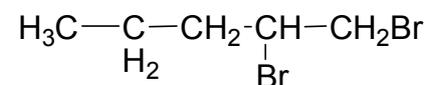
или



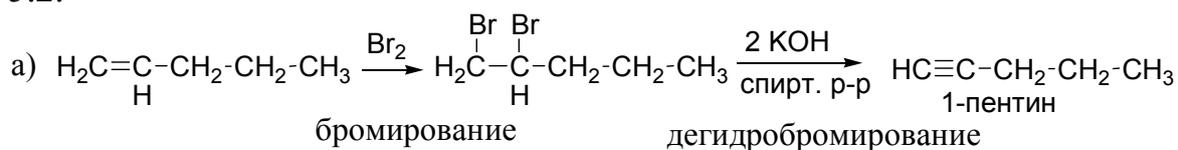
э) пропилацетилен,



или



5.2.



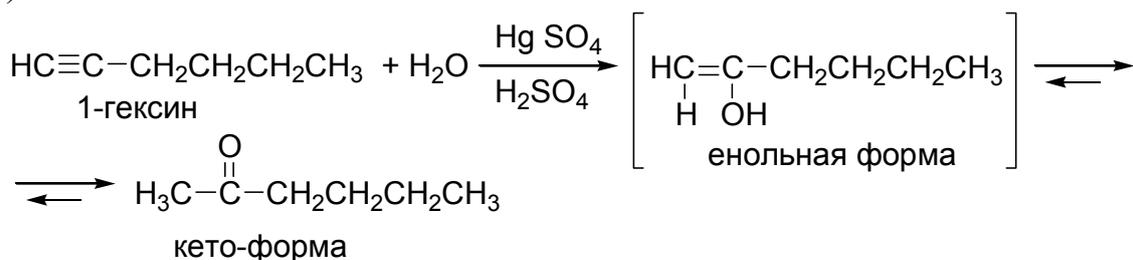
- б) галогенирование (S_E), дегидрогалогенирование;
- в) галогенирование (S_E), дегидрогалогенирование;
- г) галогенирование (S_E), дегидрогалогенирование;
- д) гидрогалогенирование (S_E), дегидрогалогенирование;
- е) гидрогалогенирование (S_E), дегидрогалогенирование;
- ж) гидрогалогенирование (S_E), дегидрогалогенирование, галогенирование (S_E), дегидрогалогенирование;
- з) дегидрогалогенирование, галогенирование (S_E), дегидрогалогенирование;
- и) дегидратация, галогенирование (S_E), дегидрогалогенирование;
- к) дегидратация, галогенирование (S_E), дегидрогалогенирование;
- л) дегидрогалогенирование, гидрогалогенирование, дегидрогалогенирование, галогенирование (S_E), дегидрогалогенирование;
- м) дегидратация, галогенирование, дегидрогалогенирование
- н) восстановление (до спирта), дегидратация, галогенирование, дегидрогалогенирование;
- о) дегидратация, дегидрогалогенирование
- п) дегидратация, галогенирование, дегидрогалогенирование;
- р) галогенирование, дегидрогалогенирование;
- с) дегидратация, галогенирование, дегидрогалогенирование;
- т) галогенирование, дегидрогалогенирование;
- у) гидрогалогенирование, дегидрогалогенирование, галогенирование, дегидрогалогенирование;
- ф) дегидратация, галогенирование, дегидрогалогенирование;
- х) восстановление (до спирта), дегидратация, галогенирование, дегидрогалогенирование;
- ц) восстановление (до спирта), дегидратация, галогенирование, дегидро-

- ф) метилбромид
- ц) аллилбромид
- ш) *трет*-пентилбромид
- э) этилбромид

- х) аллилбромид
- ч) бутилбромид
- щ) *трет*-бутилбромид
- ю) пентилбромид

5.4.

а)

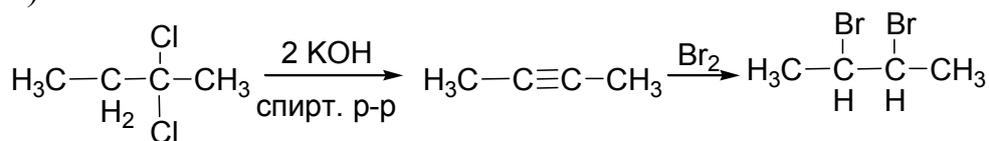


В данной реакции не наблюдается образование ненасыщенного спирта благодаря кето-енольной таутомерии, которая протекает легко вследствие полярности связи О–Н. Ион водорода легко отщепляется от кислорода енола и присоединяется к соседнему углероду, образуя более устойчивую кето-форму.

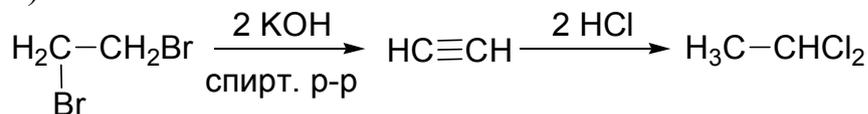
- б) 4-метил-2-гексин
- г) 4-метил-1-пентин
- е) 3,3-диметил-1-бутин
- з) 1-гексин
- к) 2-пентин
- м) 1-пентин
- о) пропин
- р) 3,3-диметил-1-пентин
- т) 2,5-диметил-3-гексин
- ф) 1-гексин
- ц) 1-бутин
- ш) 3-метил-1-бутин
- э) 2-гексин

- в) 2-гептин
- д) 4-метил-1-пентин
- ж) 3-метил-1-бутин
- и) 3,4-диметил-1-пентин
- л) 3-метил-1-пентин
- н) 1-бутин
- п) 5-метил-1-гексин
- с) 3,3-диметил-1-бутин
- у) 3-гептин
- х) 2-гексин
- ч) 2-пентин
- щ) 3,3-диметил-1-бутин
- ю) 4-метил-2-пентин

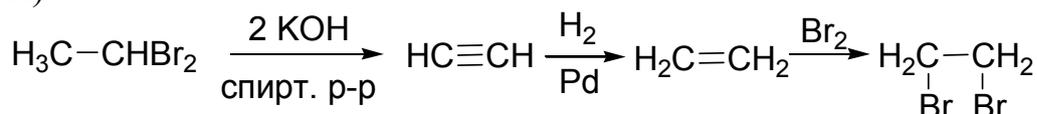
к)



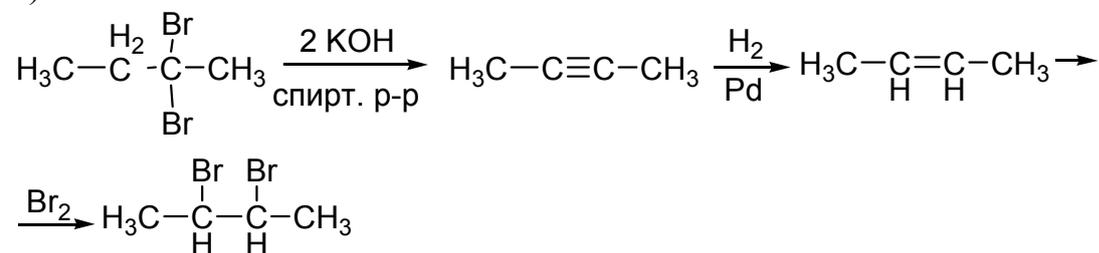
л)



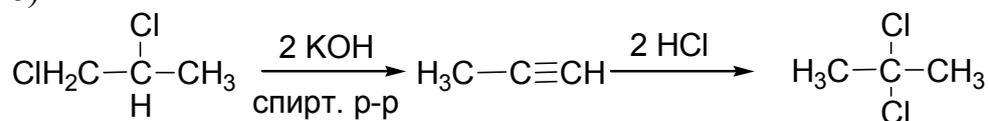
м)



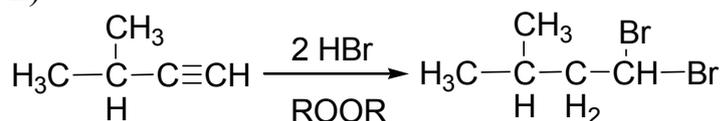
н)



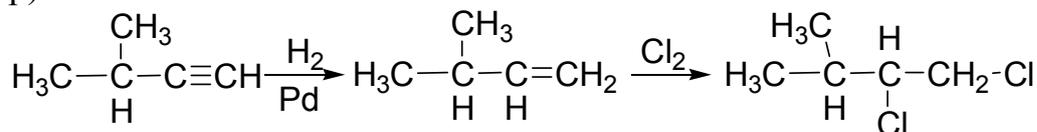
о)



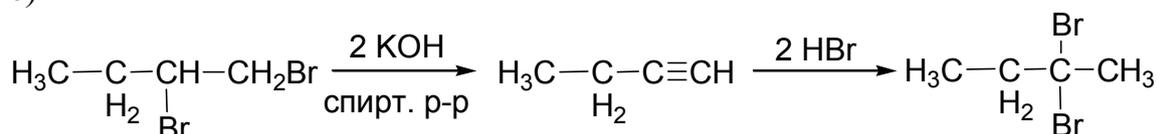
п)



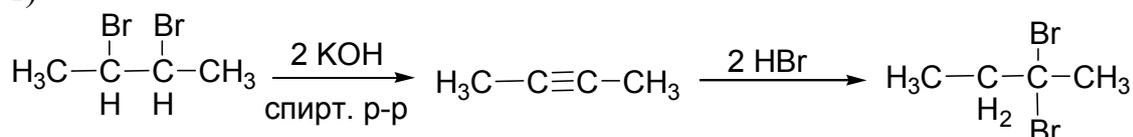
р)



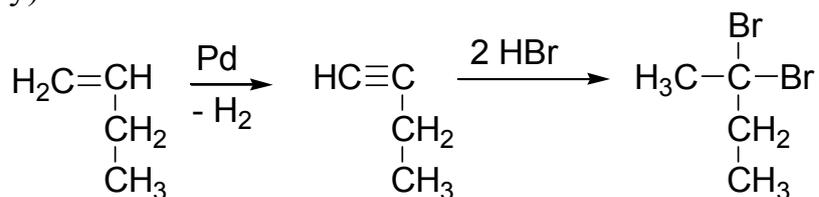
с)



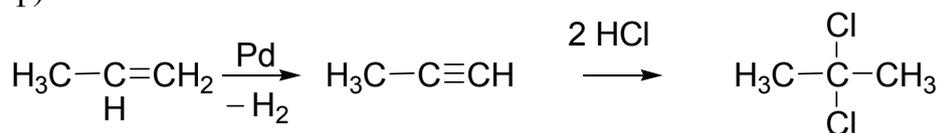
т)



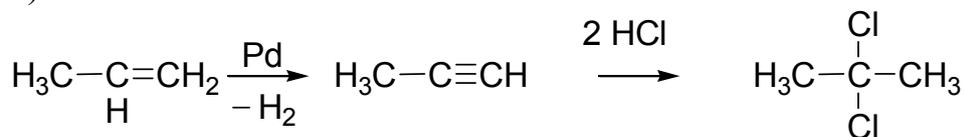
y)



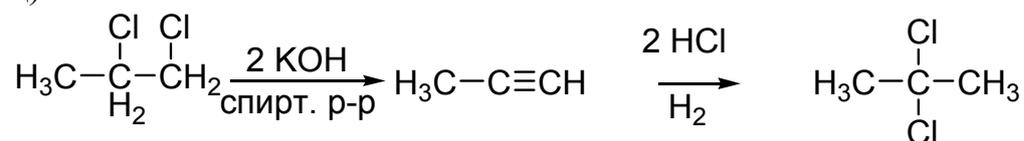
ф)



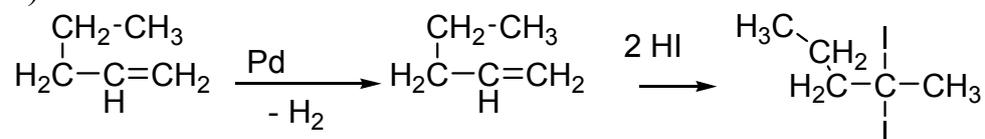
х)



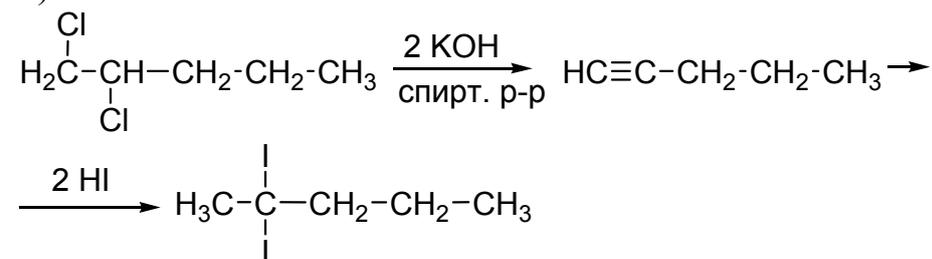
ц)



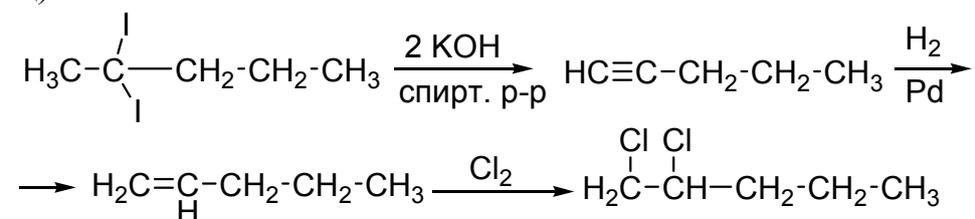
ч)



ш)



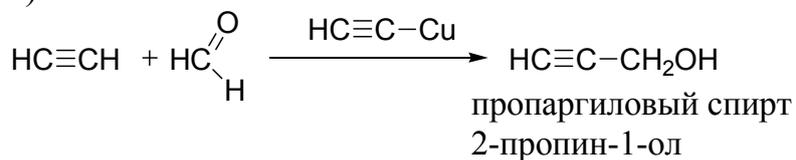
щ)



Алканы не вступают в эти реакции.

5.7. 1) реакция Реппе

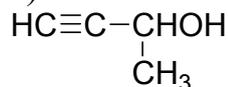
а)



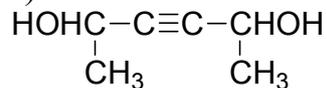
б)



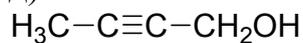
в)



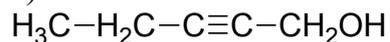
г)



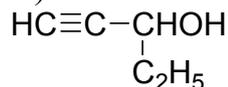
д)



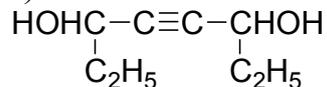
е)



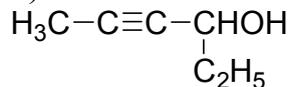
ж)



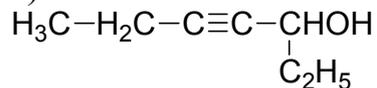
з)



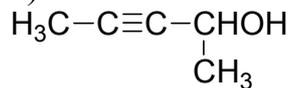
и)



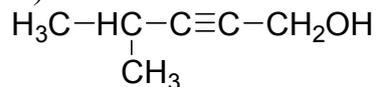
к)



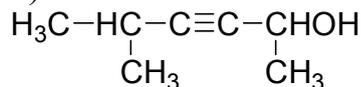
л)



м)

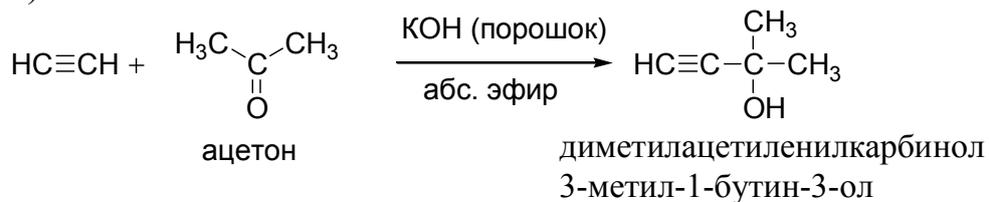


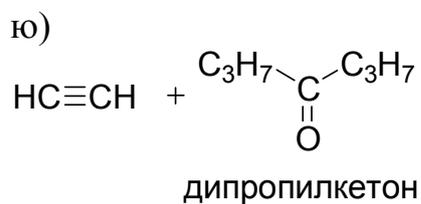
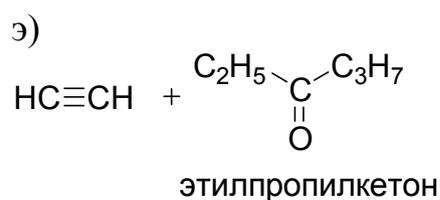
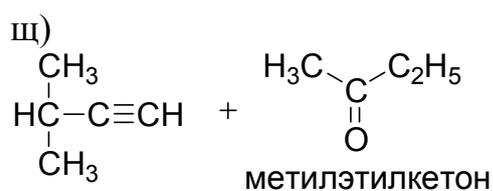
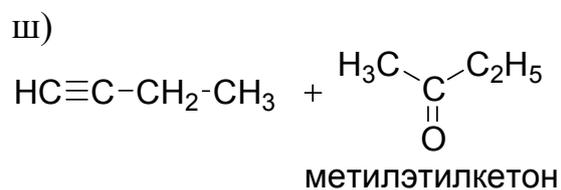
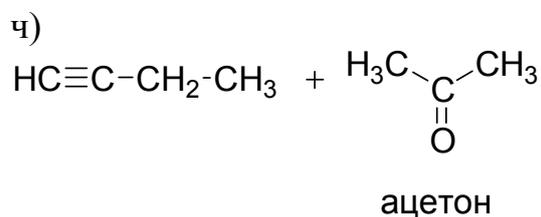
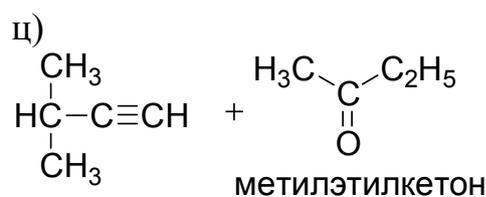
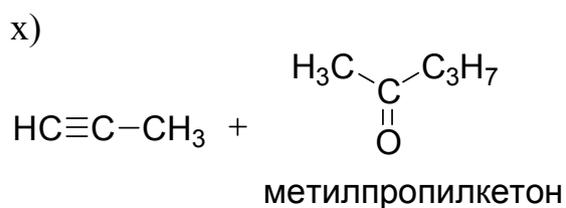
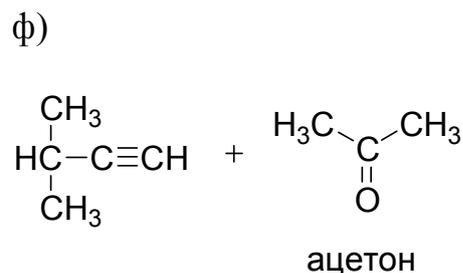
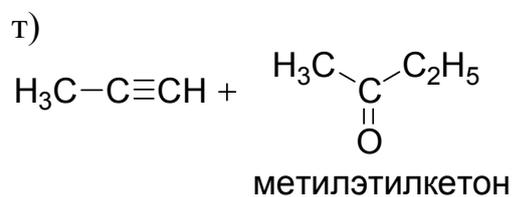
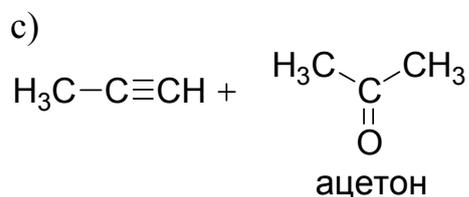
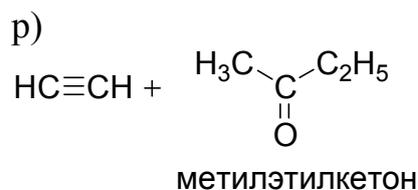
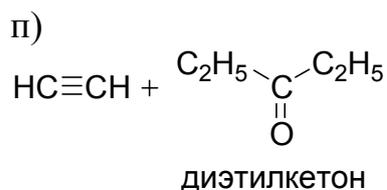
н)



2) реакция Фаворского

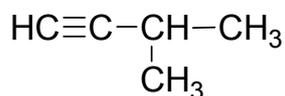
о)



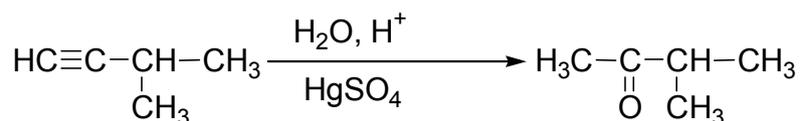
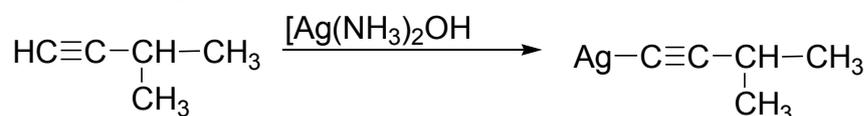
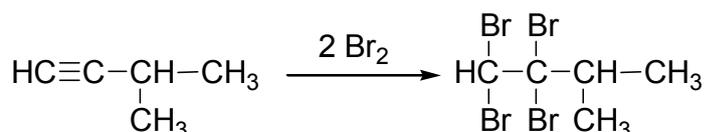


5.8.

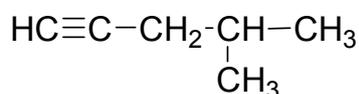
а) Поскольку углеводород реагирует с бромом и аммиачным раствором оксида серебра, то он – алкин с концевой тройной связью. Молекулярная масса – 68, значит его молекулярная формула – C_4H_8 . При гидратации по Кучерову он дает метилизопропилкетон. Отсюда делаем вывод, что его структурная формула



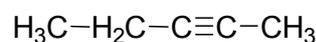
3-метил-1-бутин



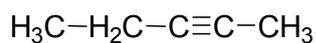
б) C_6H_{10}



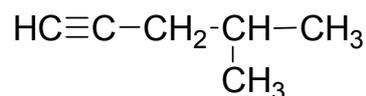
в) C_5H_8



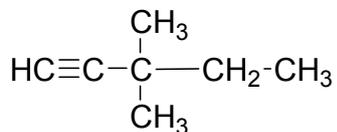
г) C_5H_8



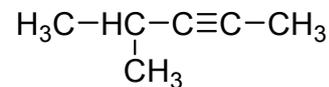
д)



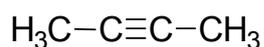
е) C_7H_{12}



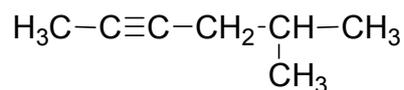
ж) C_6H_{10}



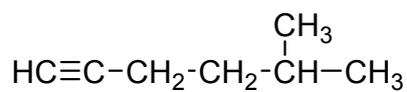
з) C_4H_6



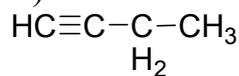
и)



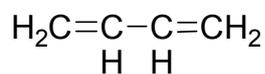
к) C₆H₁₀



м)

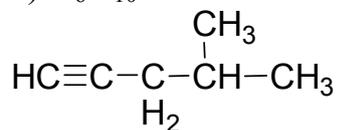


I

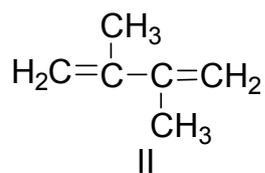


II

о) C₆H₁₀

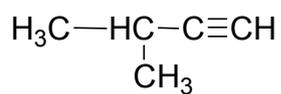


I

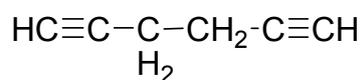


II

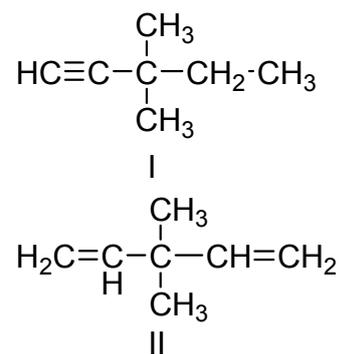
р) C₅H₈



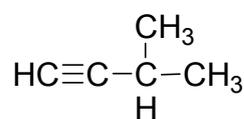
т) C₆H₆



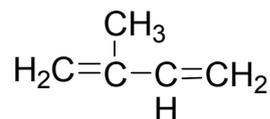
л) C₇H₁₂



н) C₅H₈

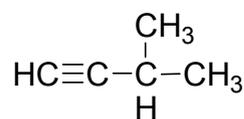


I

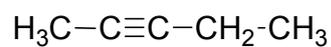


II

п) C₅H₈

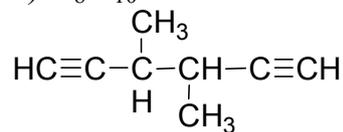


I

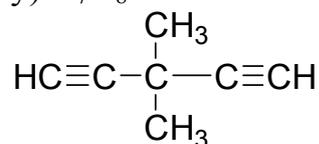


II

с) C₈H₁₀



у) C₇H₈



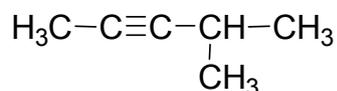
ф) C₄H₆



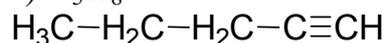
ц)



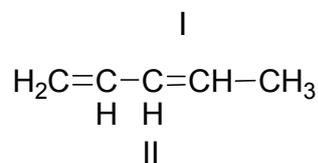
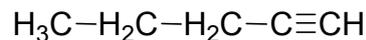
ш) C₆H₁₀



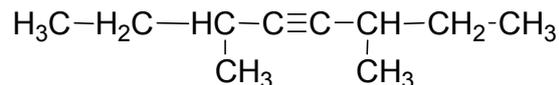
э) C₅H₈



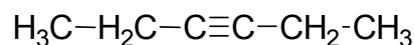
х) C₅H₈



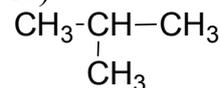
ч) C₁₀H₁₈



щ)

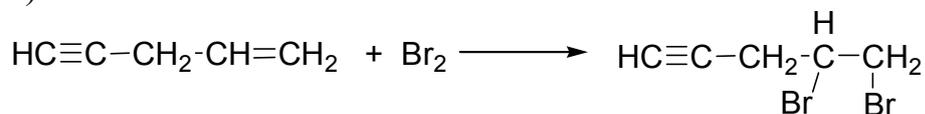


ю)



5.9.

а)

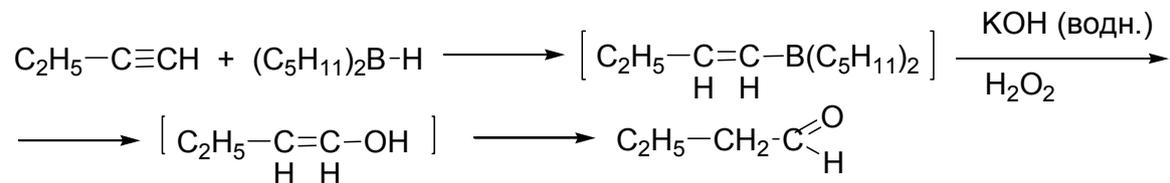


б)

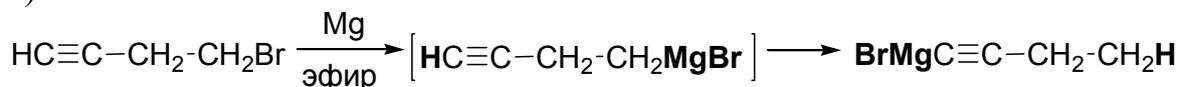
Стереоселективно превратить дибутилацетилен в *цис*-дибутилэтилен можно действием водорода в присутствии катализатора Линдлара. Катализатор Линдлара представляет собой палладиевый катализатор, частично отравленный ацетатом свинца и хинолином. В его присутствии присоединяется только 1 моль водорода.

в)

Используют реакцию гидроборирования–окисления.



г)



6. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Способы получения

6.1. Какие гомологи бензола получатся при каталитической ароматизации следующих предельных углеводородов? Напишите реакцию, условия ее протекания, назовите полученные арены.

- | | |
|--------------------------|-------------------------------|
| а) гептана | б) этилдипропилметана |
| в) октана | г) 2,5-диметилгексана |
| д) 2-метилгексана | е) 3-метилгексана |
| ж) 2,3-диметилгексана | з) 2,4-диметилгексана |
| и) 2,3,4-триметилгексана | к) 2,3,5-триметилгексана |
| л) 4-метилгептана | м) 2-метилгептана |
| н) 3-метилгептана | о) 2,3-диметилгептана |
| п) 2,4-диметилгептана | р) 2,5-диметилгептана |
| с) 2,6-диметилоктана | т) 2,3,4-триметилгептана |
| у) 2,3,5-триметилгептана | ф) 2,4,5-триметилгептана |
| х) 3-этилгексана | ц) 3-этилгептана |
| ч) 2-метилоктана | ш) изопропил-втор-бутилметана |
| щ) метилэтилпропилметана | э) декана |
| ю) 2,2-диметилоктана | |

6.2. Напишите реакции получения следующих аренов из соответствующих циклопарафинов. Укажите условия реакции, назовите исходные вещества:

- | | |
|-------------------------------|---------------------------------|
| а) этилбензола | б) <i>n</i> -диметилбензола |
| в) толуола | г) <i>o</i> -диметилбензола |
| д) <i>m</i> -диметилбензола | е) пропилбензола |
| ж) изопропилбензола | з) <i>симм</i> -триметилбензола |
| и) 1,2,3-триметилбензола | к) 1,2,4-триметилбензола |
| л) 1,2-диэтилбензола | м) 1,3-диэтилбензола |
| н) 1,4-диэтилбензола | о) <i>o</i> -метилэтилбензола |
| п) <i>n</i> -метилэтилбензола | р) <i>m</i> -метилэтилбензола |
| с) 1-изопропил-4-метилбензола | т) 1,3,5-триметилбензола |

- | | |
|---|---------------------------|
| у) <i>o</i> -ксилола | ф) <i>n</i> -ксилола |
| х) <i>m</i> -ксилола | ц) метилбензола |
| ч) <i>симм</i> -триэтилбензола | ш) 1,2,3-триэтилбензола |
| щ) 1,2,4-триэтилбензола | э) 1,2-диизопропилбензола |
| ю) <i>n</i> -метил- <i>втор</i> -бутилбензола | |

6.3. Известно, что бензольное кольцо может быть образовано в результате тримеризации ацетилена. Получение каких гомологов бензола можно ожидать при подобной циклотримеризации следующих алкинов? Напишите реакцию и назовите полученный гомолог бензола:

- | | |
|----------------------------|-------------------------------|
| а) метилацетилен | б) этилацетилен |
| в) диметилацетилен | г) диэтилацетилен |
| д) фенилацетилен | е) дифенилацетилен |
| ж) изопропилацетилен | з) 1-бутина |
| и) 2-бутина | к) 3-гексина |
| л) пропина | м) 3-метил-1-бутина |
| н) диизопропилацетилен | о) пропилацетилен |
| п) метилэтилацетилен | р) метилфенилацетилен |
| с) 2-пентина | т) 1-пентина |
| у) 3-фенил-2-пропина | ф) изобутилацетилен |
| х) ацетиленилбензола | ц) <i>трет</i> -бутилацетилен |
| ч) 1-гексина | ш) бензилацетилен |
| щ) <i>n</i> -толилацетилен | э) 3-фенил-1-бутина |
| ю) 4-фенил-2-бутина | |

6.4. Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на смесь галогенпроизводных?

- а) бромбензола и бромистого изопропила
- б) хлористого бензила и хлористого этила
- в) *n*-бромтолуола и бромистого этила
- г) хлорбензола и изобутилхлорида
- д) *m*-бромтолуола и пропилабромиды
- е) *o*-бромтолуола и бромистого бутила
- ж) бромбензола и бромистого бензила

- з) бромбензола и бромистого бутила
- и) хлорбензола и хлористого этила
- к) 3-бромгексана и бромбензола
- л) 3-хлор-1-пропена и хлорбензола
- м) *n*-бромтолуола и метилбромида
- н) хлористого этила и *m*-хлортолуола
- о) 1-бром-1-фенилэтана и бромистого этила
- п) хлорбензола и хлорциклопентана
- р) 3-бром-1-пропина и бромбензола
- с) хлористого бензила и пропилахлорида
- т) *n*-бромэтилбензола и этилбромида
- у) *m*-хлорэтилбензола и хлористого этила
- ф) *o*-бромэтилбензола и этилбромида
- х) *n*-бромтолуола и бромистного изопропила
- ц) *n*-хлортолуола и хлористого бензила
- ч) двух молекул бромистого бензила
- ш) фенилбромметана и этилбромида
- щ) бромбензола и циклогексилбромида
- э) бромбензола и пропилбромида
- ю) хлорбензола и *нео*-пентилбромида

6.5. Напишите следующие реакции алкилирования. Укажите условия реакции, отразите роль катализатора в образовании электрофила и механизм реакции. Учтите особенность реакции алкилирования, связанную с изомеризацией алкил-катиона.

- а) бензол + этилхлорид (катализатор – хлорид алюминия)
- б) бензол + изобутилбромид (катализатор – бромид алюминия)
- в) бензол + изопропиловый спирт (катализатор – серная кислота)
- г) бензол + пропилен (катализатор – протонная кислота)
- д) бензол + 1-метил-2-хлорбутан (катализатор – хлорид алюминия)
- е) бензол + изобутилен (катализатор – протонная кислота)
- ж) бензол + пропилахлорид (катализатор – хлорид алюминия)
- з) бензол + пропиловый спирт (катализатор – протонная кислота)

- и) бензол + 1-бутен (катализатор – протонная кислота)
- к) бензол + изобутиловый спирт (катализатор – протонная кислота)
- л) бензол + *втор*-бутилхлорид (катализатор – хлорид алюминия)
- м) бензол + *втор*-бутиловый спирт (катализатор – протонная кислота)
- н) бензол + циклогексилбромид (катализатор – кислота Льюиса)
- о) бензол + циклогексанол (катализатор – протонная кислота)
- п) бензол + циклогексен (катализатор – протонная кислота)
- р) бензол + бензилхлорид (катализатор – хлорид алюминия)
- с) бензол + бензиловый спирт (катализатор – протонная кислота)
- т) бензол + *трет*-бутилбромид (катализатор – бромид алюминия)
- у) бензол + бромистый аллил (катализатор – бромид алюминия)
- ф) толуол + изопропилхлорид (катализатор – хлорид алюминия)
- х) толуол + изопропиловый спирт (катализатор – протонная кислота)
- ц) толуол + пропилен (катализатор – протонная кислота)
- ч) кумол + этилбромид (катализатор – бромид алюминия)
- ш) кумол + изопропиловый спирт (катализатор – протонная кислота)
- щ) кумол + пропилен (катализатор – протонная кислота)
- э) бензол + *трет*-бутанол (катализатор – протонная кислота)
- ю) толуол + *трет*-пентилхлорид (катализатор – хлорид алюминия)

Химические свойства

6.6. Напишите следующие реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре, отразите условия реакций, роль катализатора в образовании электрофила и механизм реакции:

- | | |
|---|--|
| а) нитрование толуола | б) нитрование этилбензола |
| в) хлорирование бензола | г) бромирование бензола |
| д) ацетилирование бензола по Фриделю-Крафтсу | е) бромирование толуола |
| ж) сульфирование бензола | з) сульфирование толуола |
| и) бензоилирование бензола по Фриделю-Крафтсу | к) ацетилирование толуола по Фриделю-Крафтсу |
| л) нитрование кумола | м) сульфирование кумола |

- | | |
|--|--|
| н) иодирование бензола по Тронову-Новикову | о) иодирование толуола по Тронову-Новикову |
| п) нитрование <i>n</i> -ксилола | р) бромирование <i>n</i> -ксилола |
| с) хлорирование <i>n</i> -ксилола | т) нитрование бензола |
| у) сульфирование <i>трет</i> -бутилбензола | ф) нитрование <i>трет</i> -бутилбензола |
| х) нитрование <i>n</i> -диэтилбензола | ц) бромирование <i>n</i> -диэтилбензола |
| ч) сульфирование <i>n</i> -ксилола | ш) нитрование <i>симм</i> -триметилбензола |
| щ) бромирование <i>симм</i> -триметилбензола | э) нитрование <i>втор</i> -бутилбензола |
| ю) хлорирование <i>нео</i> -пентилбензола | |

6.7. Гомологи бензола имеют два реакционных центра – ядро и боковую цепь. В зависимости от условий проведения процессов галогенирования и нитрования, замещение происходит в одном из них. Для реакций замещения в боковую цепь приведите механизм реакций:

- | | |
|---|---|
| а) бромирование изобутилбензола | б) хлорирование изобутилбензола |
| в) нитрование пропилбензола | г) нитрование толуола |
| д) бромирование изопропилбензола | е) нитрование этилбензола |
| ж) хлорирование кумола | з) нитрование изобутилбензола |
| и) бромирование толуола | к) нитрование бутилбензола |
| л) хлорирование бутилбензола | м) бромирование этилбензола |
| н) нитрование <i>втор</i> -бутилбензола | о) нитрование кумола |
| п) хлорирование толуола | р) нитрование метилизопропилфенилметана |
| с) нитрование <i>трет</i> -амилбензола | т) бромирование метилизопропилфенилметана |
| у) бромирование изопропилбензола | ф) хлорирование <i>втор</i> -бутилбензола |
| х) бромирование <i>втор</i> -бутилбензола | ц) нитрование амилбензола |
| ч) бромирование амилбензола | ш) хлорирование амилбензола |

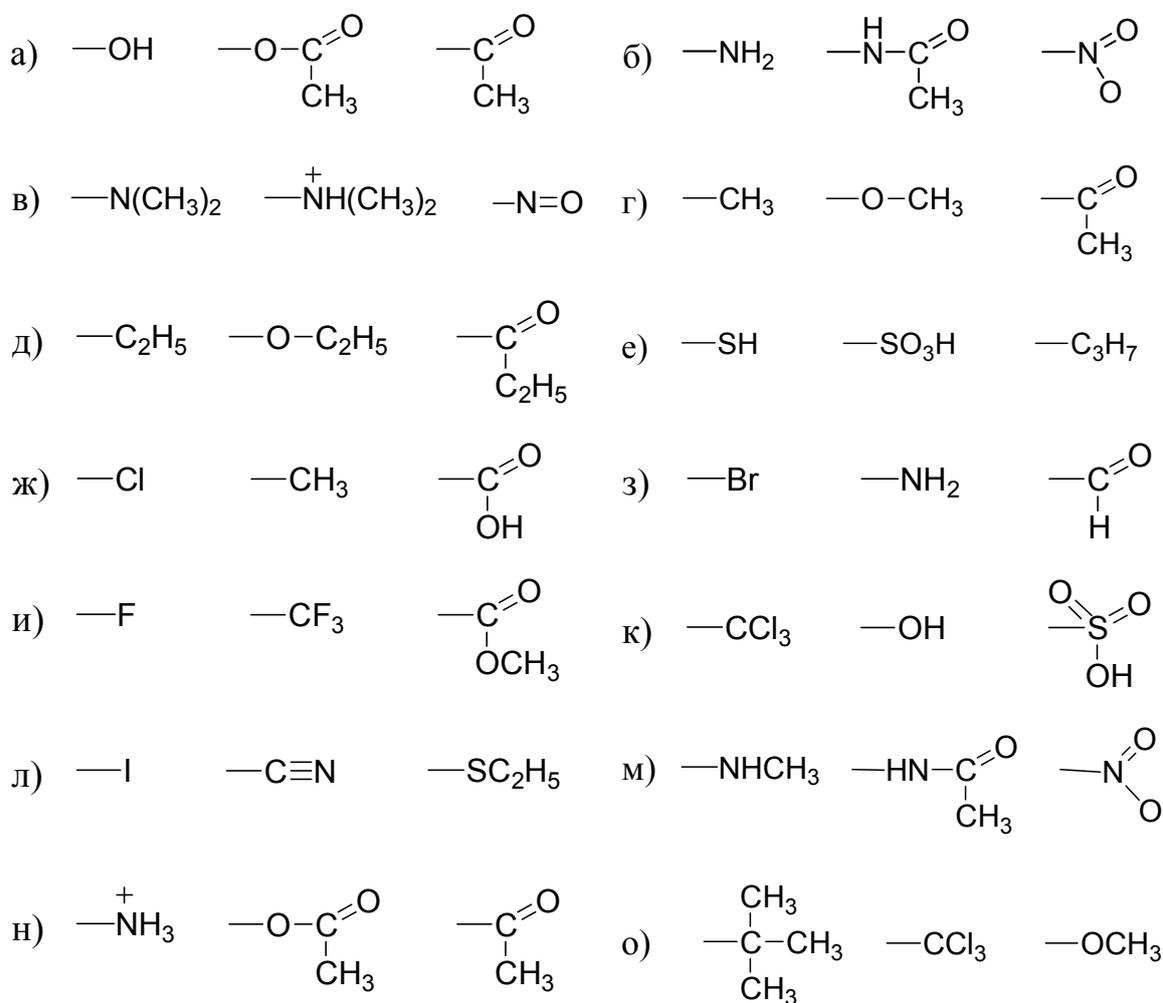
щ) нитрование изоамилбензола

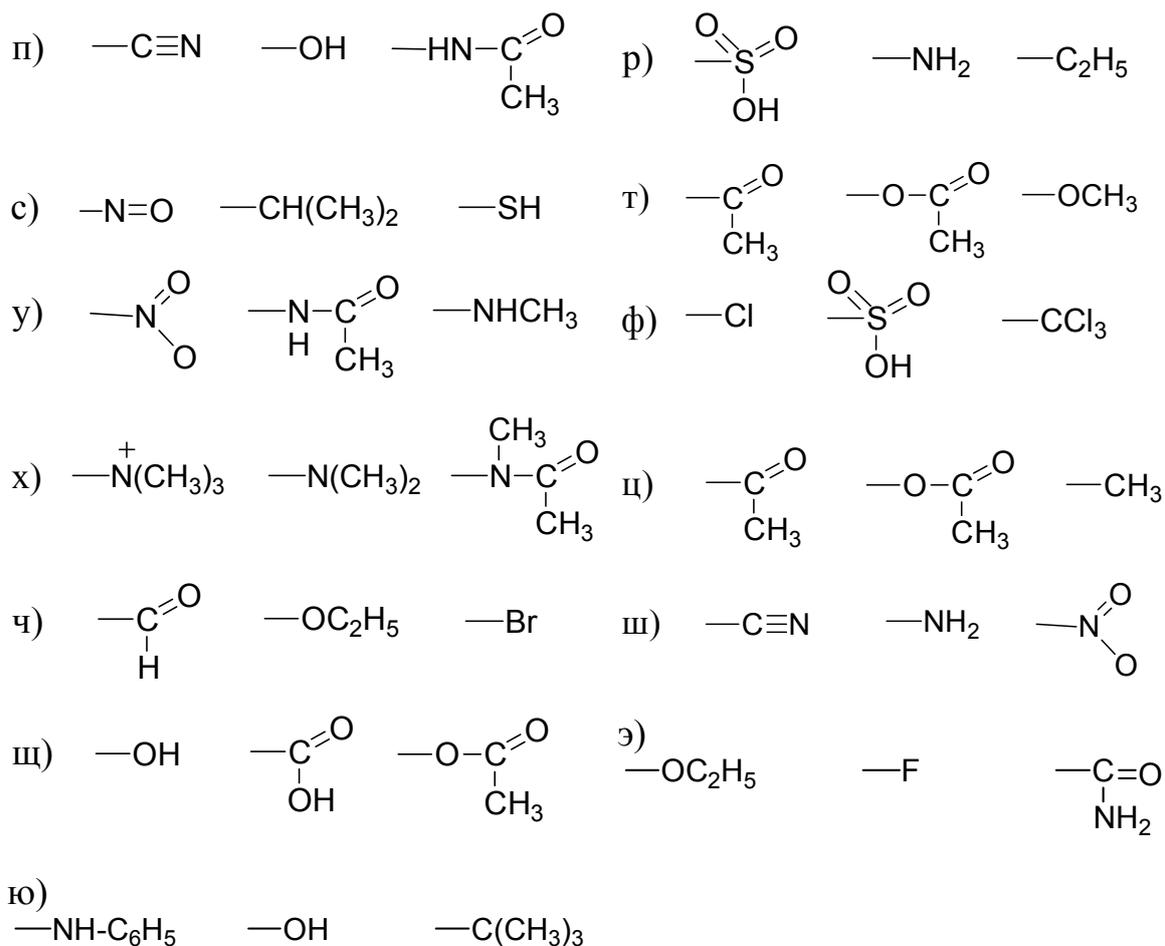
э) бромирование *втор*-амил-бензола

ю) хлорирование *трет*-бутил-бензола

Правила ориентации

6.8. Выберите из приведенных функциональных групп, группы, обладающие электронодонорными и электроноакцепторными свойствами по отношению к бензольному кольцу. Сделайте вывод о влиянии приведенных заместителей на реакционную способность бензольного кольца в реакциях электрофильного замещения (S_E) и на направление замещения в ядре новых вступающих заместителей.





6.9. Получите, исходя из бензола, в соответствии с правилами ориентации, следующие соединения.

- все изомерные сульфобензойные кислоты
- все изомерные хлорбензолсульфокислоты
- все изомерные нитробензойные кислоты
- все изомерные бромбензойные кислоты
- все изомерные нитробромбензолы
- все изомерные нитрохлорбензолы
- все изомерные бромбензолсульфокислоты
- все изомерные трихлорметилнитробензолы
- 3-бром-4-метилбензойную кислоту
- 2-метил-5-бромбензолсульфокислоту
- 3-нитро-4-хлорбензойную кислоту
- 2-хлор-4-нитробензойную кислоту

- н) *m*-нитроацетофенон, *o*- и *p*-толилацетофеноны
- о) 3-нитро-4-бромбензойную кислоту
- п) 3-бром-4-метилбензолсульфокислоту
- р) 2-сульфо-4-нитробензойную кислоту
- с) 3,4-дихлорбензойную кислоту
- т) все изомерные хлорбензотрихлориды
- у) все изомерные бромбензотрихлориды
- ф) 3,4-дибромбензойную кислоту
- х) 3,4-дихлорбензотрихлорид
- ц) 3,4-дибромбензотрихлорид
- ч) 2,5-дихлорнитробензол
- ш) 3-нитро-5-бромбензолсульфокислоту
- щ) 3,4-дииодбензойную кислоту
- э) *p*- и *m*-хлоранилины
- ю) 3-амино-5-бромбензойную кислоту

6.10. Расположите приведенные ниже ароматические соединения в ряд по ослаблению реакционной способности их в реакциях электрофильного замещения. Дайте объяснения на основании электродонорного или электроноакцепторного влияния заместителей:

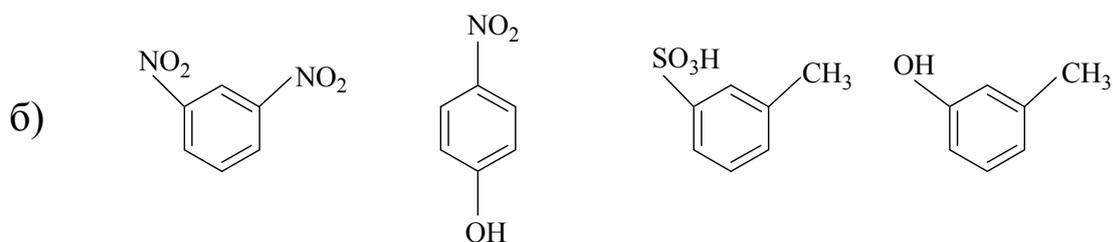
- а) ацетанилид, анилин, нитробензол, хлорбензол
- б) фенол, бензойная кислота, бензонитрил, фенилацетилен
- в) бензальдегид, толуол, *m*-дигидроксибензол, фенол
- г) *m*-ксилол, хлорбензол, *m*-дихлорбензол, толуол
- д) нитробензол, *m*-динитробензол, *p*-нитроанилин, анилин
- е) бензотрихлорид, толуол, метоксибензол, бромбензол
- ж) иодбензол, фенол, толуол, бензойная кислота
- з) диметилфениламмоний, диметиланилин, кумол, нитробензол
- и) бензотрифторид, фторбензол, толуол, метоксибензол
- к) *m*-дигидроксибензол, *m*-диметилбензол, *m*-дихлорбензол, *m*-динитробензол
- л) иодбензол, *m*-иодтолуол, толуол, *m*-диметилбензол, бензальдегид
- м) бензолсульфокислота, *m*-бензолдисульфокислота, тиофенол,

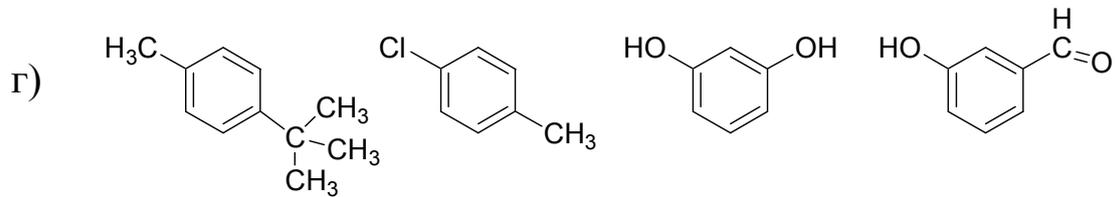
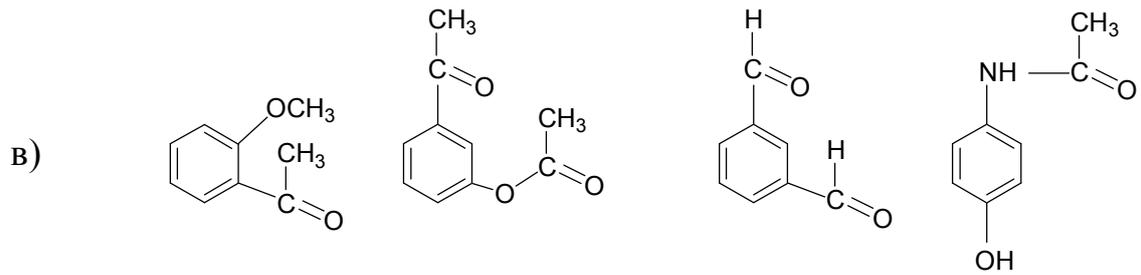
n-фенолсульфокислота

- н) *смм*-триметилбензол, *смм*-тригидроксибензол, фенол, толуол, бензойная кислота
- о) 2,4-динитрофенол, 2,4-динитротолуол, 2,4-динитрохлорбензол, 2,4-динитрокумол
- п) *м*-бензолдикарбоновая кислота, *м*-нитробензойная кислота, бензойная кислота, *n*-гидроксибензойная кислота
- р) бензальдегид, *n*-метоксибензальдегид, метоксибензол, *n*-нитробензальдегид
- с) этоксибензол, *n*-этоксинитробензол, *м*-диэтоксибензол, нитробензол
- т) бензолсульфокислота, нитробензол, хлорбензол, анилин
- у) бензонитрил, бензальдегид, фенол, фенилацетат
- ф) фениламмоний, анилин, ацетанилид, бромбензол
- х) толуол, метоксибензол, ацетофенон, иодбензол
- ц) метилфенилкетон, фенилацетат, толуол, фенол
- ч) тиофенол, бензолсульфокислота, *м*-дитиофенол, *м*-нитробензол-сульфокислота
- ш) ацетофенон, толуол, резорцин, фенол
- щ) *м*-динитробензол, нитробензол, *n*-нитрофенол, фенол
- э) этоксибензол, хлорбензол, ацетофенон, толуол
- ю) нитробензол, фенол, толуол, бензотрихлорид

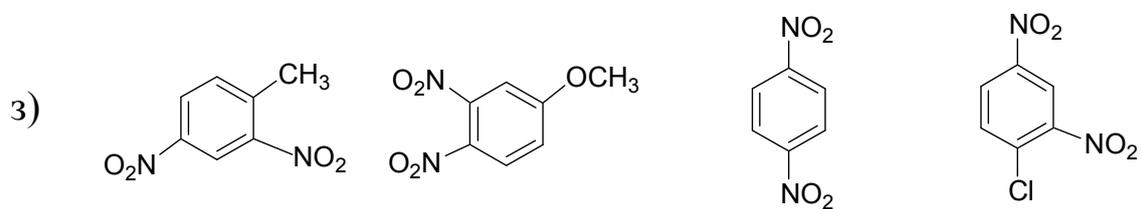
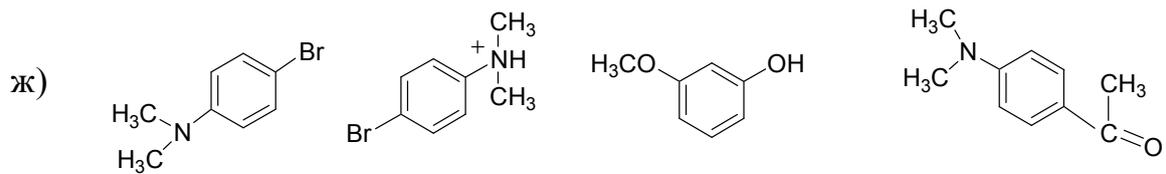
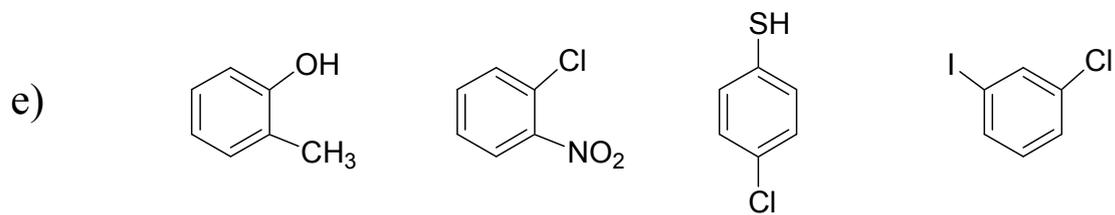
6.11. Для следующих замещенных бензолов найдите соединения, имеющие согласованную и несогласованную ориентацию заместителей. Напишите одну из следующих реакций электрофильного замещения (галогенирование, нитрование, сульфирование) для приведенных соединений.

а) все изомерные триметилбензолы

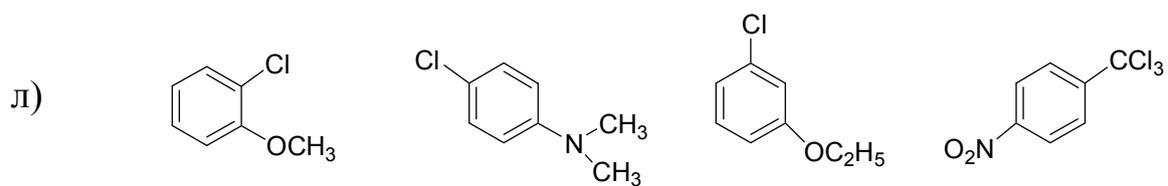
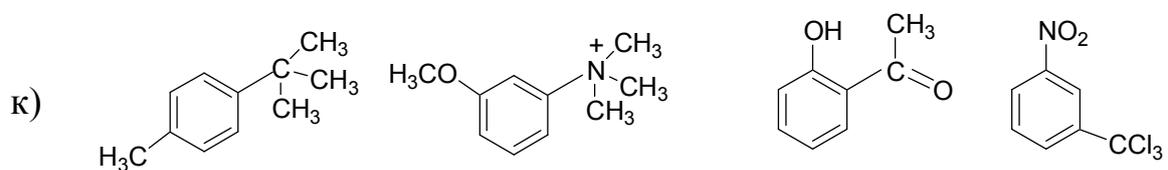


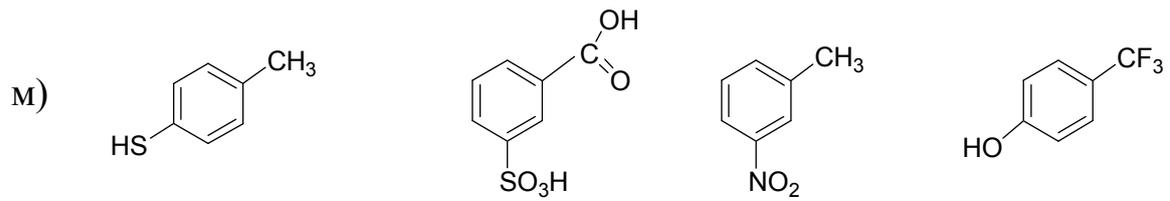


д) все изомерные динитробензолы

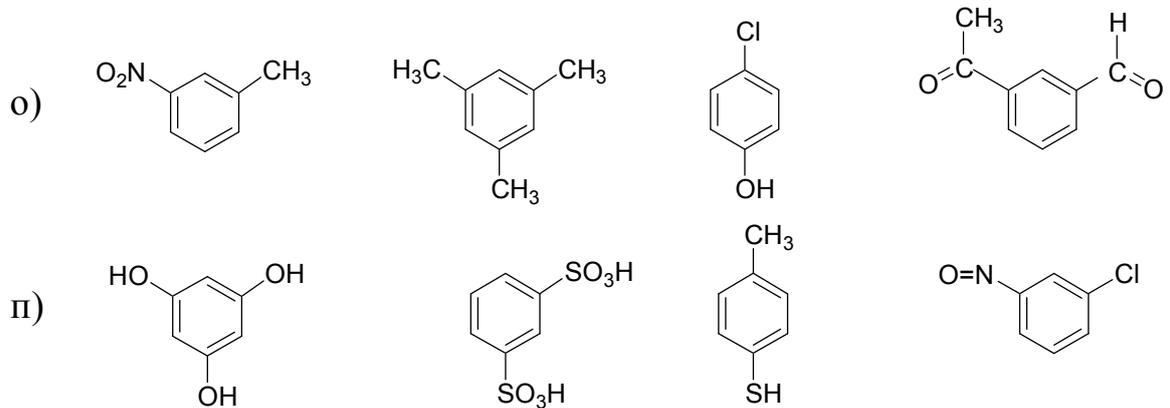


и) все изомерные дибромбензолы

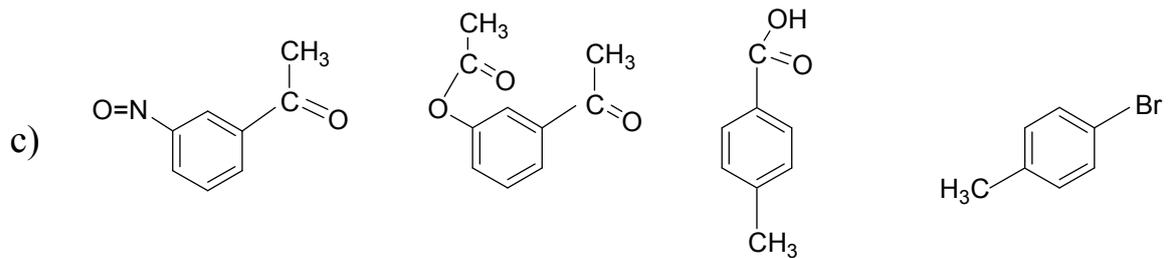




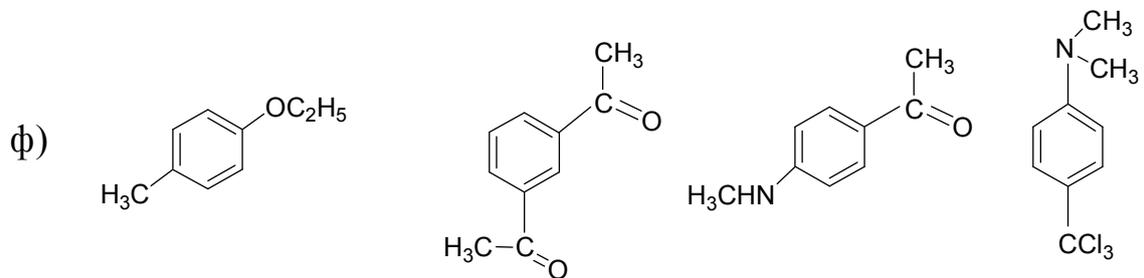
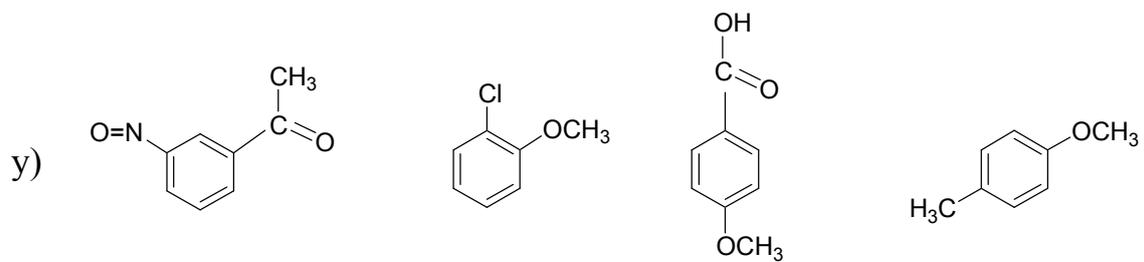
н) все изомерные нитрофенолы



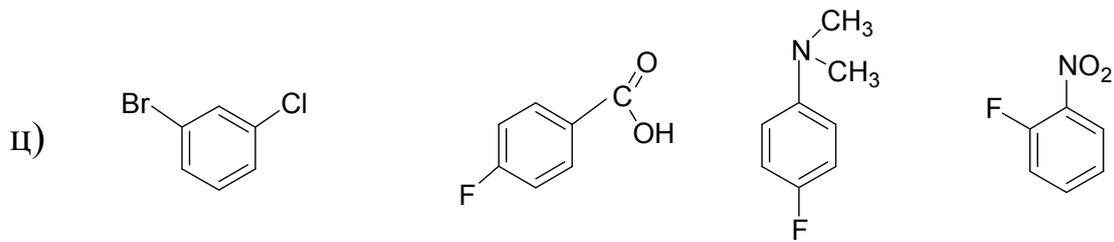
р) все изомерные метилтолилкетоны



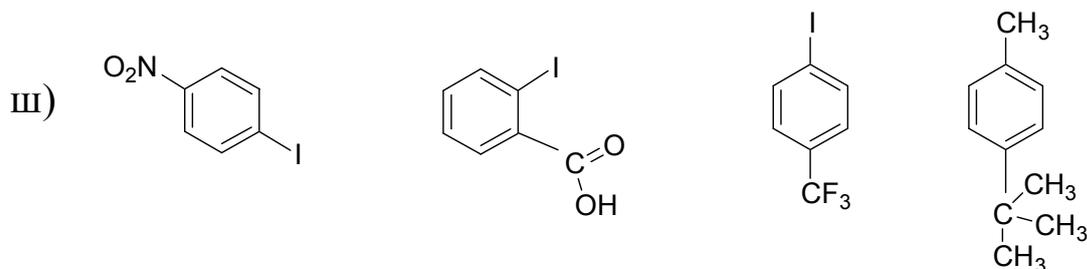
т) все изомерные ксилолы



х) все изомерные дихлорбензолы



ч) все изомерные дигидроксибензолы



щ) все изомерные тригидроксибензолы

э) все изомерные хлортолуолы

ю) все изомерные нитроэтилбензолы

Определение структурной формулы

6.12.

а) Анализируемое вещество имеет молекулярную массу 134. Если подвергнуть его окислению бихроматом калия, то получается *n*-бензолдикарбоновая кислота (терефталевая). Если же окислить его более слабым окислителем, то получается *n*-метилбензойная кислота. Определите возможные структурные формулы исследуемого вещества.

б) Какое строение имеет углеводород состава C_9H_{12} , если при его бромировании в присутствии железа получается только одно монобромпроизводное?

в) Вещество А с молекулярной массой 120 реагирует с водородом в присутствии платины, образуя вещество Б с молекулярной массой 126. Озонирование и озонидное расщепление вещества А приводит к образованию метилглиоксаля. Каково строение веществ А и Б?

г) Каково строение вещества состава C_8H_{10} , которое дает при окислении двухосновную ароматическую кислоту, а при мононитровании только один изомер?

д) Вещество состава C_8H_9Cl было подвергнуто хлорированию на свету при нагревании. При этом получилось вещество состава $C_8H_8Cl_2$. При

окислении исходного вещества получилась п-хлорбензойная кислота. Определите строение исходного вещества и напишите все реакции.

е) Каково строение углеводорода C_9H_8 , если известно, что он не дает осадка с аммиачным раствором оксида серебра, обесцвечивает раствор брома, дает при гидратации по Кучерову кетон, а при окислении – бензойную кислоту?

ж) Углеводород состава C_8H_6 при окислении образует бензойную кислоту, обесцвечивает раствор брома, дает осадок с аммиачным раствором хлорида одновалентной меди, при гидратации в присутствии сульфата ртути переходит в кетон. Определите строение углеводорода, дайте ему название и напишите все реакции.

з) Вещество состава $C_{10}H_{14}$ было подвергнуто окислению. Получился один из изомеров двухосновной ароматической кислоты. При нитровании вещества $C_{10}H_{14}$ нитрующей смесью получился один изомер моонитропроизводного. Каковы структурные формулы исходного вещества, двухосновной кислоты и моонитропроизводного? Все реакции напишите.

и) Определите структурную формулу соединения состава C_9H_{10} , обесцвечивающего раствор брома, при окислении хромовой смесью дающего бензойную кислоту, а при окислении по Вагнеру (разбавленным раствором перманганата калия) образующего 3-фенил-1,2-пропандиол. Все реакции приведите.

к) Какова структурная формула соединения состава C_8H_8 , если оно обесцвечивает раствор брома и разбавленный раствор перманганата калия, легко поглощает 1 моль водорода, переходя в соединение C_8H_{10} , а при окислении дает бензойную кислоту в качестве единственного углеродсодержащего продукта. Все реакции приведите.

л) Какова структурная формула углеводорода состава C_9H_8 , если известно, что он обесцвечивает раствор брома, образует белый осадок с аммиачным раствором оксида серебра, а при окислении дает бензойную кислоту. Все реакции приведите.

м) Определите структурную формулу углеводорода состава C_8H_8 , если известно, что он обесцвечивает бромную воду, легко полимеризуется, при окислении дает бензойную кислоту. Получите этот углеводород, исходя из бензола.

н) Четыре изомерных ароматических углеводорода с молекулярной массой 106 имеют близкие температуры кипения (от 136 до 144 °С). Близость температур кипения не дает возможности различить их по

этой физической константе. Какой химический метод может помочь идентифицировать эти соединения? Каковы их структурные формулы и названия?

о) *n*-Хлортолуол, *o*-этилтолуол и *симм*-триметилбензол имеют одинаковые температуры кипения (162, 163 и 165 °С соответственно). Каким химическим методом можно их различить?

п) Бромбензол, *m*-этилтолуол и *n*-пропилбензол имеют температуры кипения 156, 158 и 159 °С соответственно. Каким химическим методом можно их различить?

р) Один из гомологов бензола состава C_8H_{10} при озонировании и озонидном расщеплении дает три продукта: глиоксаль, метилглиоксаль и диметилглиоксаль. Какова структурная формула этого углеводорода?

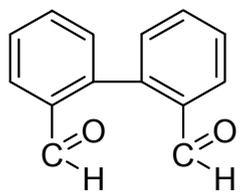
с) Углеводород состава C_9H_{12} при окислении дает один из изомеров бензолтрикарбоновой кислоты. Определите его структурную формулу, учитывая, что при электрофильном замещении он дает только один изомер.

т) Какова структурная формула соединения C_8H_{10} , если оно нитруется с образованием двух изомерных соединений, и окисляется перманганатом калия до соединения $C_7H_8O_2$, легко растворимого в щелочах?

у) Мезитилен и 2-фенилпропен имеют одинаковую температуру кипения 165 °С. Каким химическим методом можно их различить?

ф) Углеводород с молекулярной массой 134 дает при окислении двухосновную ароматическую кислоту с совпадающей ориентацией заместителей. Сам углеводород при электрофильном замещении имеет совпадающую ориентацию. Определите структурную формулу углеводорода. Все реакции приведите.

х) Многоядерный углеводород состава $C_{14}H_{10}$ согласно правилу Хюккеля ароматичен (число Хюккеля = 3). При взаимодействии с одним молем озона и дальнейшем гидролизе озонида он дает дифеновый альдегид



Какова структурная формула и название углеводорода?

ц) Углеводород состава $C_{10}H_8$ согласно правилу Хюккеля ароматичен (число Хюккеля = 2). При его окислении получается фталевая кислота, при нитровании и дальнейшем окислении – нитрофталевая кислота, при

восстановлении нитропроизводного углеводорода и дальнейшем окислении – фталевая кислота. Какова структура углеводорода?

ч) Проводят реакцию неопентилового спирта в кислой среде с бензолом. Хроматографический метод анализа свидетельствует об образовании двух новых веществ одинакового состава, но разного строения. Объясните этот результат, назовите полученные вещества.

ш) Углеводород состава $C_{10}H_{14}$ при окислении дает бензойную кислоту, при ацилировании по Фриделю-Крафтсу – два изомера в соотношении 50:1. Определите структурную формулу углеводорода, если известно, что он имеет асимметрический атом углерода.

щ) Углеводород состава $C_{10}H_{14}$ при окислении дает бензойную кислоту, при хлорировании на свету и при нагревании – только первичное монохлорпроизводное, при хлорировании в присутствии кислот Льюиса – два изомера в соотношении 10:1. Определите структурную формулу, напишите все реакции.

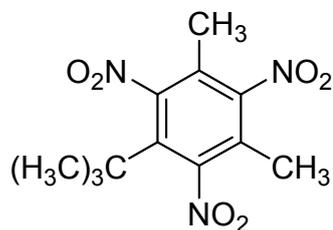
э) Установите строение углеводорода C_8H_{10} , при окислении которого получается фенилендикарбоновая кислота, а при нитровании – только одно мононитропроизводное.

ю) Какова структурная формула соединения C_8H_{10} , если известно, что оно является жидким веществом, не растворяется в воде, но растворяется в дымящей серной кислоте, дает отрицательные пробы с разбавленным $KMnO_4$ и Br_2 в CCl_4 ? При окислении в жестких условиях превращается в твердое вещество, содержащее 68,8 % С и 5,0 % Н.

Задачи повышенной сложности

6.13.

а) Мускус-ксилол обладает запахом мускуса и поэтому применяется в парфюмерной промышленности.



Дайте данному соединению химическое название. Предложите синтез мускус-ксилола, взяв в качестве исходного соединения *m*-ксилол. Обоснуйте выбранную Вами последовательность проведения стадий синтеза.

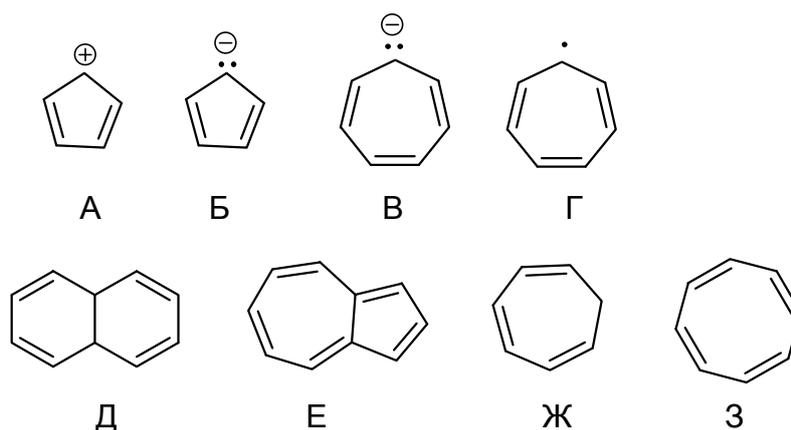
б) Предложите последовательность превращений бензола в *m*-хлорбензилхлорид и *m*-хлорбензойную кислоту. Укажите реагенты и условия протекания реакций.

в) Получите *tert*-пентилбензол реакцией алкилирования бензола, используя все возможные спирты с общей брутто-формулой $C_5H_{12}O$. Отрадите механизм образования электрофила.

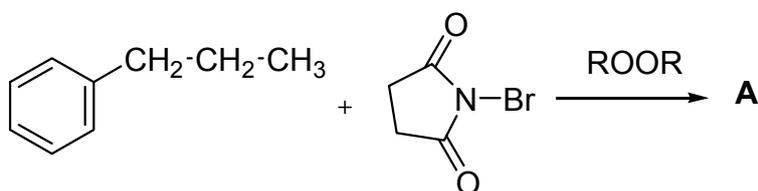
г) Предложите наиболее возможные продукты реакции взаимодействия бензола с 2-метил-3-бутен-2-олом в кислой среде. Отрадите механизм образования электрофила.

д) Ароматическое вещество **инден** C_9H_8 , обнаруженное в каменноугольной смоле, быстро обесцвечивает Br_2 в CCl_4 и разбавленный $KMnO_4$. Легко поглощает только 1 моль водорода с образованием **индана** C_9H_{10} . Окисление индена в жестких условиях приводит к фталевой кислоте. Какова структура индена и индана?

е) Какие из приведенных соединений являются ароматическими?



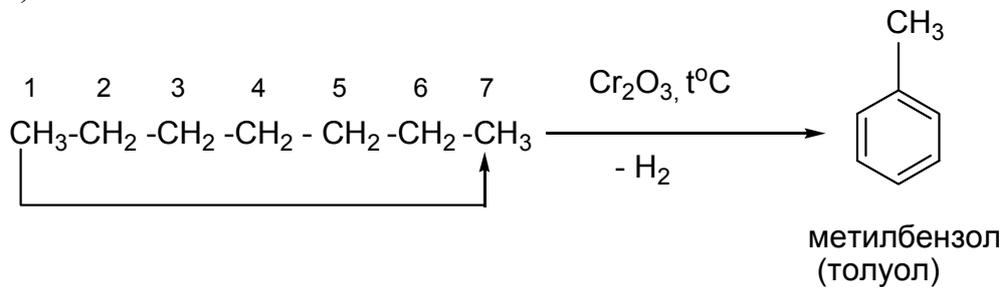
ж) Напишите продукт следующей реакции:



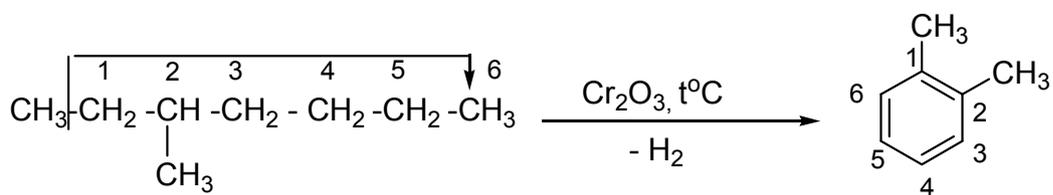
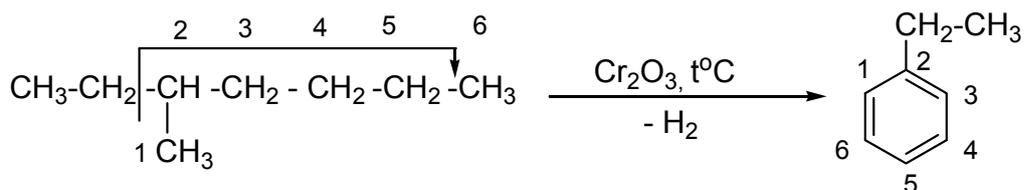
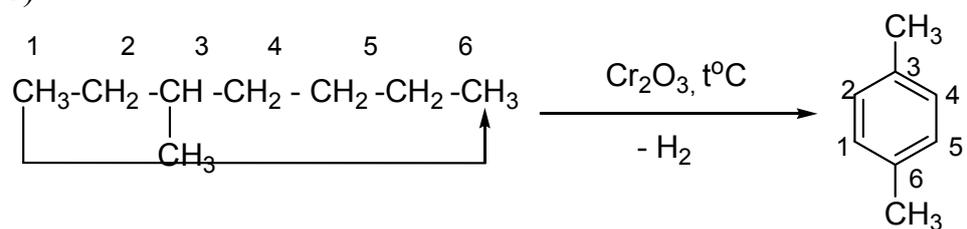
ОТВЕТЫ

6.1.

а)

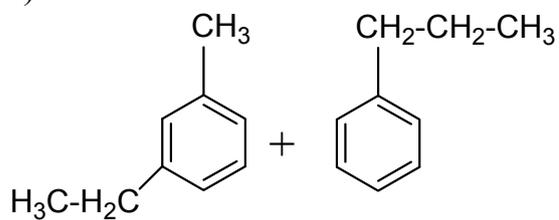


б)

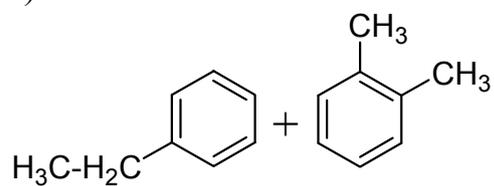


3-метилгептан

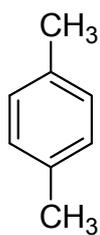
б)



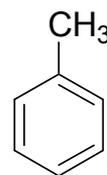
в)



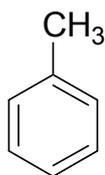
г)



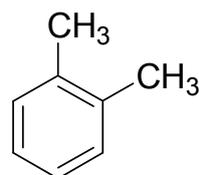
д)



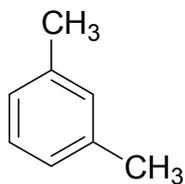
е)



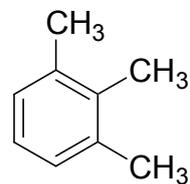
ж)



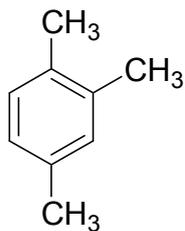
з)



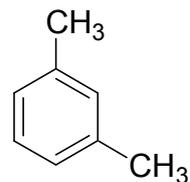
и)



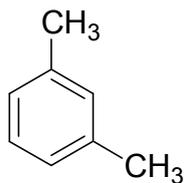
к)



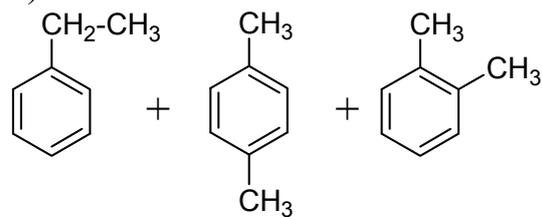
л)



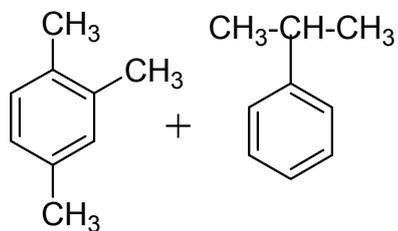
м)



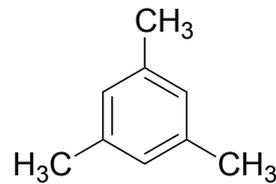
н)



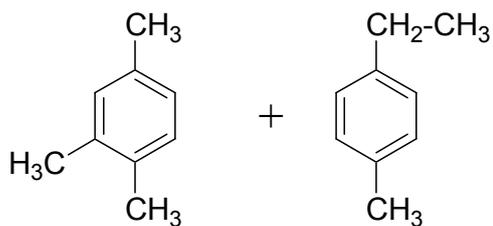
о)



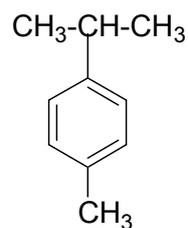
п)



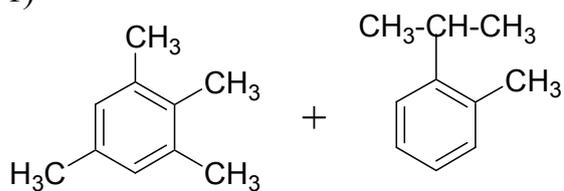
p)



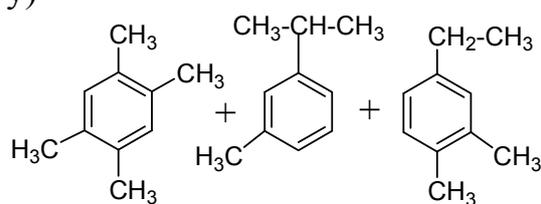
c)



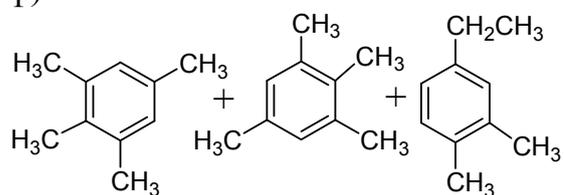
т)



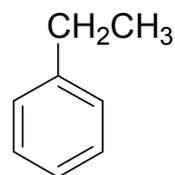
у)



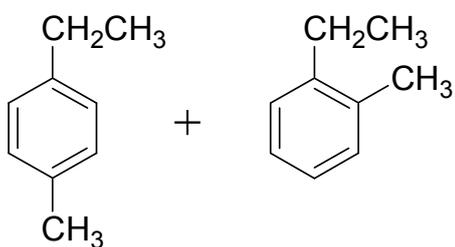
ф)



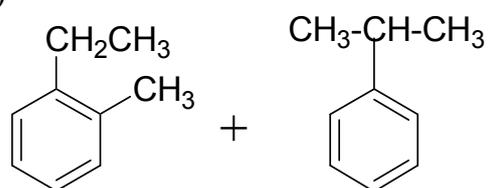
х)



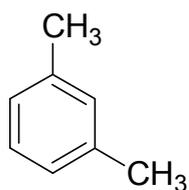
ц)



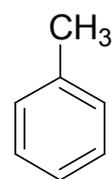
ч)



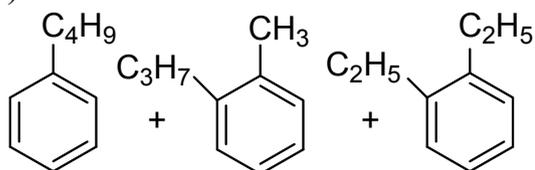
ш)



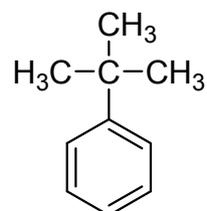
щ)



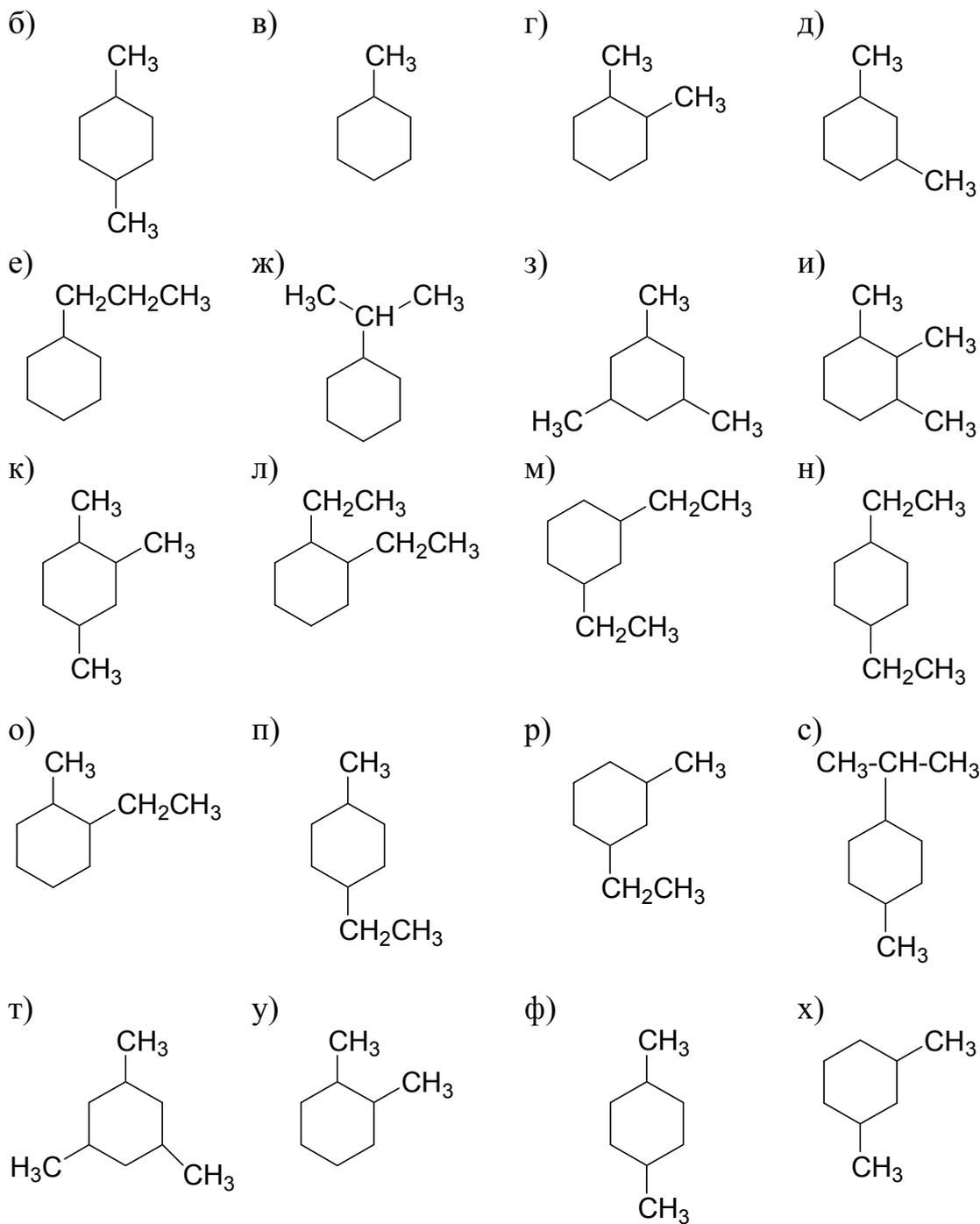
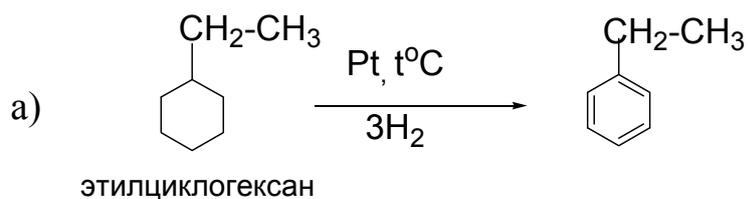
э)

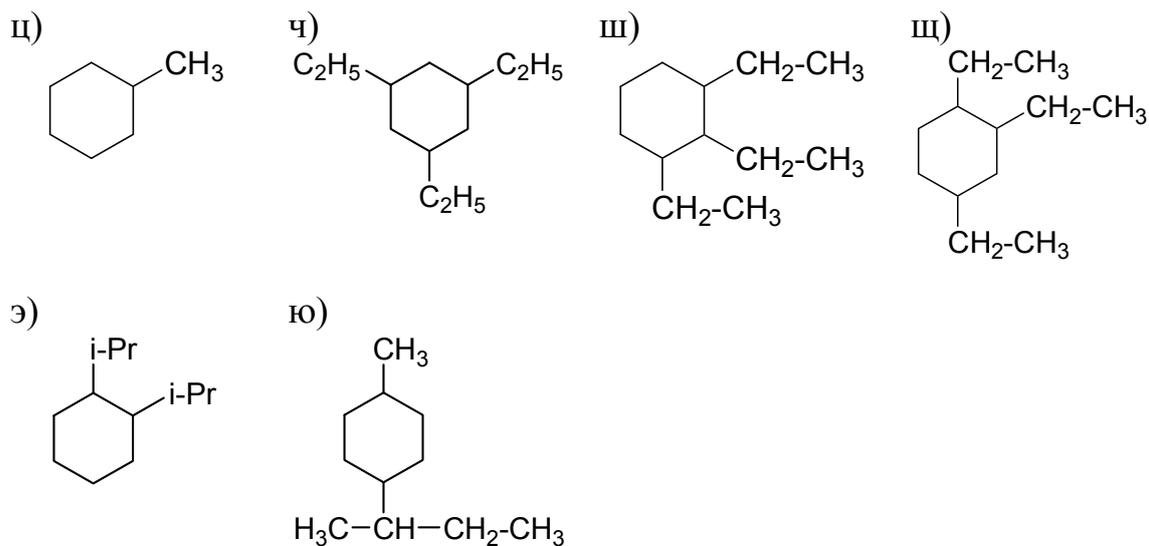


ю)

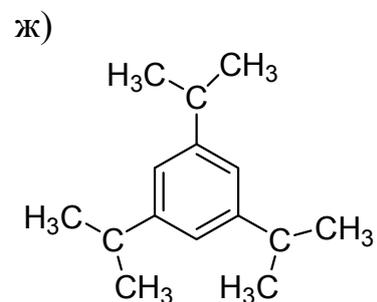
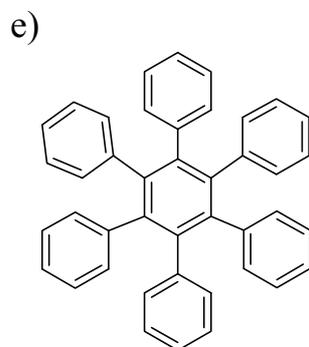
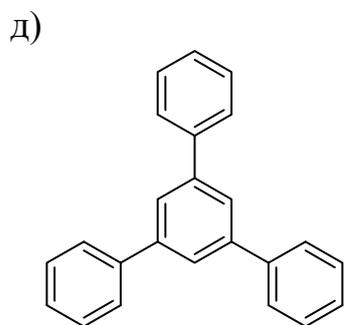
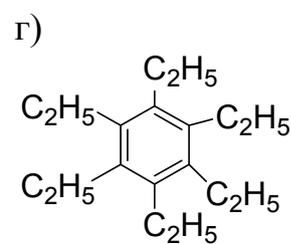
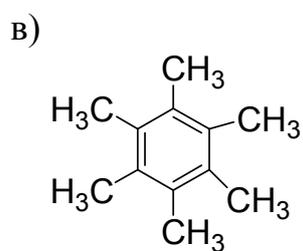
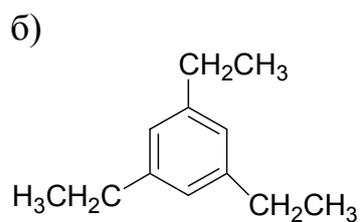
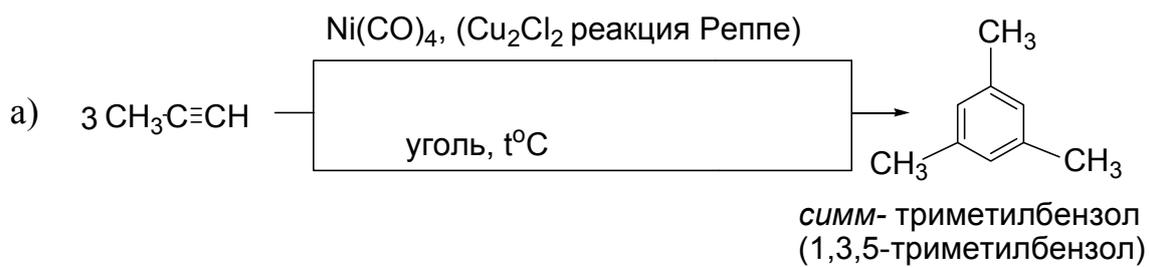


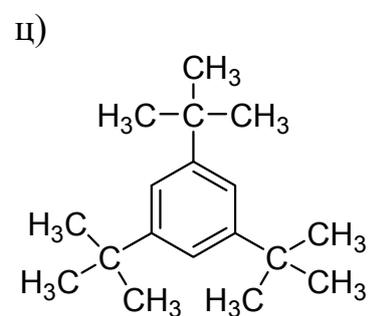
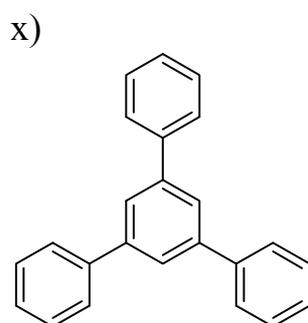
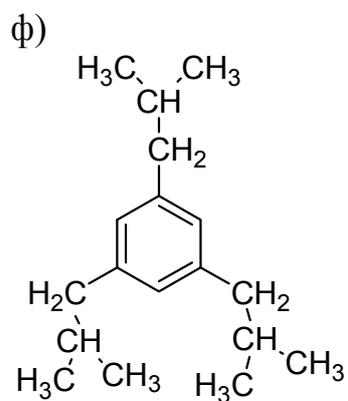
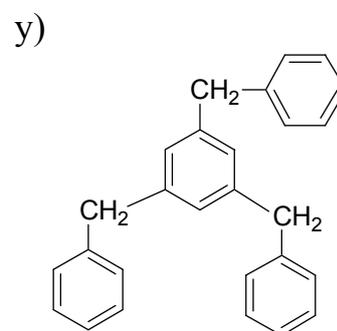
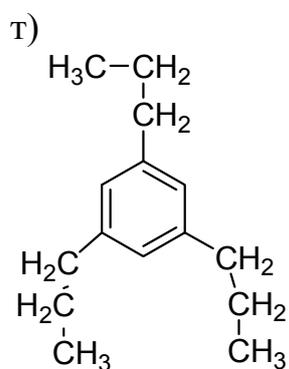
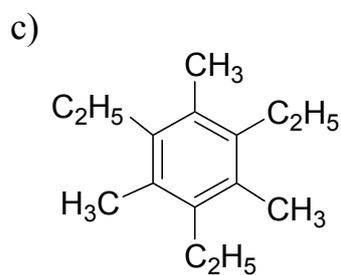
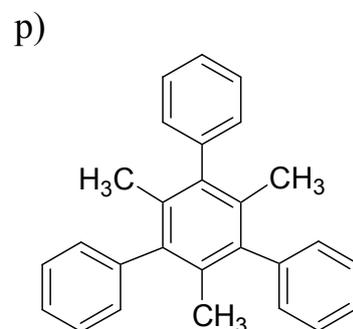
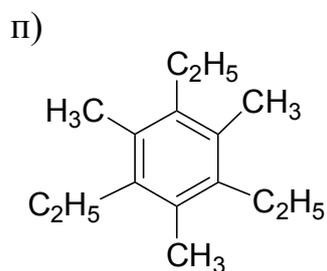
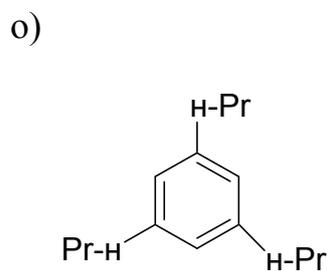
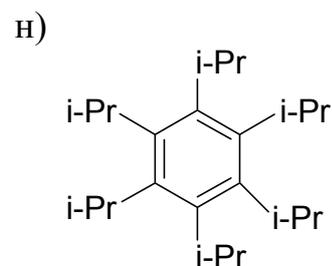
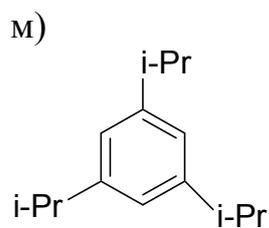
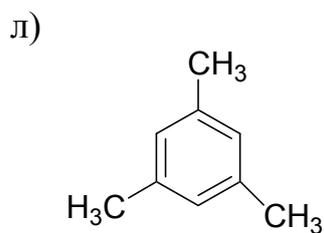
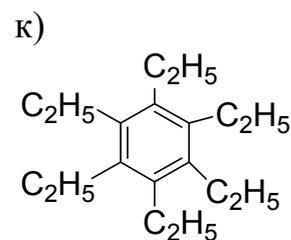
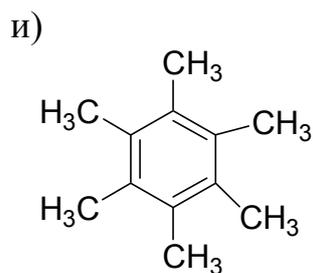
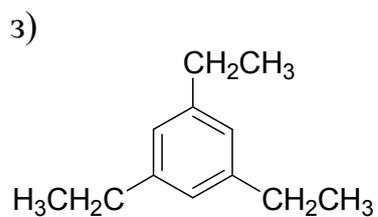
6.2.

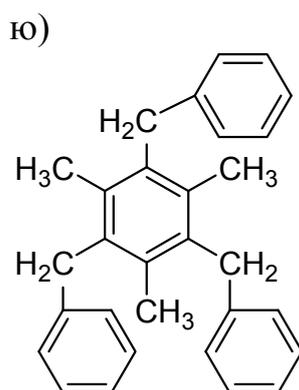
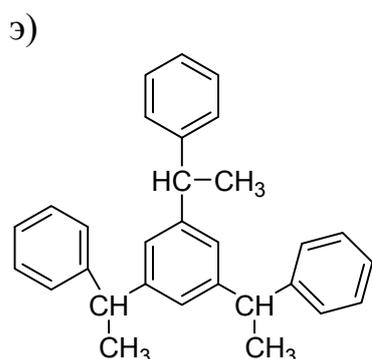
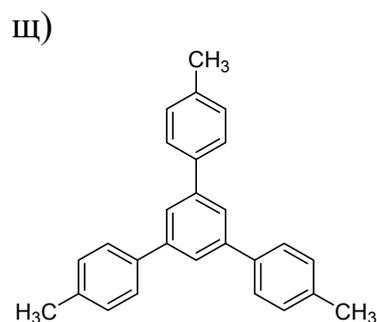
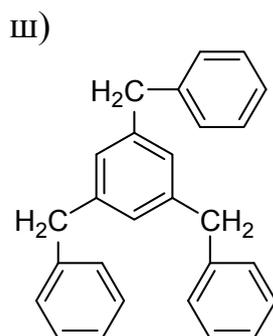
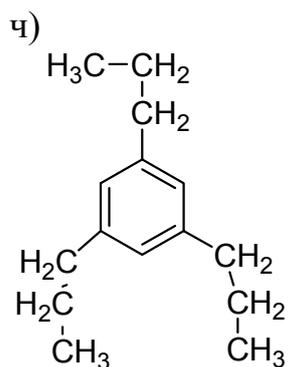




6.3.

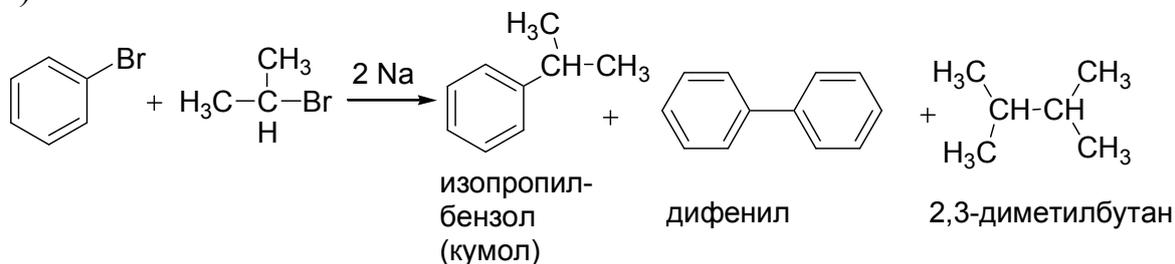






6.4.

а)



б) пропилбензол + 1,2-дифенилэтан + бутан;

в) *n*-этилтолуол + 4,4'-диметилдифенил + бутан;

г) *изо*-бутилбензол + дифенил + 2,5-диметилгексан;

д) *м*-пропилтолуол + 3,3'-диметилдифенил + гексан;

е) *о*-бутилтолуол + 2,2'-диметилдифенил + октан;

ж) дифенилметан + дифенил + 1,2-дифенилэтан;

з) бутилбензол + дифенил + октан;

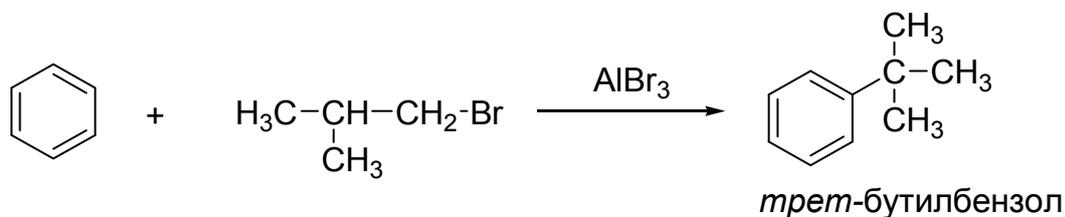
и) этилбензол + дифенил + бутан;

к) этилпропилфенилметан + дифенил + 4,5-диэтилоктан;

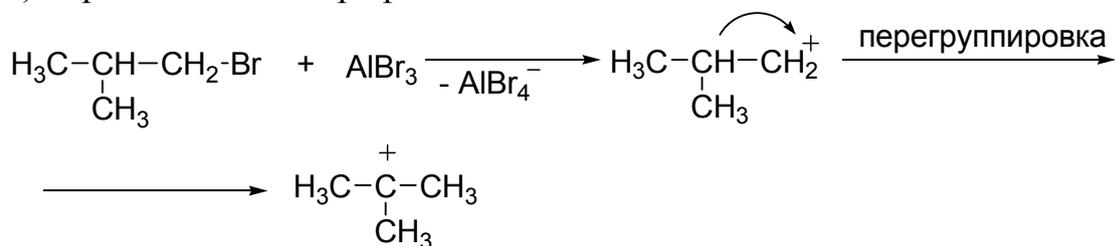
- л) аллилбензол + дифенил + 1,5-гексадиен;
 м) *n*-ксилол + 4,4'-диметилдифенил + этан
 н) *m*-этилтолуол + 3,3'-диметилдифенил + бутан;
 о) *втор*-бутилбензол + 1,2-диметил-1,2-дифенилэтан + гексан
 п) циклопентилбензол + дифенил + циклопентилциклопентан;
 р) 3-фенил-1-пропин + дифенил + 1,5-гексадиин;
 с) бутилбензол + 1,2-дифенилэтан + гексан;
 т) *n*-диэтилбензол + 4,4'-диэтилдифенил + бутан;
 у) *m*-диэтилбензол + 3,3'-диэтилдифенил + бутан;
 ф) *о*-диэтилбензол + 2,2'-диэтилдифенил + бутан;
 х) *n*-изопропилтолуол + 4,4'-диметилдифенил + 2,3-диметилбутан;
 ц) *n*-бензилтолуол + 4,4'-диметилдифенил + 1,2-дифенилэтан;
 ч) 1,2-дифенилэтан;
 ш) пропилбензол + 1,2-дифенилэтан + бутан;
 щ) циклогексилбензол + дифенил + циклогексилциклогексан;
 э) дифенил + гексан + пропилбензол;
 ю) дифенил + 2,2,5,5-тетраметилгексан + *нео*-пентилбензол.

6.5.

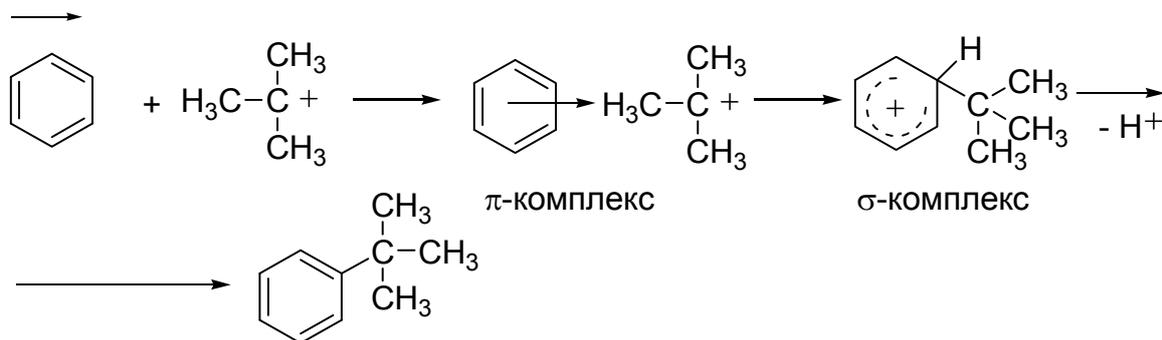
б)



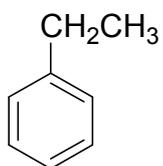
1) образование электрофила



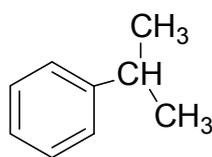
2) механизм реакции S_E



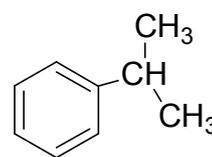
а)



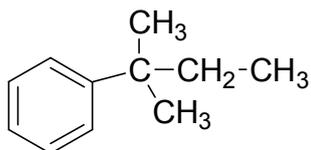
в)



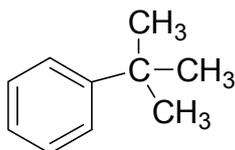
г)



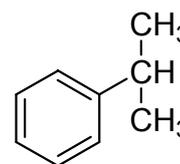
д)



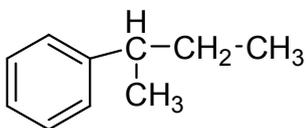
е)



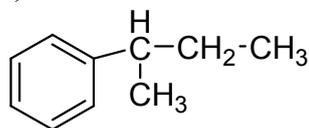
ж)



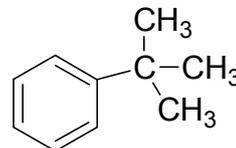
з)



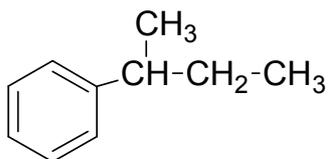
и)



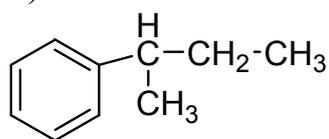
к)



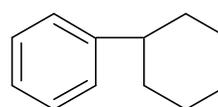
л)



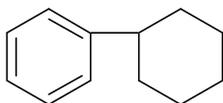
м)



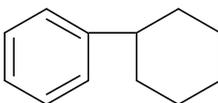
н)



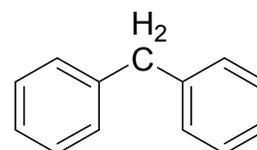
о)

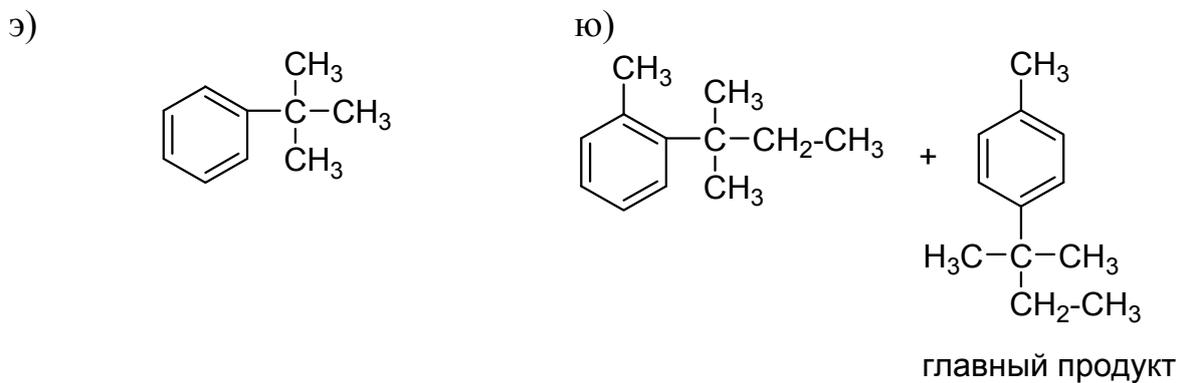
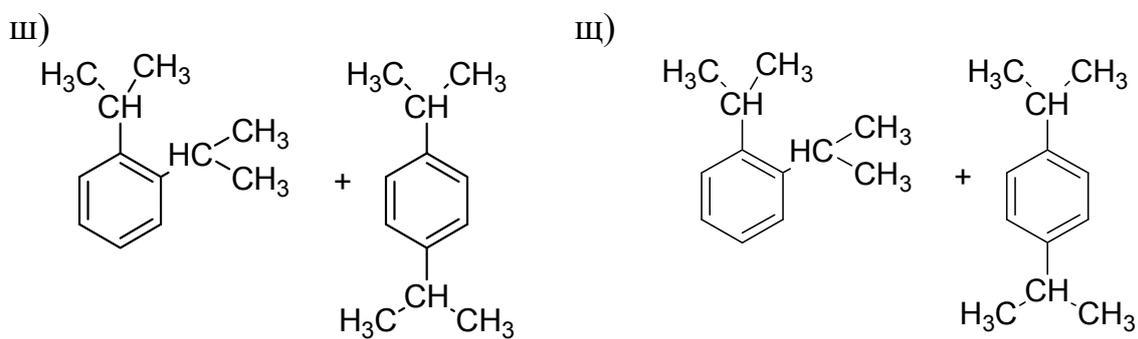
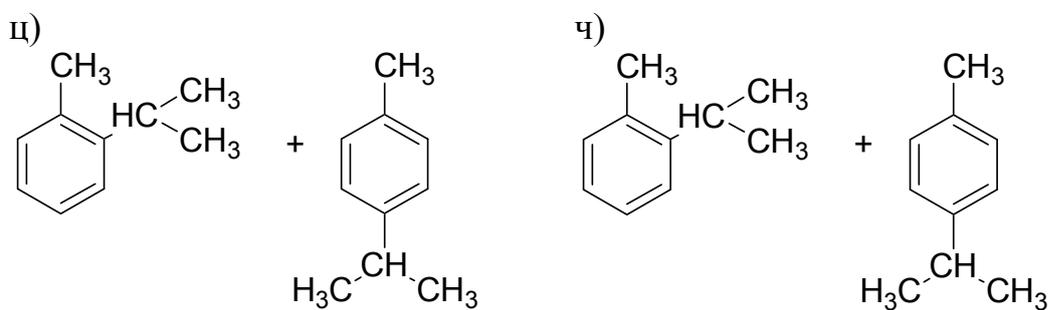
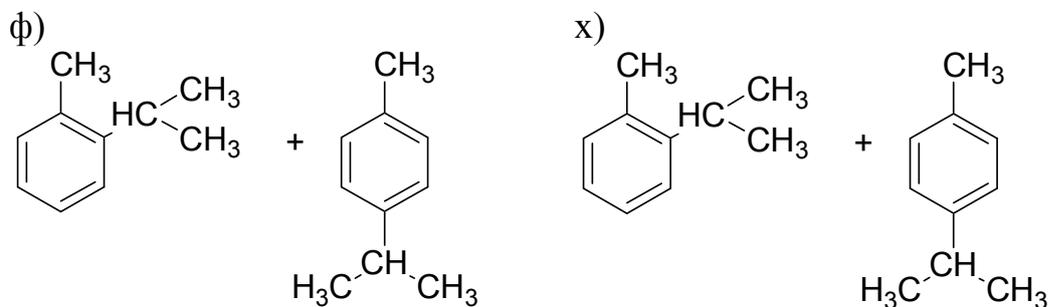
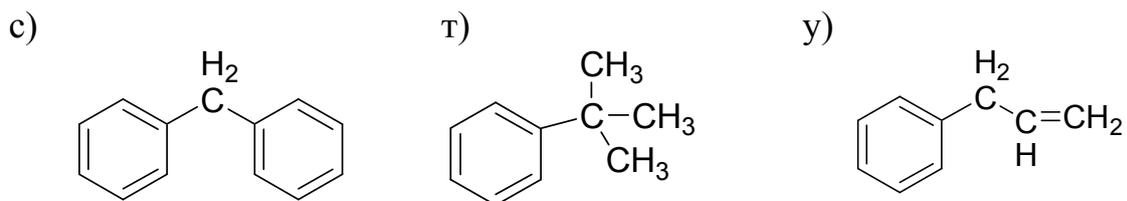


п)



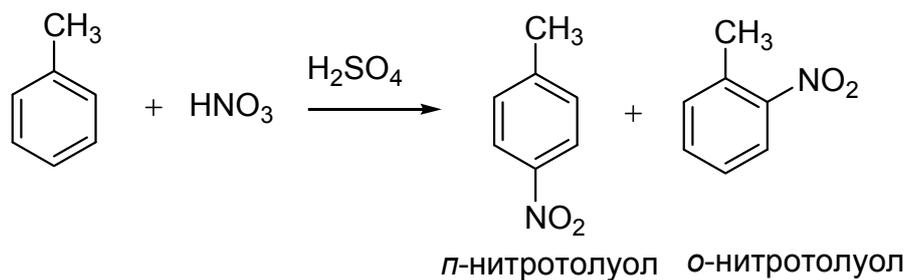
р)



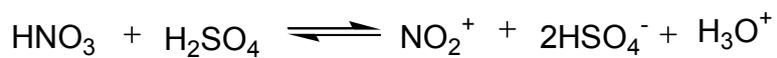


6.6.

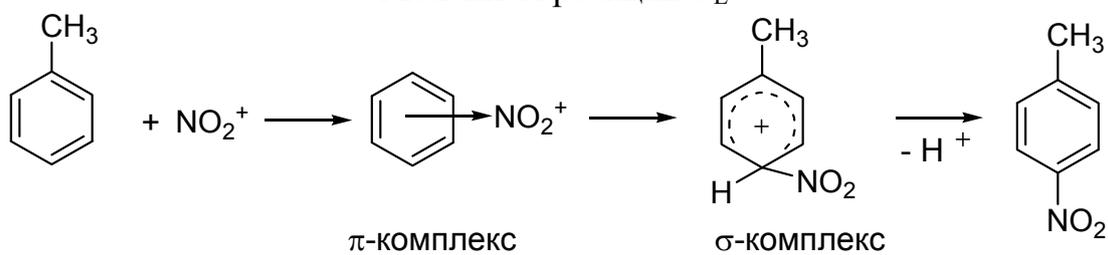
а)



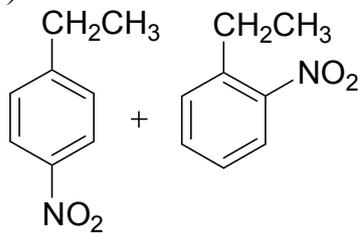
Образование электрофила:



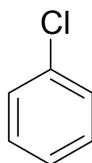
Механизм реакции S_E:



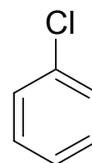
б)



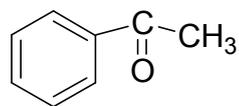
в)



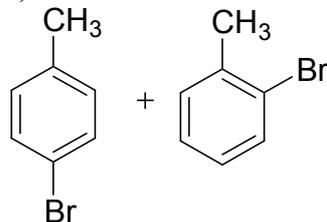
г)



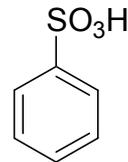
д)



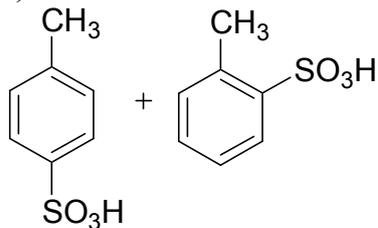
е)



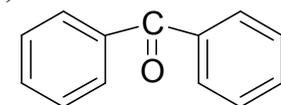
ж)



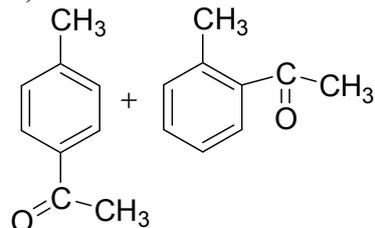
з)

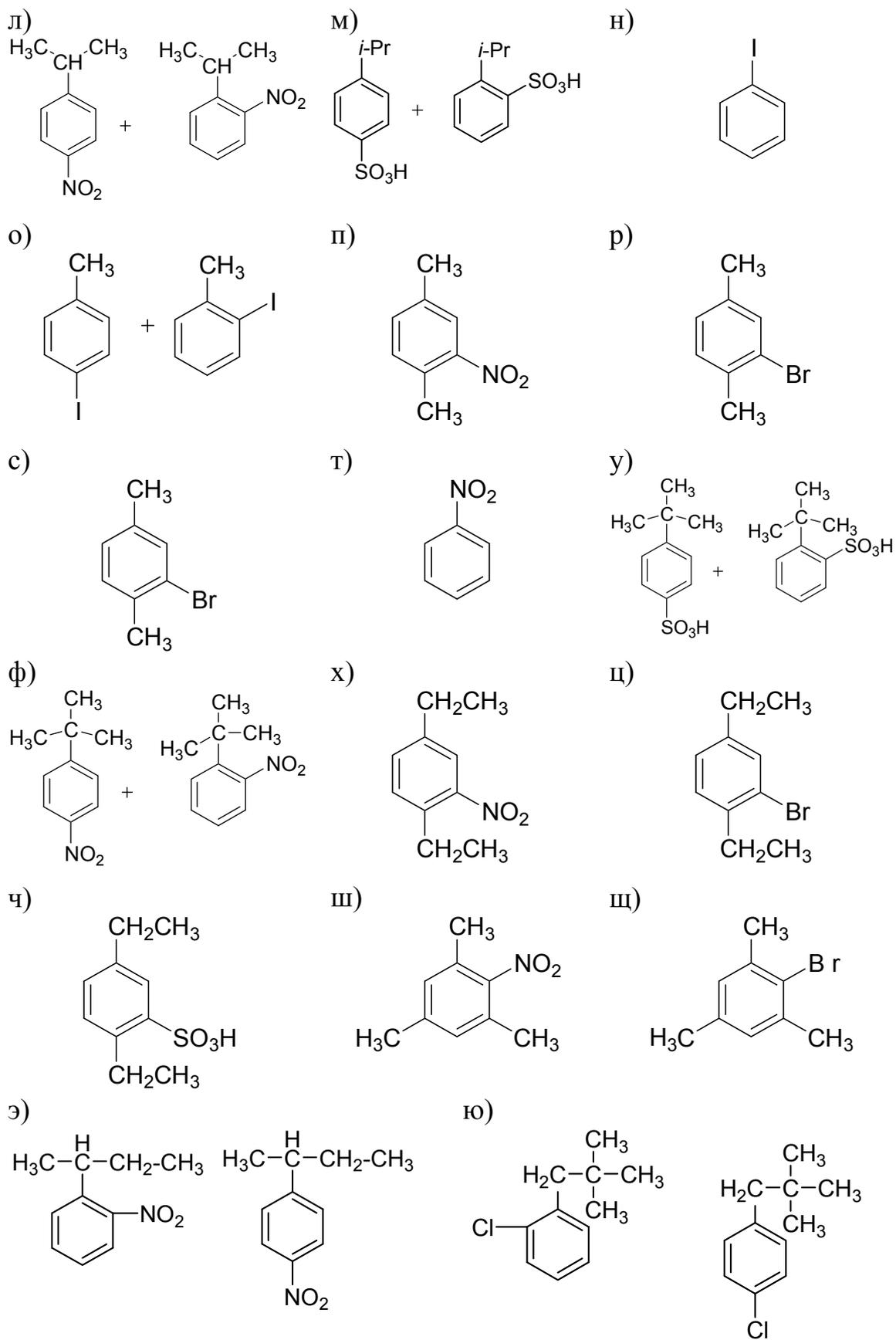


и)



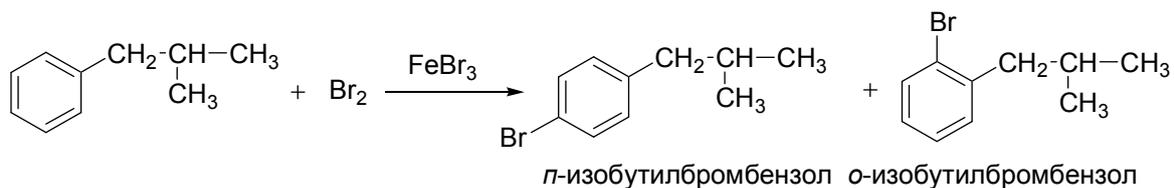
к)



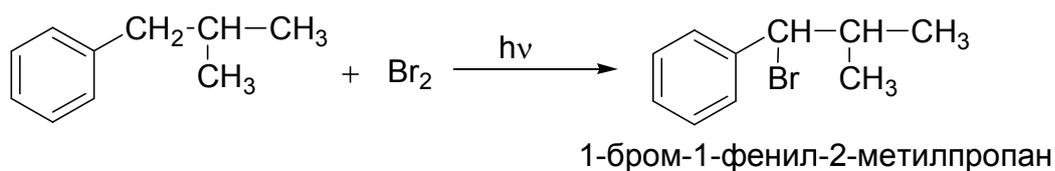


6.7.

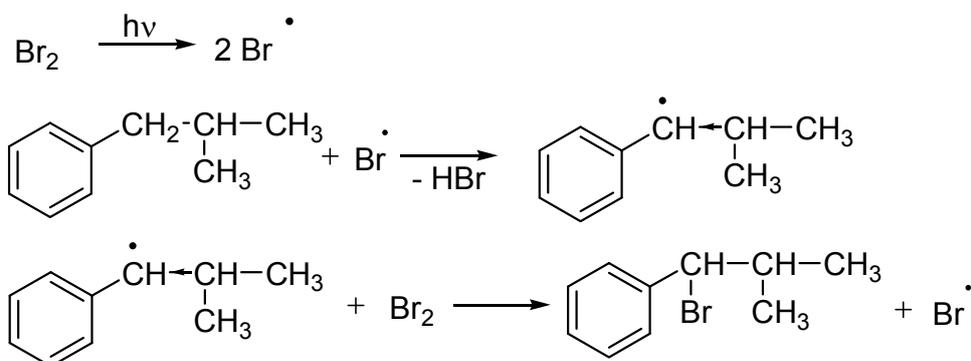
а) 1. Бромирование в ядро:



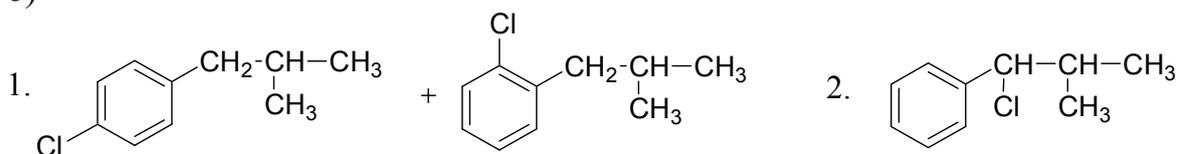
2. Бромирование в боковую цепь:



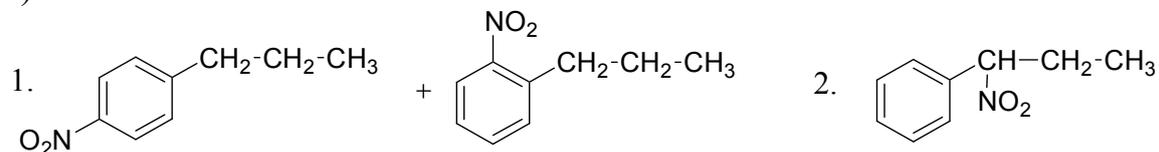
Механизм S_R :



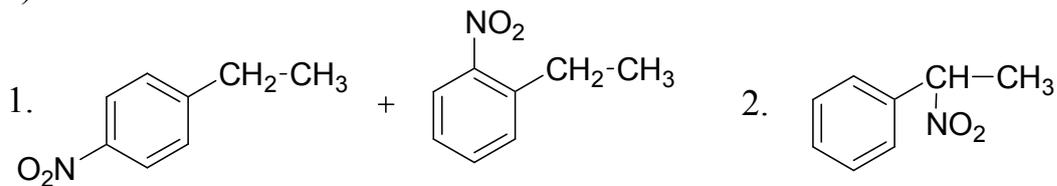
б)



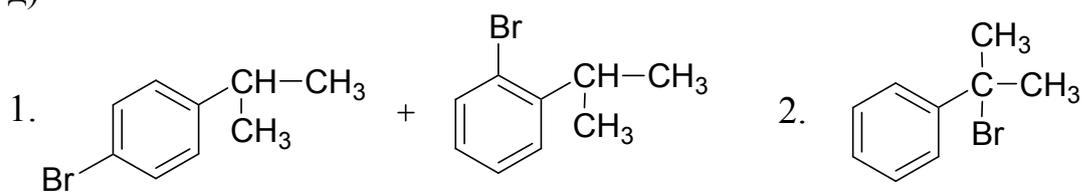
в)



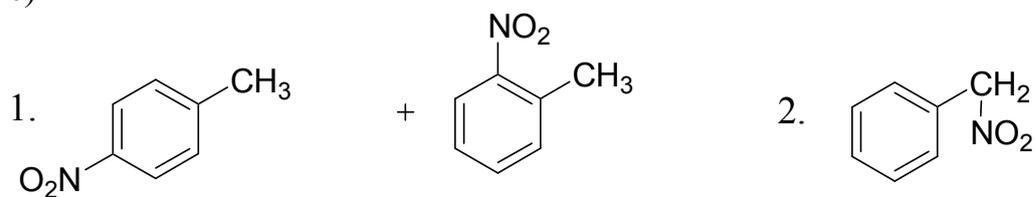
г)



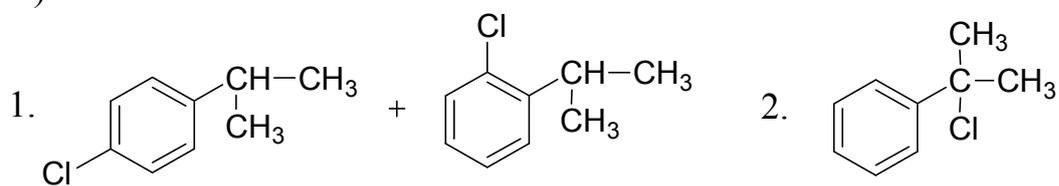
д)



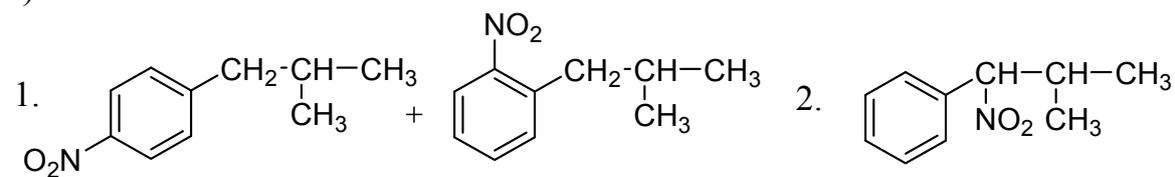
е)



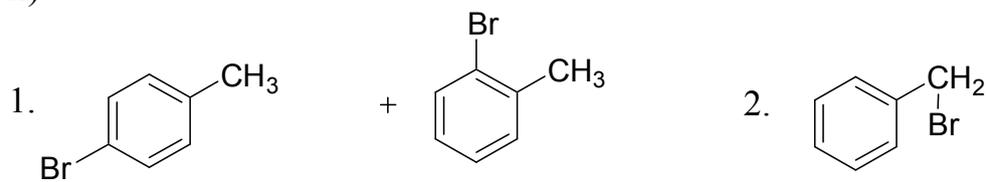
ж)



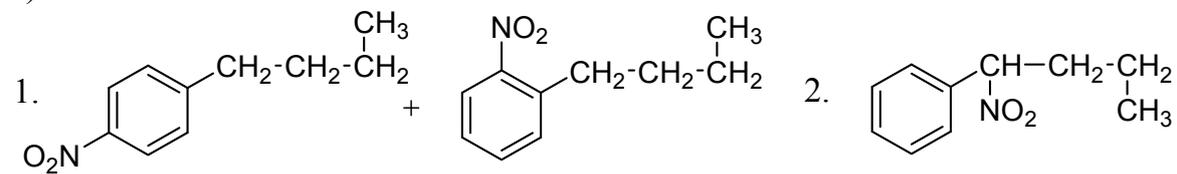
з)



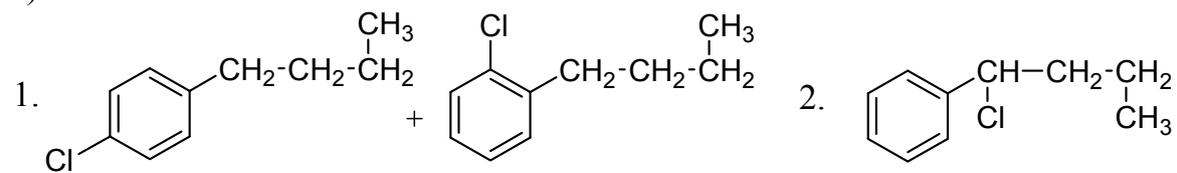
и)



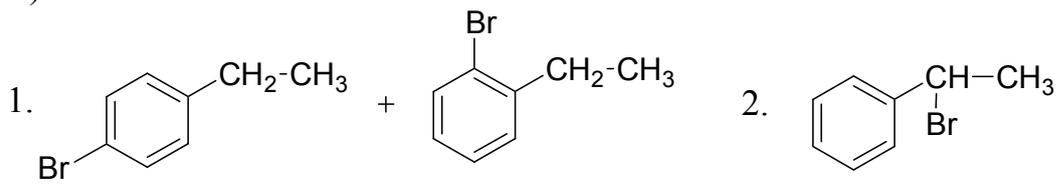
к)



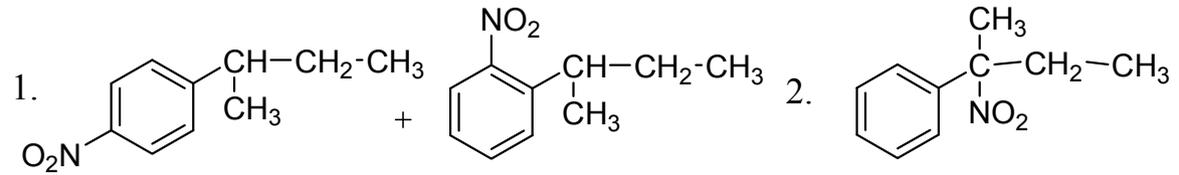
л)



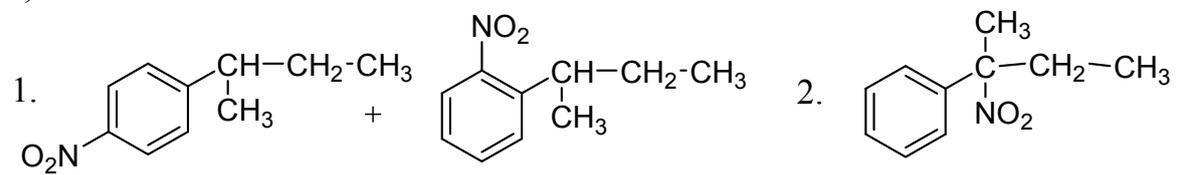
M)



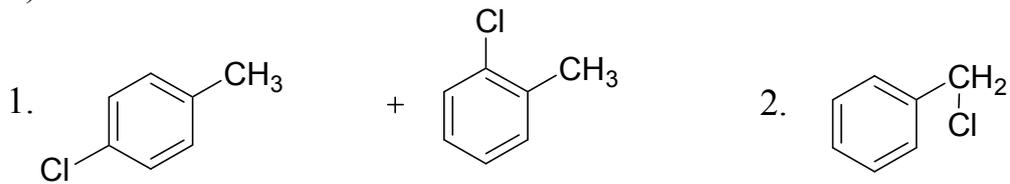
H)



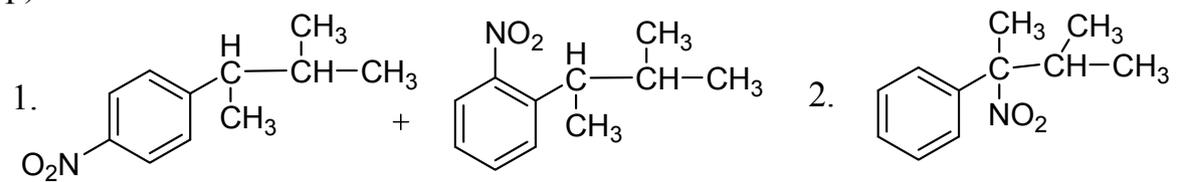
o)



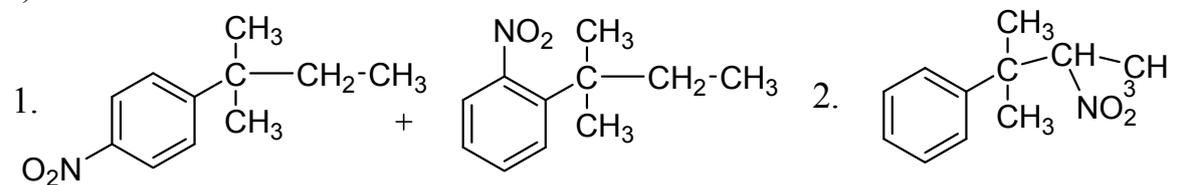
п)



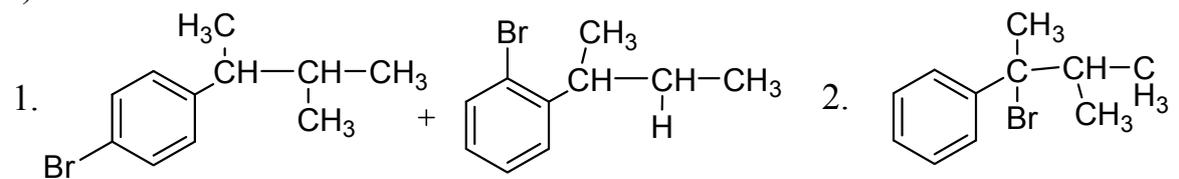
p)



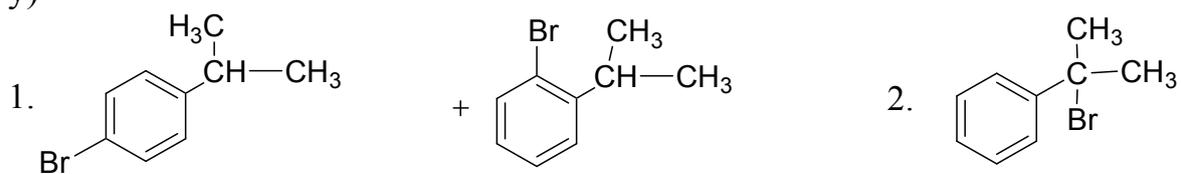
c)



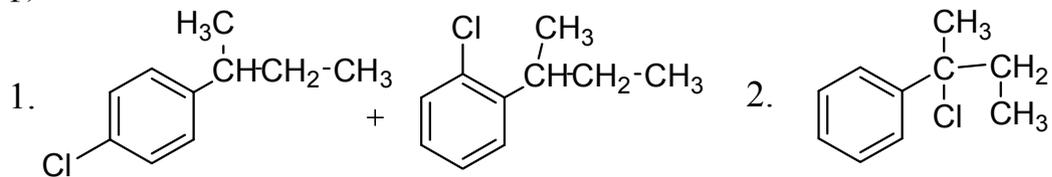
T)



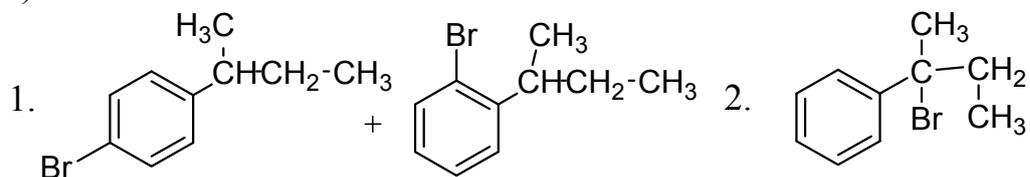
y)



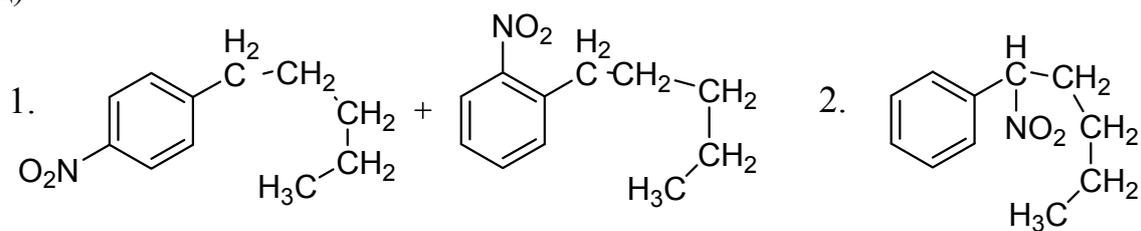
ф)



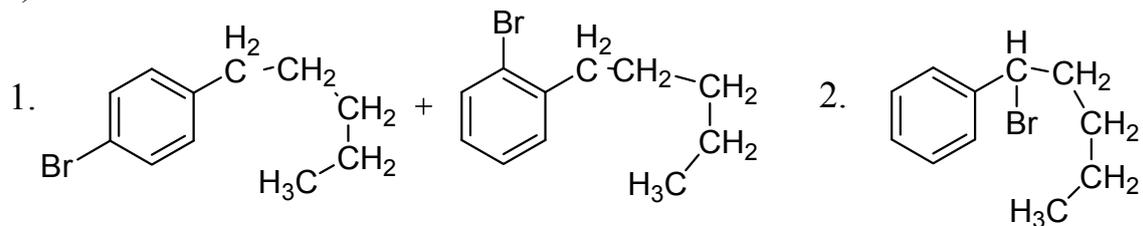
x)



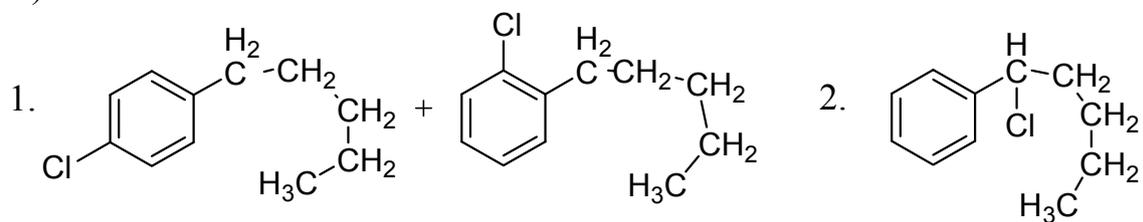
ц)



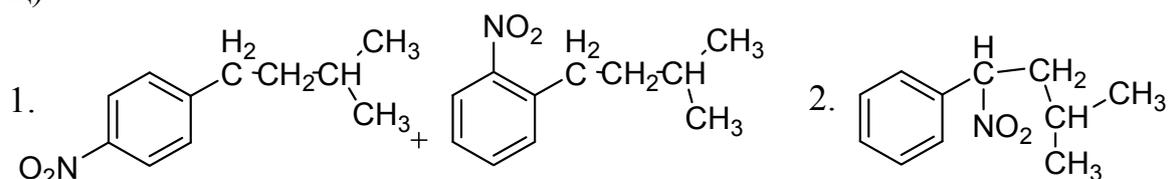
ч)



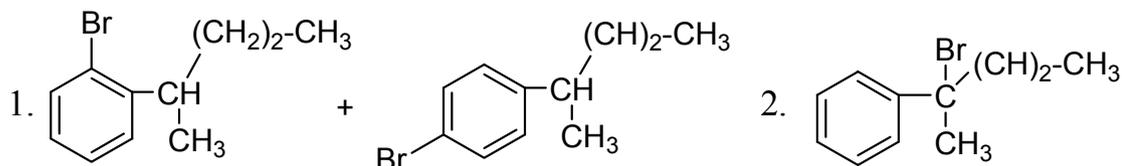
ш)



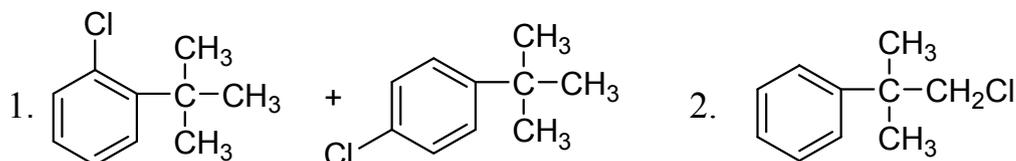
ш)



э)

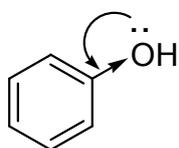


ю)



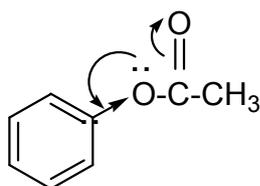
6.8.

а)



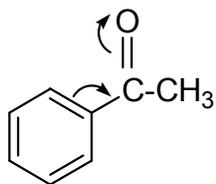
ОН-группа оказывает активирующее влияние на бензольное кольцо в реакциях S_E , поскольку электронодонорное влияние (+M) больше, чем электроноакцепторное (-I).

ОН-группа направляет новый заместитель в *o*- и *p*-положения;



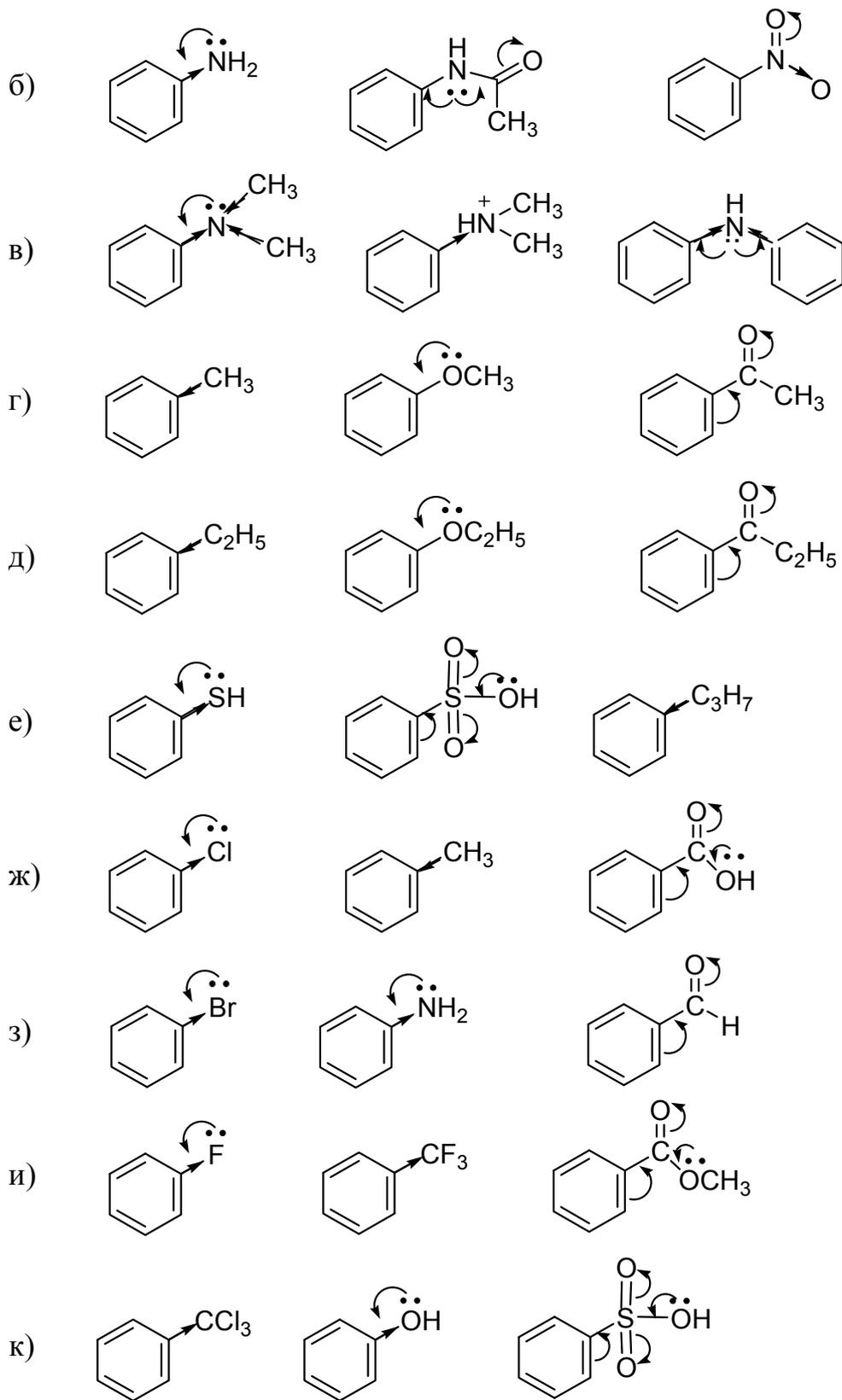
ОСОСН₃-группа оказывает активирующее влияние на бензольное кольцо в реакциях S_E , поскольку электронодонорное влияние (+M) больше, чем электроноакцепторное (-I).

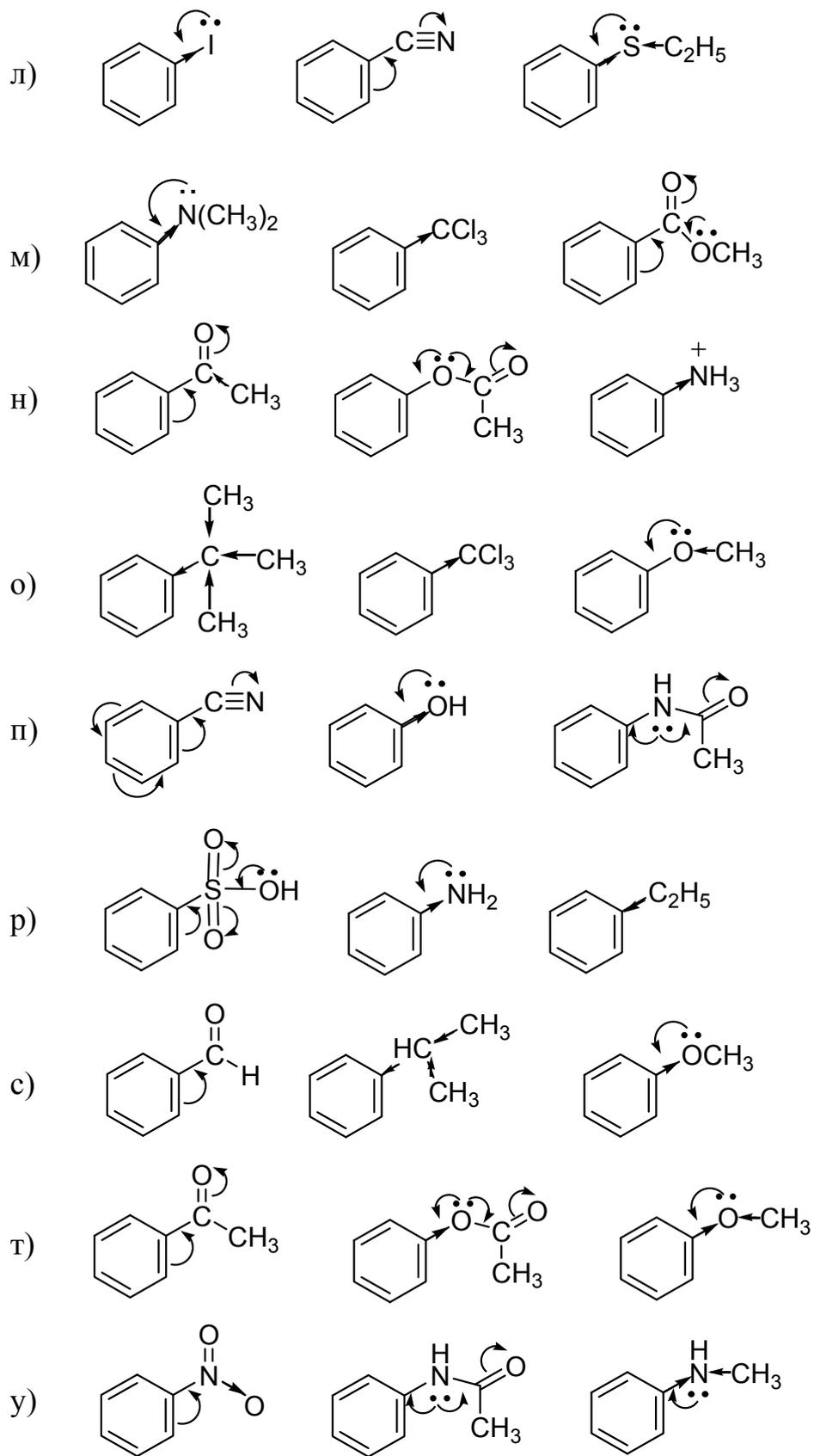
ОСОСН₃-группа направляет новый заместитель в *o*- и *p*-положения;

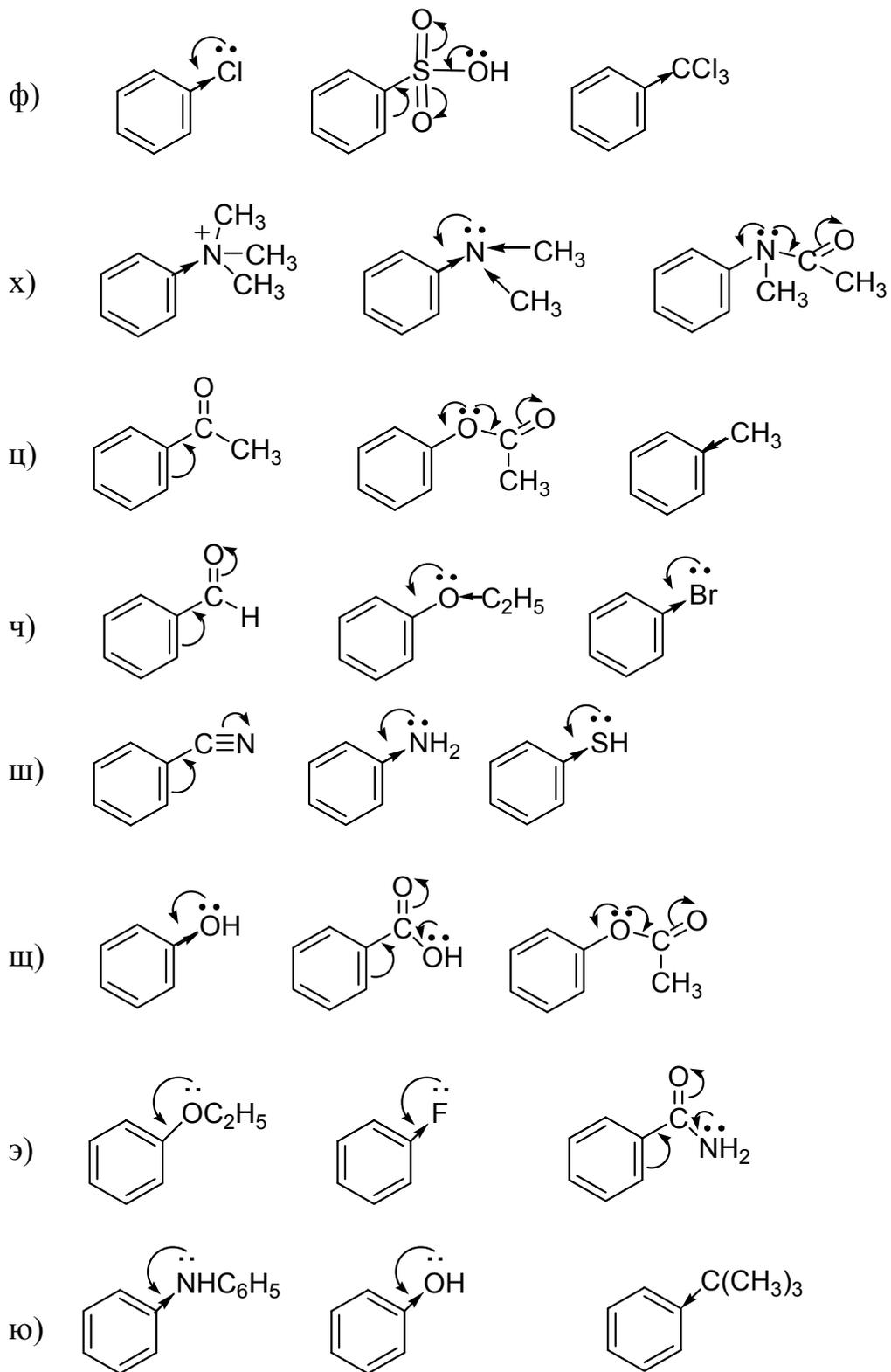


СОСН₃-группа оказывает дезактивирующее влияние на бензольное кольцо в реакциях S_E за счет электроноакцепторного влияния (-M).

СОСН₃-группа направляет новый заместитель в *m*-положение.

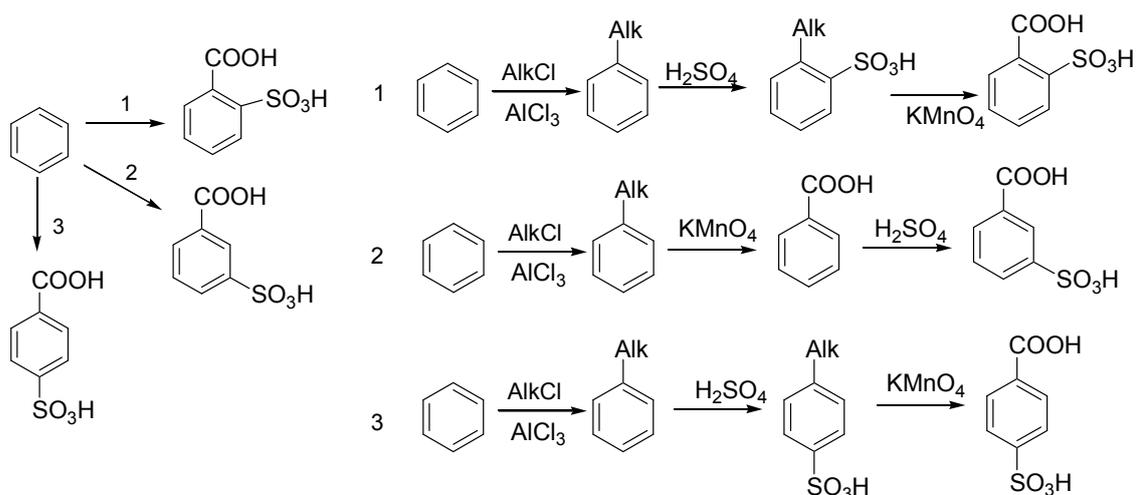






6.9.

а)



б) хлорирование \longrightarrow сульфирование \longrightarrow *o*- и *n*-хлорсульфокислоты
 сульфирование \longrightarrow хлорирование \longrightarrow *m*-хлорсульфокислота

в) алкилирование \longrightarrow нитрование \longrightarrow окисление \longrightarrow
 \longrightarrow *o*- и *n*-нитробензойные кислоты

алкилирование \longrightarrow окисление \longrightarrow нитрование \longrightarrow
 \longrightarrow *m*-нитробензойная кислота

г) алкилирование \longrightarrow бромирование \longrightarrow окисление \longrightarrow
 \longrightarrow *o*- и *n*-бромбензойные кислоты

алкилирование \longrightarrow окисление \longrightarrow бромирование \longrightarrow
 \longrightarrow *m*-бромбензойная кислота

д) бромирование \longrightarrow нитрование \longrightarrow *o*- и *n*-бромнитробензолы
 нитрование \longrightarrow бромирование \longrightarrow *m*-бромнитробензол

е) хлорирование \longrightarrow нитрование \longrightarrow *o*- и *n*-нитрохлорбензолы
 нитрование \longrightarrow хлорирование \longrightarrow *m*-нитрохлорбензол

ж) бромирование \longrightarrow сульфирование \longrightarrow *o*- и *n*-бромбензолсульфокислоты
 сульфирование \longrightarrow бромирование \longrightarrow *m*-бромбензолсульфокислота

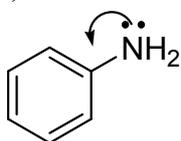
- з) алкилирование \longrightarrow нитрование \longrightarrow хлорирование (S_R) \longrightarrow
 \longrightarrow *o*- и *n*-нитротрихлорбензолы
- алкилирование \longrightarrow хлорирование (S_R) \longrightarrow нитрование \longrightarrow
 \longrightarrow *m*-нитротрихлорбензол
- и) метилирование \longrightarrow метилирование \longrightarrow окисление \longrightarrow
 \longrightarrow бромирование \longrightarrow 3-бром-4-метилбензойная кислота
- к) метилирование \longrightarrow сульфирование \longrightarrow бромирование \longrightarrow
 \longrightarrow 2-метил-5-бромбензолсульфокислота
- л) метилирование \longrightarrow хлорирование \longrightarrow окисление \longrightarrow
 \longrightarrow нитрование \longrightarrow 3-нитро-4-хлорбензойная кислота
- м) алкилирование \longrightarrow нитрование \longrightarrow хлорирование \longrightarrow
 \longrightarrow окисление \longrightarrow 4-нитро-2-хлорбензойная кислота
- н) ацетилирование \longrightarrow нитрование \longrightarrow *m*-нитроацетофенон
метилирование \longrightarrow ацетилирование \longrightarrow *o*- и *n*-толилацетофеноны
- о) метилирование \longrightarrow бромирование \longrightarrow окисление \longrightarrow
 \longrightarrow нитрование \longrightarrow 3-нитро-4-бромбензойная кислота
- п) метилирование \longrightarrow сульфирование \longrightarrow бромирование \longrightarrow
 \longrightarrow 3-бром-4-метилбензолсульфокислота
- р) алкилирование \longrightarrow нитрование \longrightarrow сульфирование \longrightarrow
 \longrightarrow окисление \longrightarrow 2-сульфо-4-нитробензойная кислота
- с) алкилирование \longrightarrow хлорирование \longrightarrow окисление \longrightarrow
 \longrightarrow хлорирование \longrightarrow 3,4-дихлорбензойная кислота

- т) метилирование \longrightarrow хлорирование (S_E) \longrightarrow
 \longrightarrow хлорирование (S_R) \longrightarrow *o*- и *n*-хлорбензотрихлориды
метилирование \longrightarrow хлорирование (S_R) \longrightarrow
 \longrightarrow хлорирование (S_E) \longrightarrow *m*-хлорбензотрихлорид
- у) метилирование \longrightarrow бромирование \longrightarrow
 \longrightarrow хлорирование (S_R) \longrightarrow *o*- и *n*-бромбензотрихлориды
метилирование \longrightarrow хлорирование (S_R) \longrightarrow
 \longrightarrow бромирование \longrightarrow *m*-бромбензотрихлорид
- ф) алкилирование \longrightarrow бромирование \longrightarrow окисление
 \longrightarrow бромирование \longrightarrow 3,4-дибромбензойная кислота
- х) алкилирование \longrightarrow хлорирование (S_E) \longrightarrow хлорирование (S_R) \longrightarrow
 \longrightarrow хлорирование (S_E) \longrightarrow 3,4-дихлорбензотрихлорид
- ц) алкилирование \longrightarrow бромирование (S_E) \longrightarrow хлорирование (S_R) \longrightarrow
 \longrightarrow бромирование (S_E) \longrightarrow 3,4-дибромбензотрихлорид
- ч) хлорирование \longrightarrow нитрование \longrightarrow хлорирование \longrightarrow
 \longrightarrow 2,5-дихлорнитробензол
- ш) сульфирование \longrightarrow нитрование \longrightarrow бромирование \longrightarrow
 \longrightarrow 3-нитро-5-бромбензолсульфокислота
- щ) алкилирование \longrightarrow иодирование \longrightarrow окисление
 \longrightarrow иодирование \longrightarrow 3,4-диодбензойная кислота

- э) нитрование \longrightarrow восстановление \longrightarrow ацетилирование \longrightarrow
 \longrightarrow хлорирование (S_E) \longrightarrow гидролиз \longrightarrow *n*-хлоранилин
 нитрование \longrightarrow хлорирование (S_E) \longrightarrow восстановление \longrightarrow
 \longrightarrow *m*-хлоранилин
- ю) алкилирование \longrightarrow окисление \longrightarrow нитрование \longrightarrow
 \longrightarrow бромирование (S_E) \longrightarrow восстановление

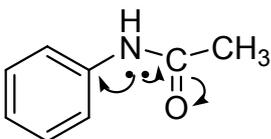
6.10.

а)



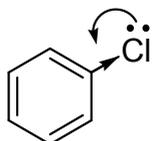
анилин

наибольшее донорное влияние заместителя, следовательно, наибольшее активирующее влияние заместителя в реакциях S_E ;



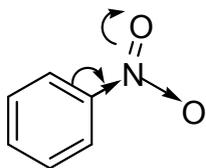
ацетанилид

донорное влияние заместителя, но меньшее, чем в анилине за счет акцепторного влияния ацетильной группы;



хлорбензол

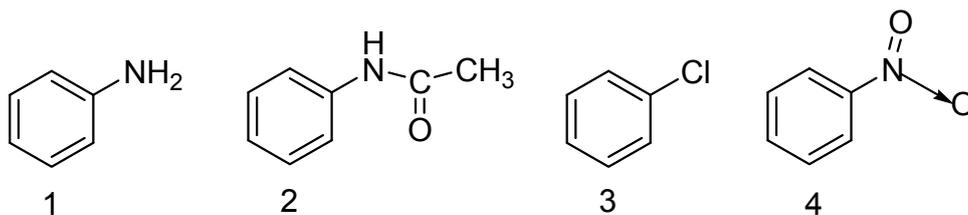
особенностью хлора является проявление как донорного влияния (+M эффект), так и акцепторного (-I эффект), причем -I больше +M



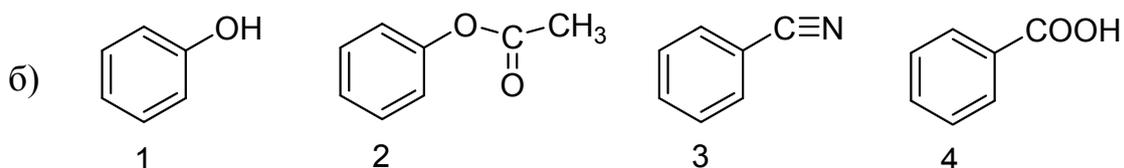
нитробензол

наибольшее акцепторное влияние заместителя, следовательно, наибольшее дезактивирующее влияние заместителя в реакциях S_E ;

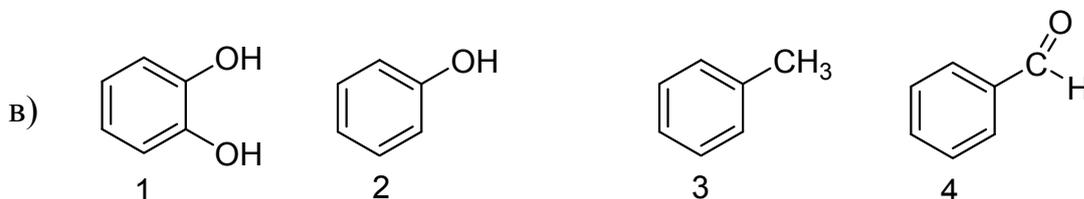
На основании приведенных выше доводов располагаем ароматические соединения в ряд по ослаблению их реакционной способности в реакциях S_E :



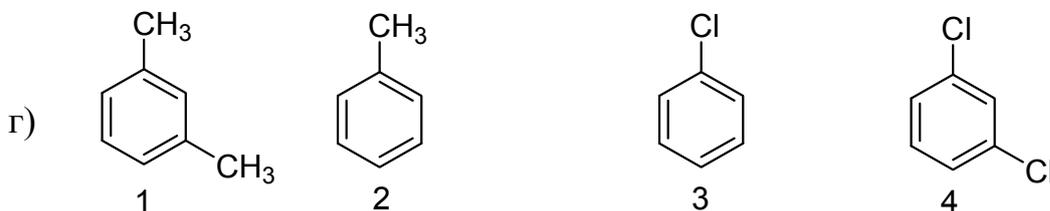
по ослаблению реакционной способности в реакциях S_E



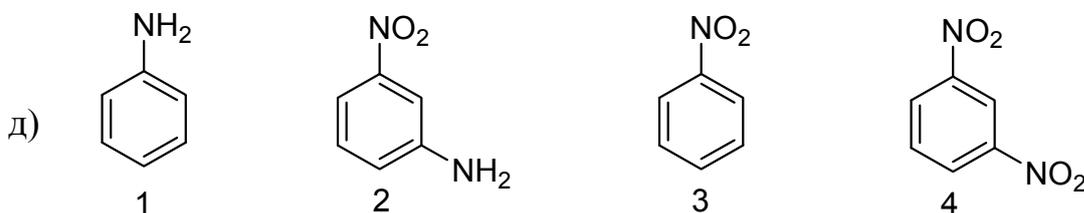
по ослаблению реакционной способности в реакциях S_E



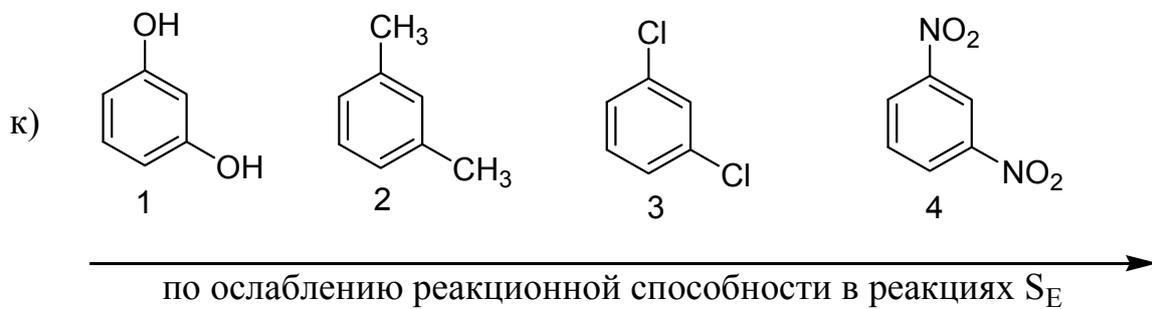
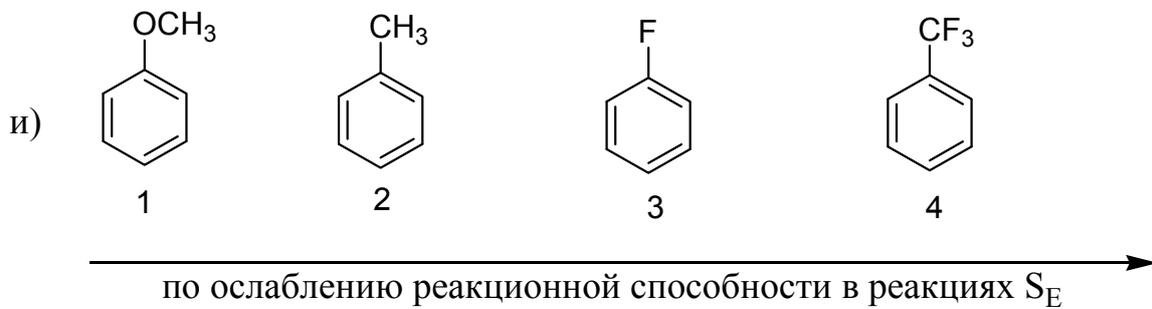
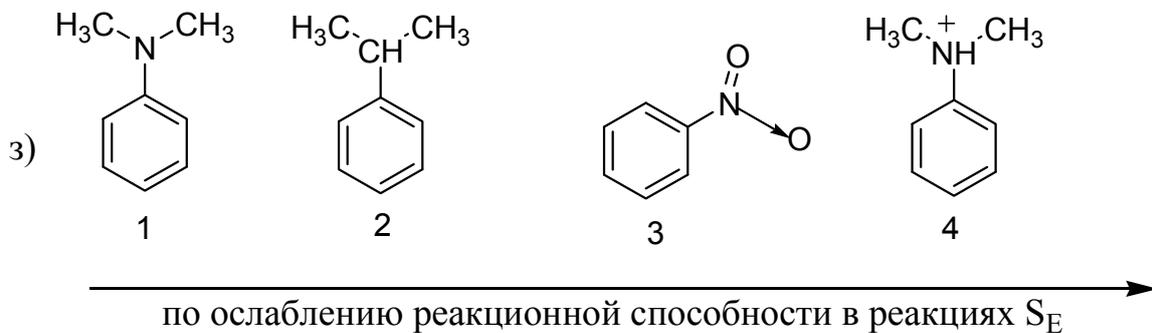
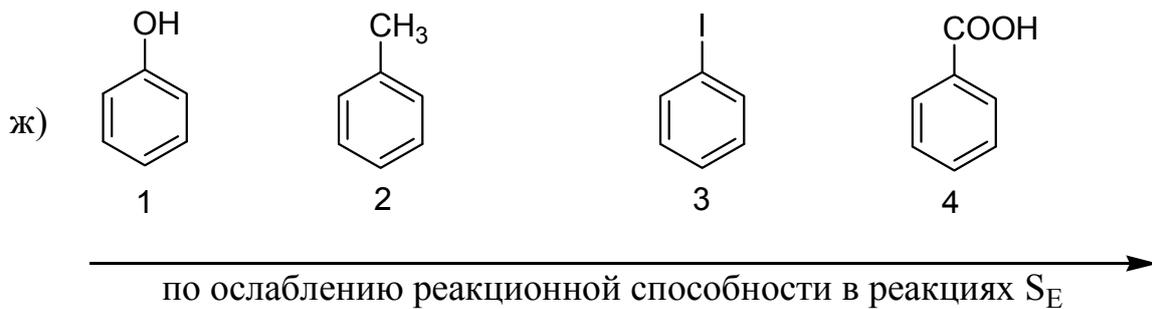
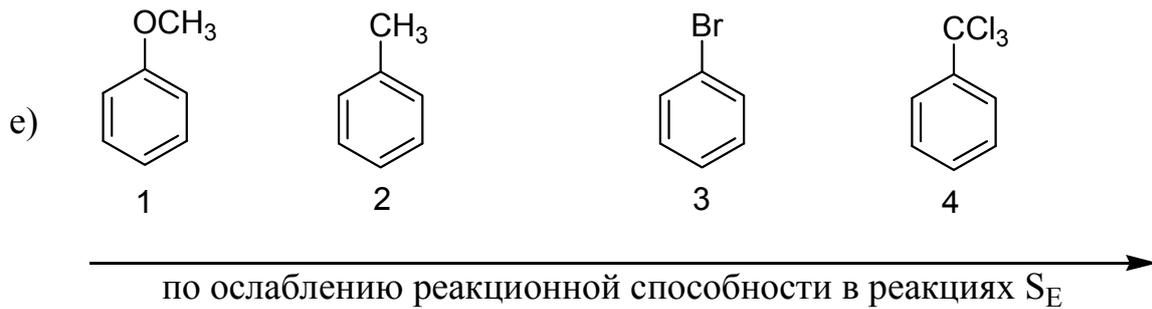
по ослаблению реакционной способности в реакциях S_E

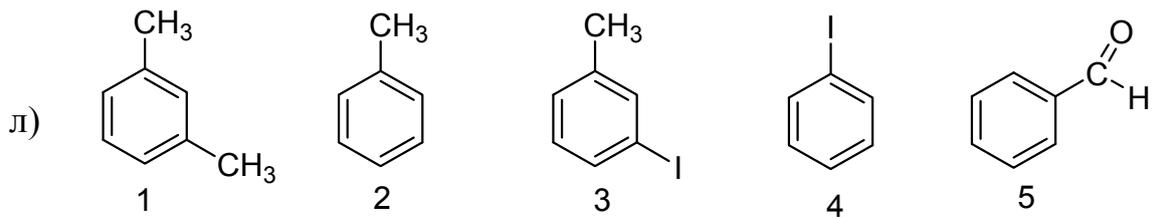


по ослаблению реакционной способности в реакциях S_E

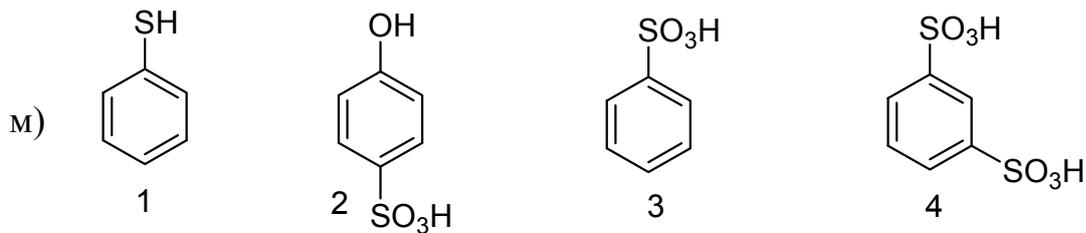


по ослаблению реакционной способности в реакциях S_E

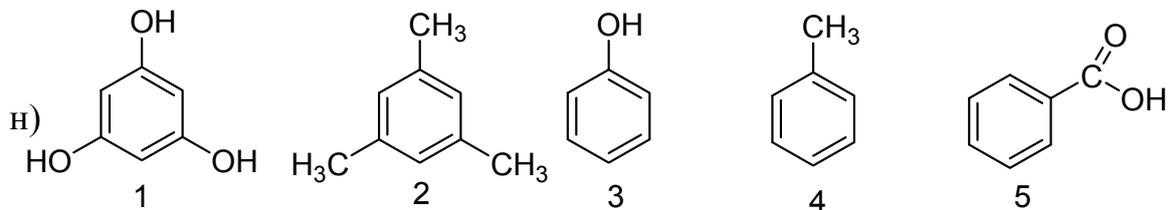




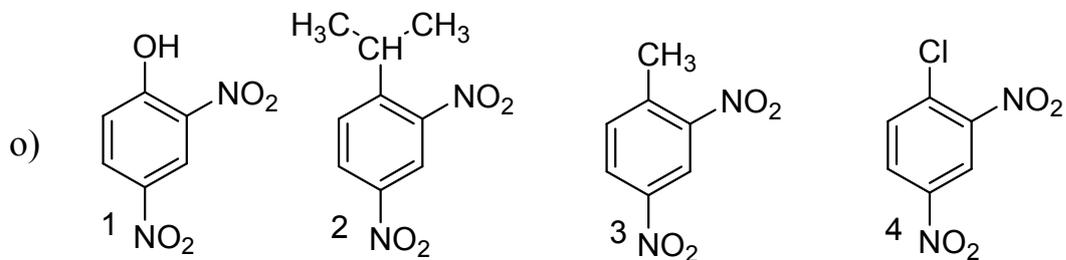
по ослаблению реакционной способности в реакциях S_E



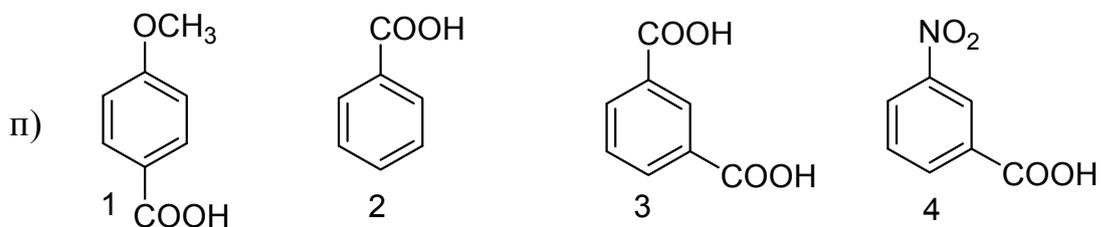
по ослаблению реакционной способности в реакциях S_E



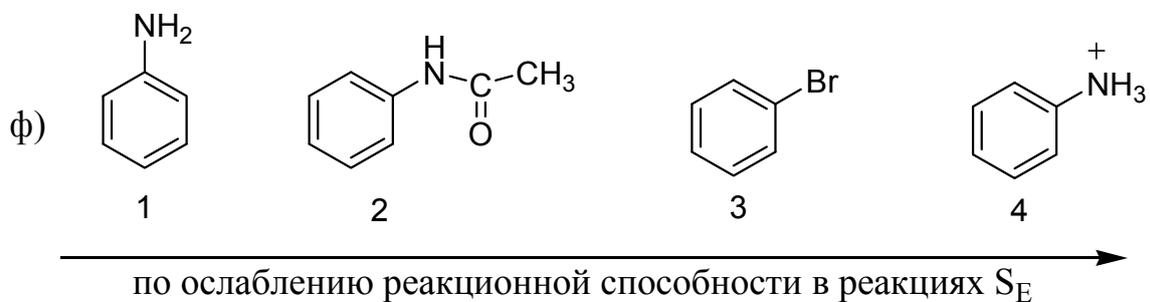
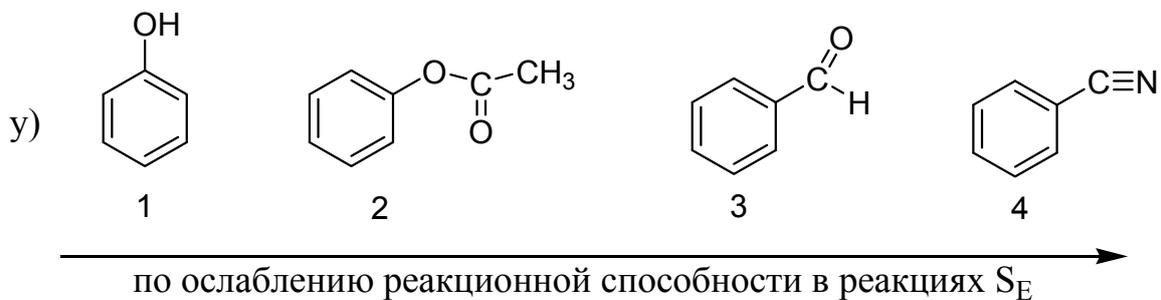
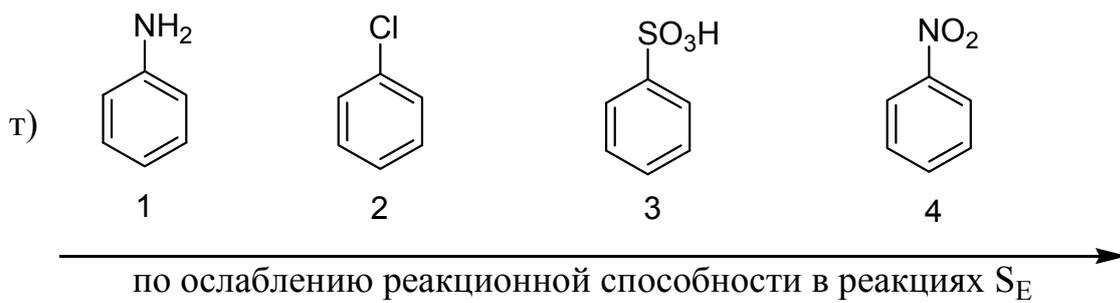
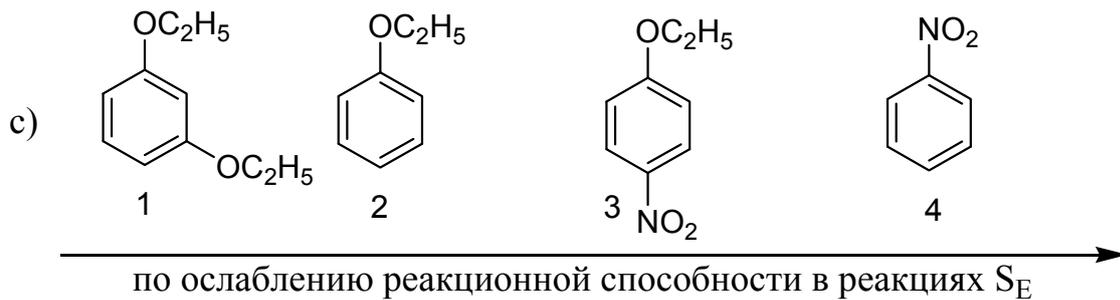
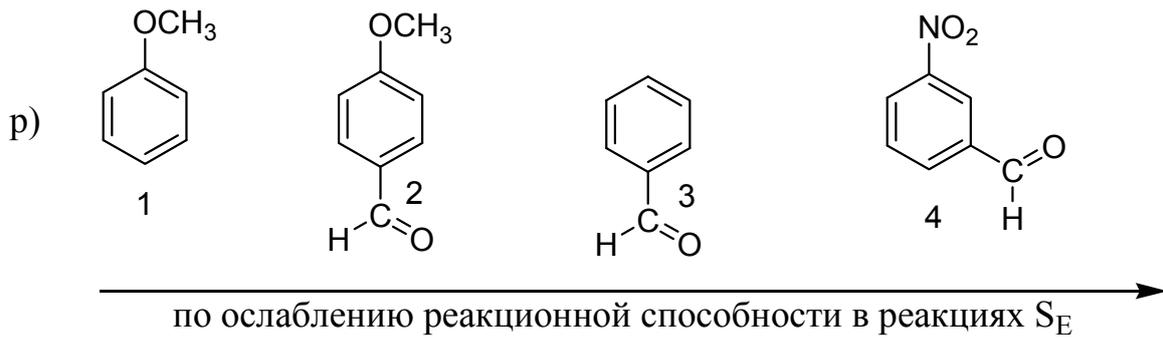
по ослаблению реакционной способности в реакциях S_E

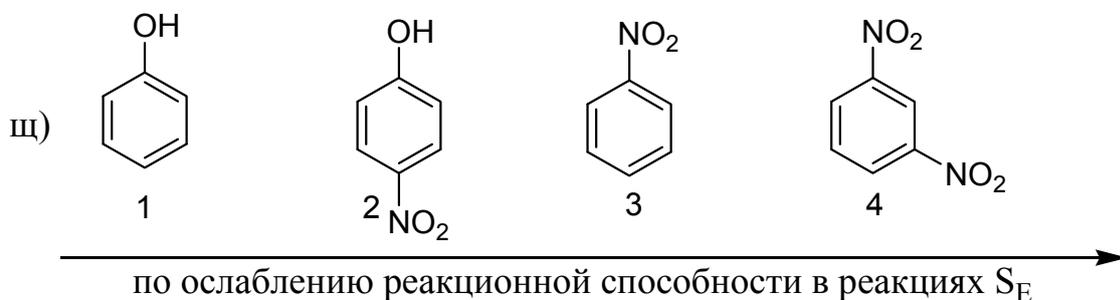
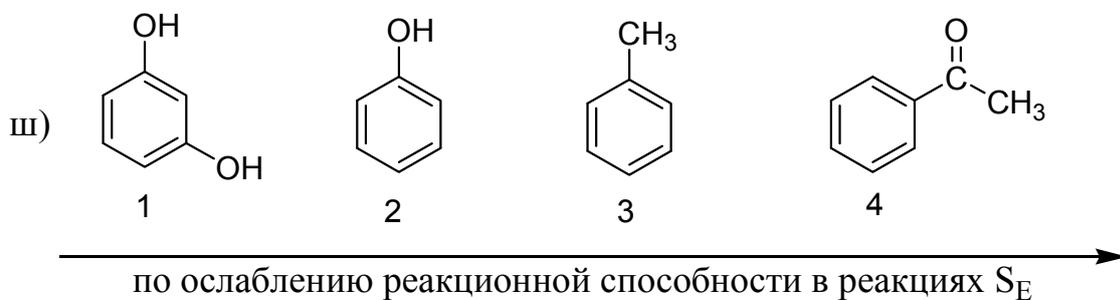
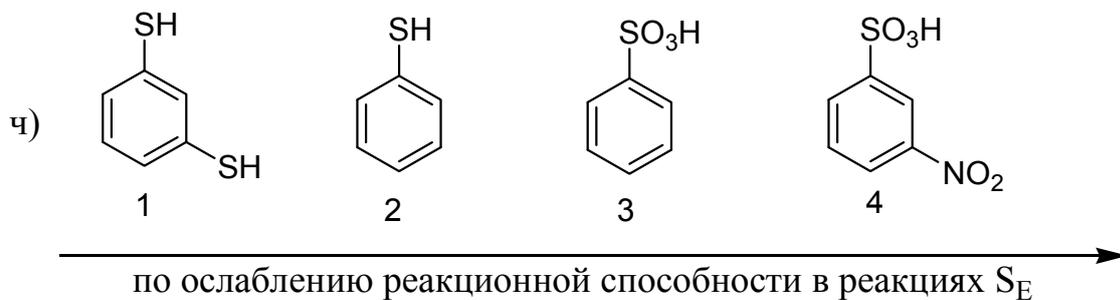
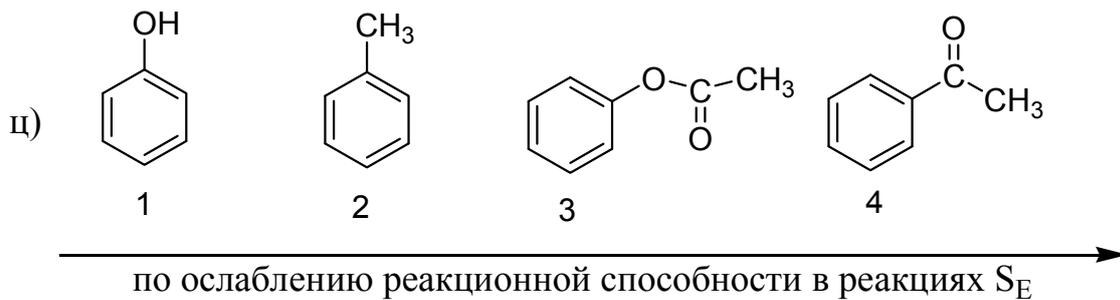
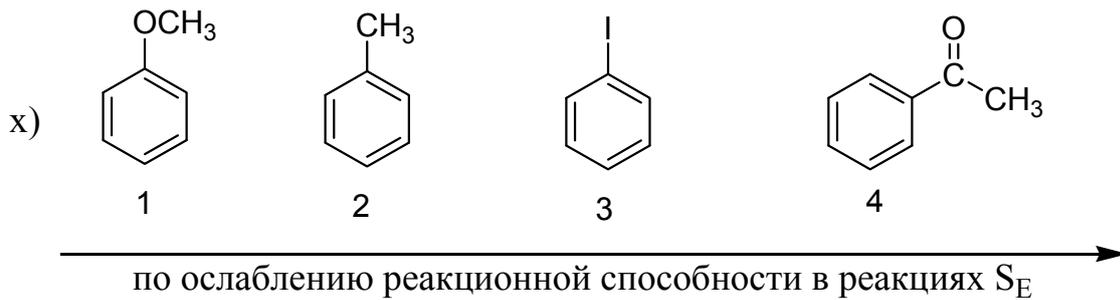


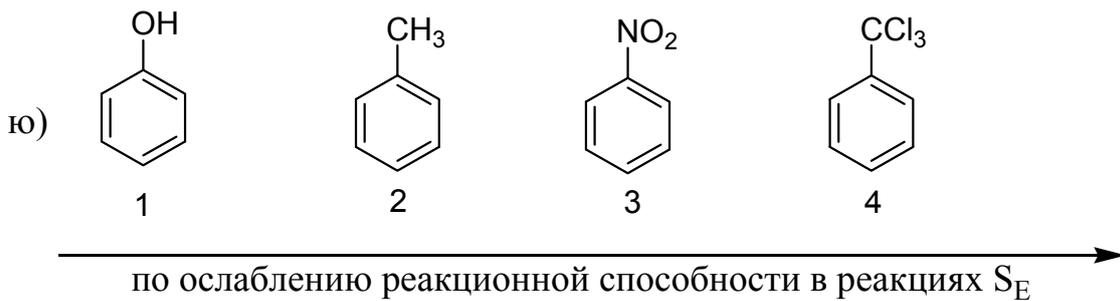
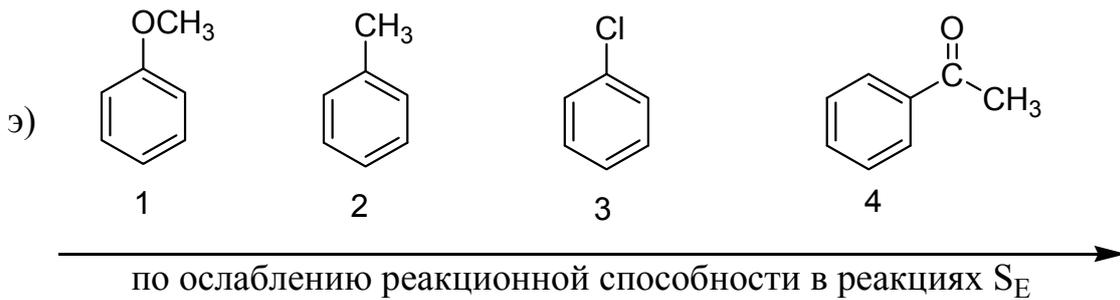
по ослаблению реакционной способности в реакциях S_E



по ослаблению реакционной способности в реакциях S_E

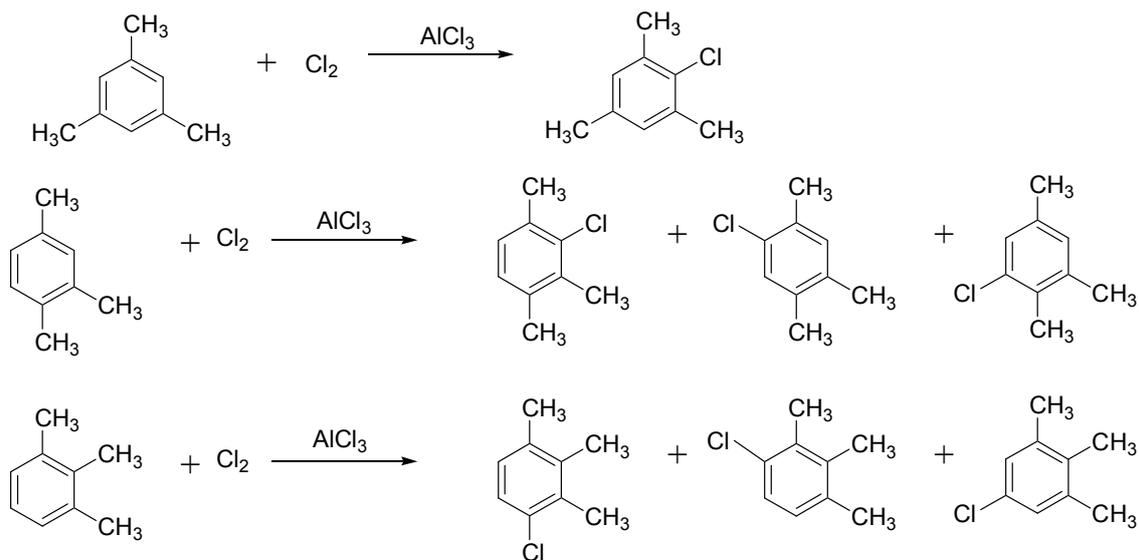




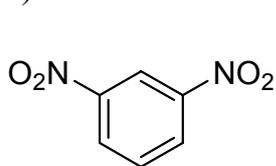


6.11.

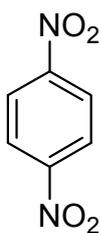
а)



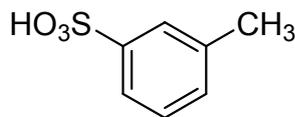
б)



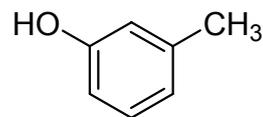
согласованная



согласованная

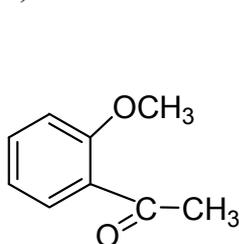


несогласованная

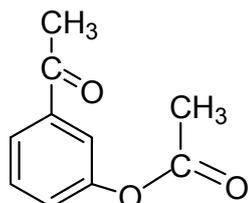


согласованная

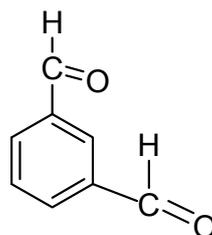
в)



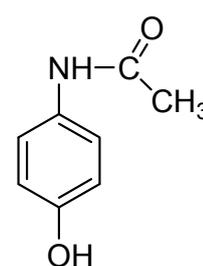
согласованная



несогласованная

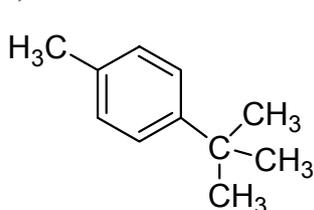


согласованная

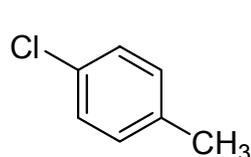


несогласованная

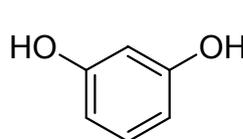
г)



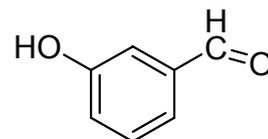
соглас.



несоглас.

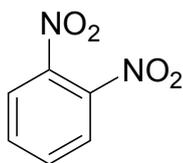


соглас.

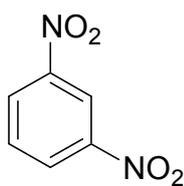


несоглас.

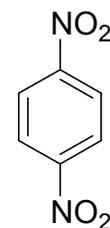
д)



несоглас.

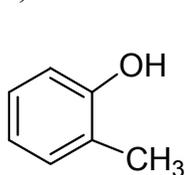


соглас.

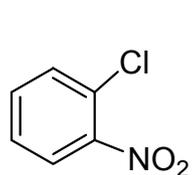


несоглас.

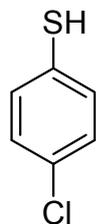
е)



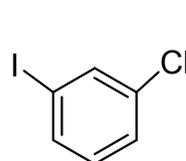
несоглас.



соглас.

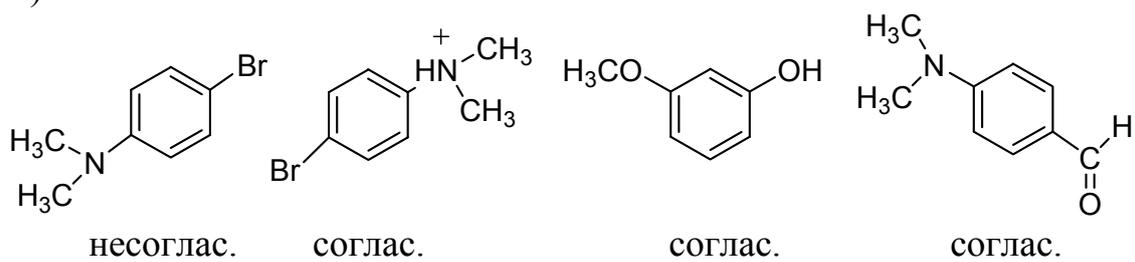


несоглас.

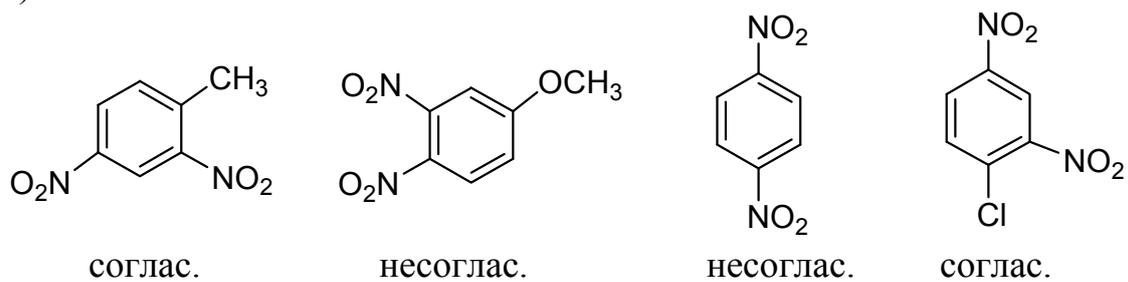


соглас.

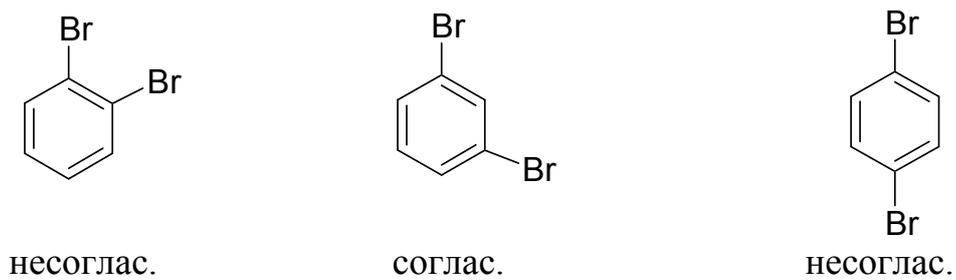
ж)



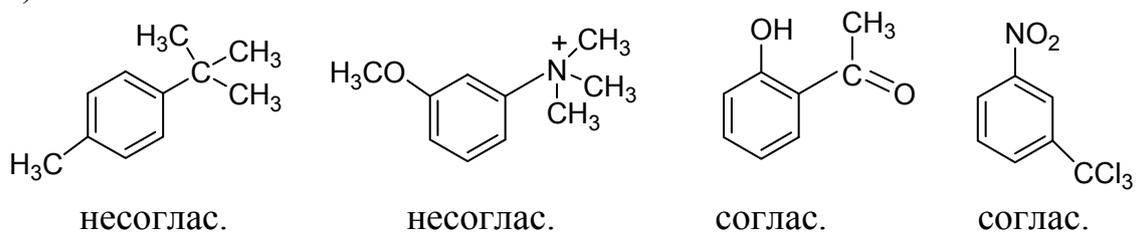
з)



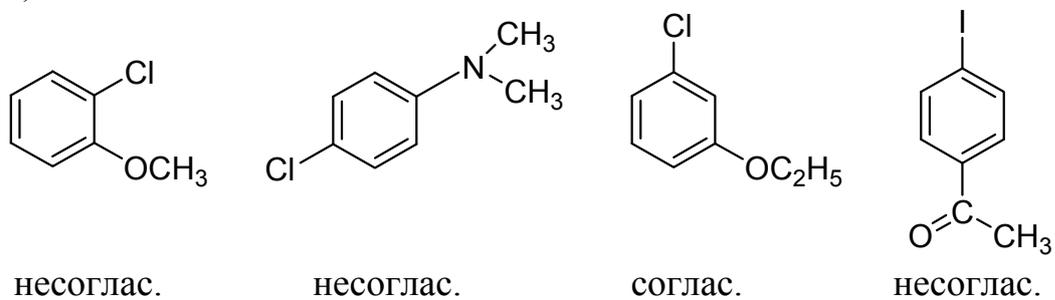
и)

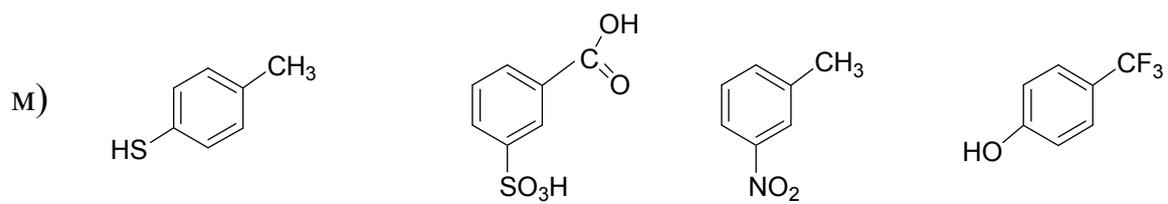


к)



л)





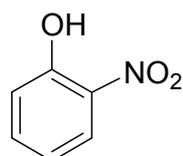
несоглас.

соглас.

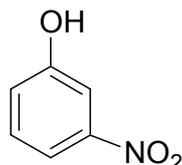
несоглас.

соглас.

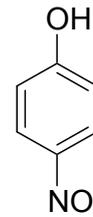
н)



соглас.

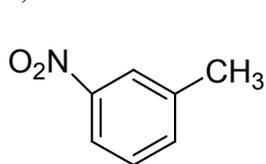


несоглас.

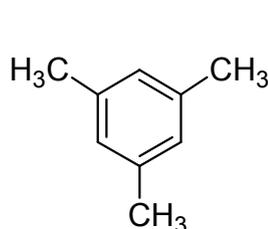


соглас.

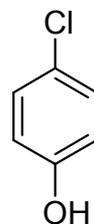
о)



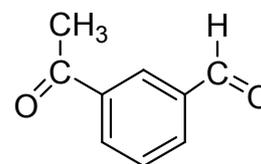
несоглас.



соглас.

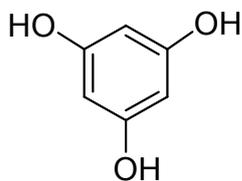


несоглас.

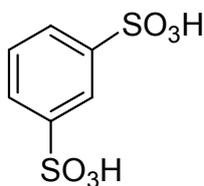


соглас.

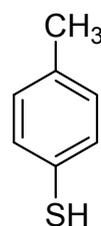
п)



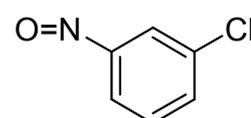
соглас.



соглас.

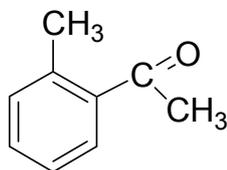


несоглас.

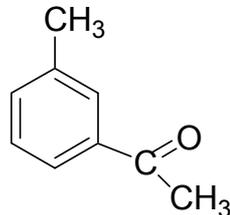


несоглас.

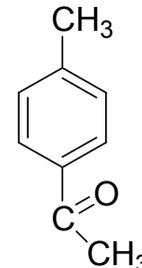
р)



соглас.

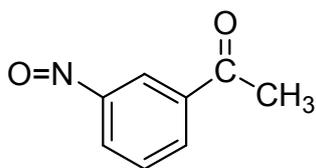


несоглас.

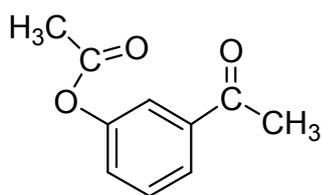


соглас.

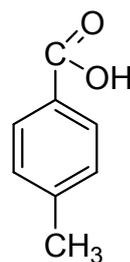
с)



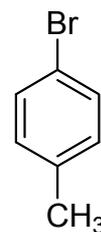
соглас.



несоглас.

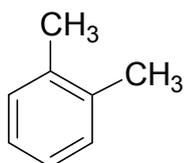


соглас.

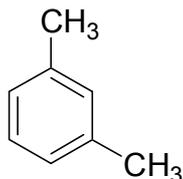


несоглас.

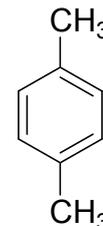
т)



несоглас.

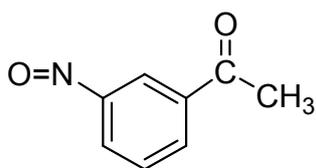


соглас.

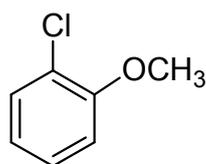


несоглас.

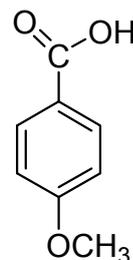
у)



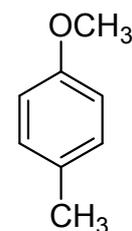
соглас.



несоглас.

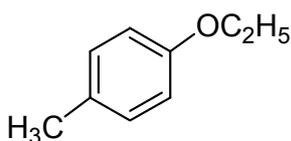


соглас.

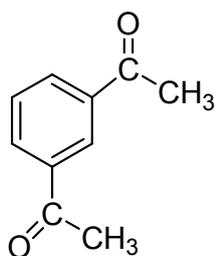


несоглас.

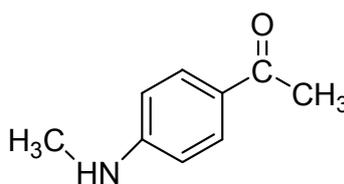
ф)



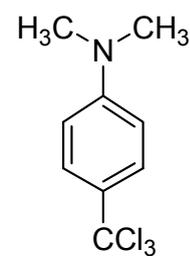
несоглас.



соглас.

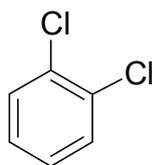


соглас.

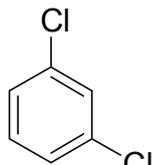


соглас.

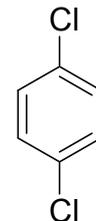
х)



несоглас.

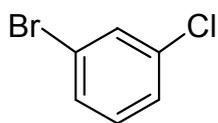


соглас.

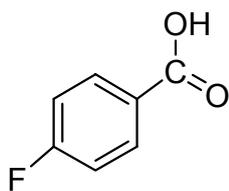


несоглас.

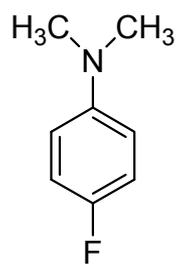
ц)



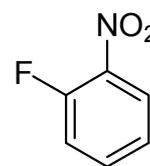
соглас.



соглас.

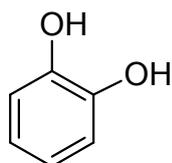


несоглас.

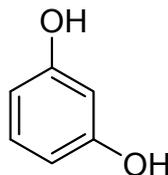


соглас.

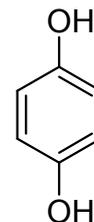
ч)



несоглас.

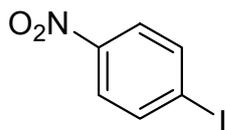


соглас.

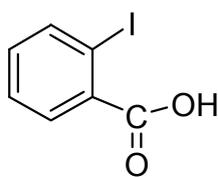


несоглас.

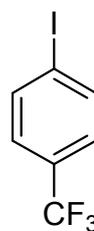
ш)



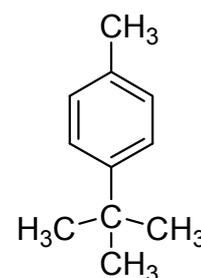
соглас.



соглас.

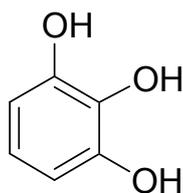


соглас.

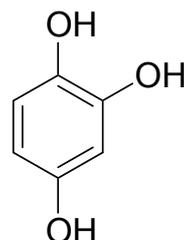


несоглас.

щ)

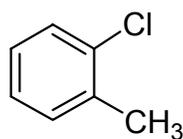


несоглас.

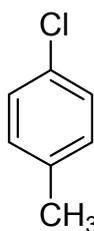


несоглас.

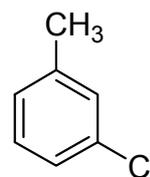
э)



несоглас.

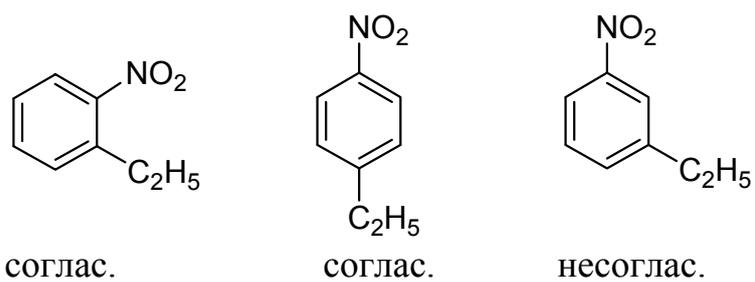


несоглас.



соглас.

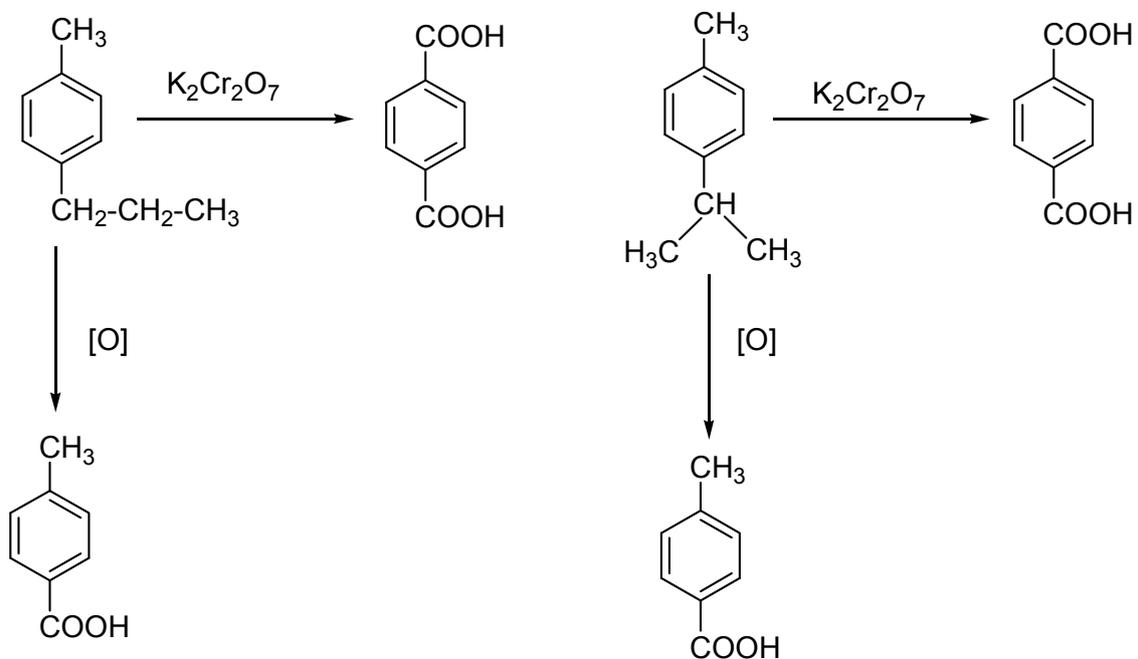
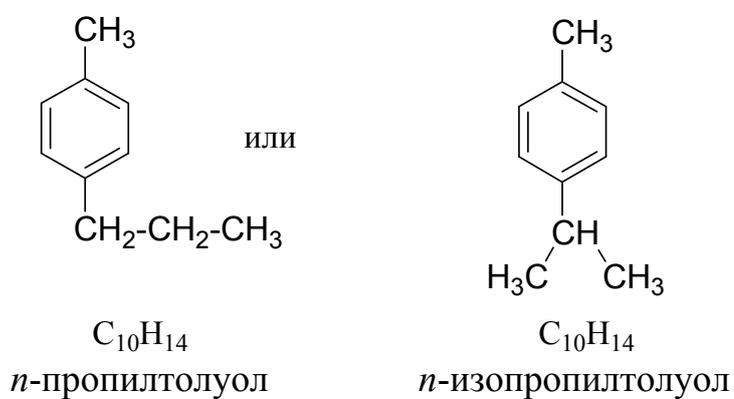
ю)



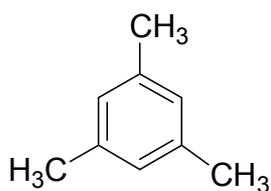
6.12.

а) $C_{10}H_{14} = 120 + 14 = 134$

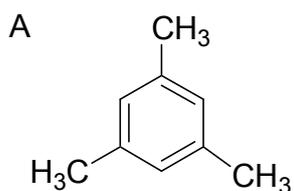
Ответ:



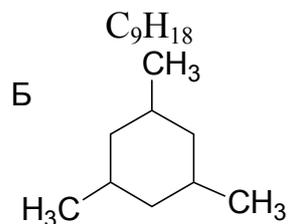
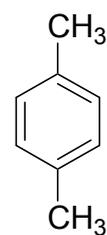
б) C_9H_{12}



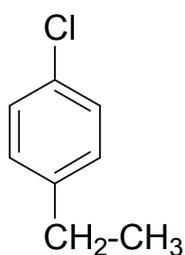
в) C_9H_{12}



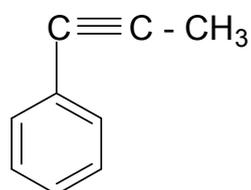
г) C_9H_8



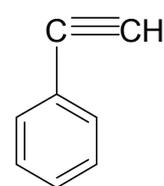
д) C_8H_9Cl



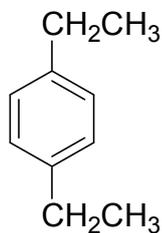
е) C_9H_8



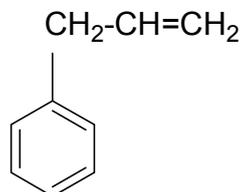
ж) C_8H_6



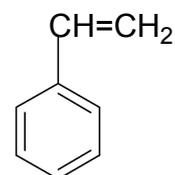
з) $C_{10}H_{14}$



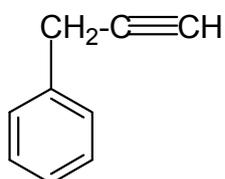
и) C_9H_{10}



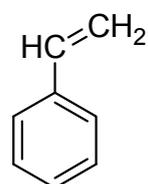
к) C_8H_8



л) C_9H_8

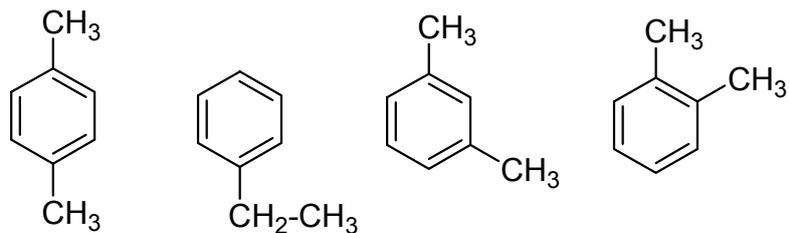


м) C_8H_8

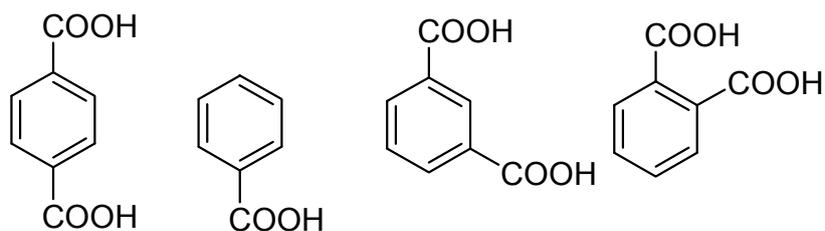


н) Общая формула аренов – C_nH_{2n-6} ; $12n + 2n - 6 = 106 \Rightarrow n = 8$

Для C_8H_{10} получаем возможные изомерные ароматические углеводороды:

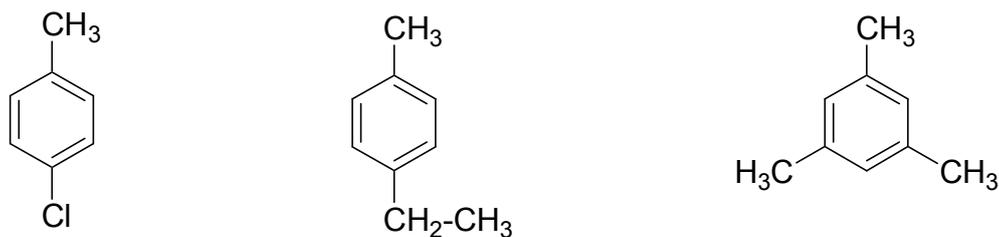


Идентифицировать возможные изомеры можно по продуктам их окисления, которые имеют различные температуры плавления:



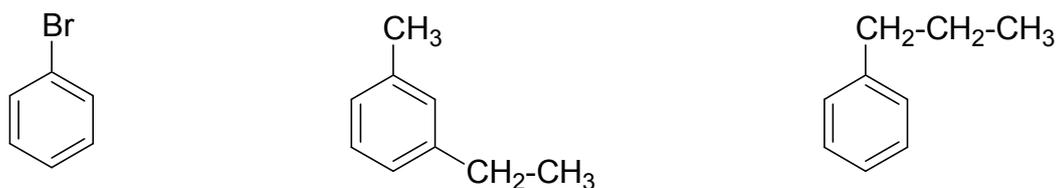
$T_{пл.}$ возг. 300 °C 122,5 °C 346 °C 191 °C

о)



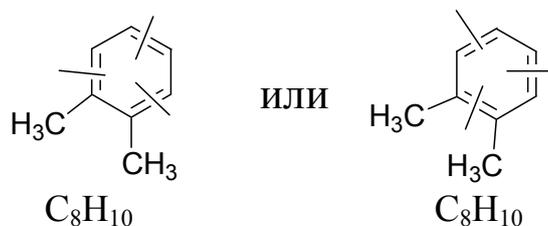
Различить данные соединения можно по температурам плавления продуктов их окисления (см. вариант н)

п)

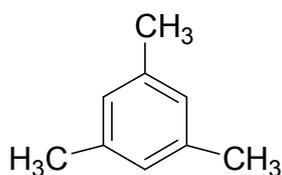


См. вариант н

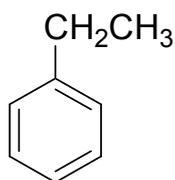
р)



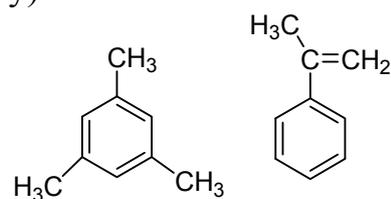
с) C₉H₁₂



т) C₈H₁₀

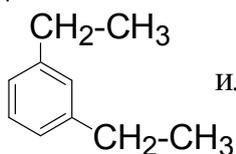


у)

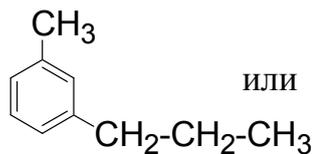


Способы отличия см. н

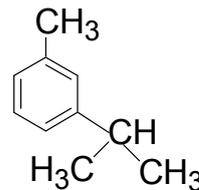
ф) C₁₀H₁₄



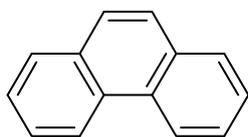
или



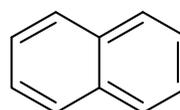
или



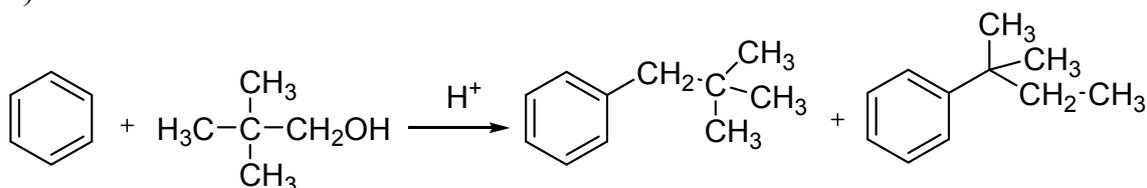
х) C₁₄H₁₀



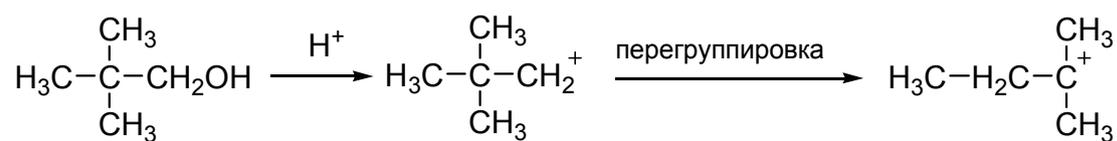
ц) C₁₀H₈



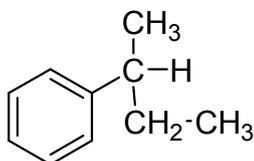
ч)



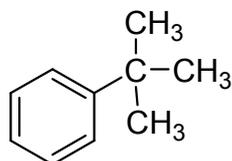
Образование электрофила:



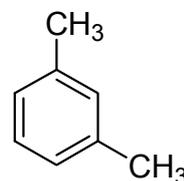
ш) C₁₀H₁₄



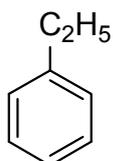
щ) C₁₀H₁₄



э)

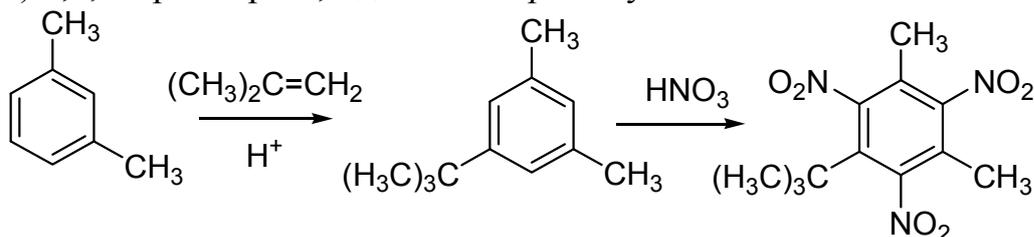


ю)



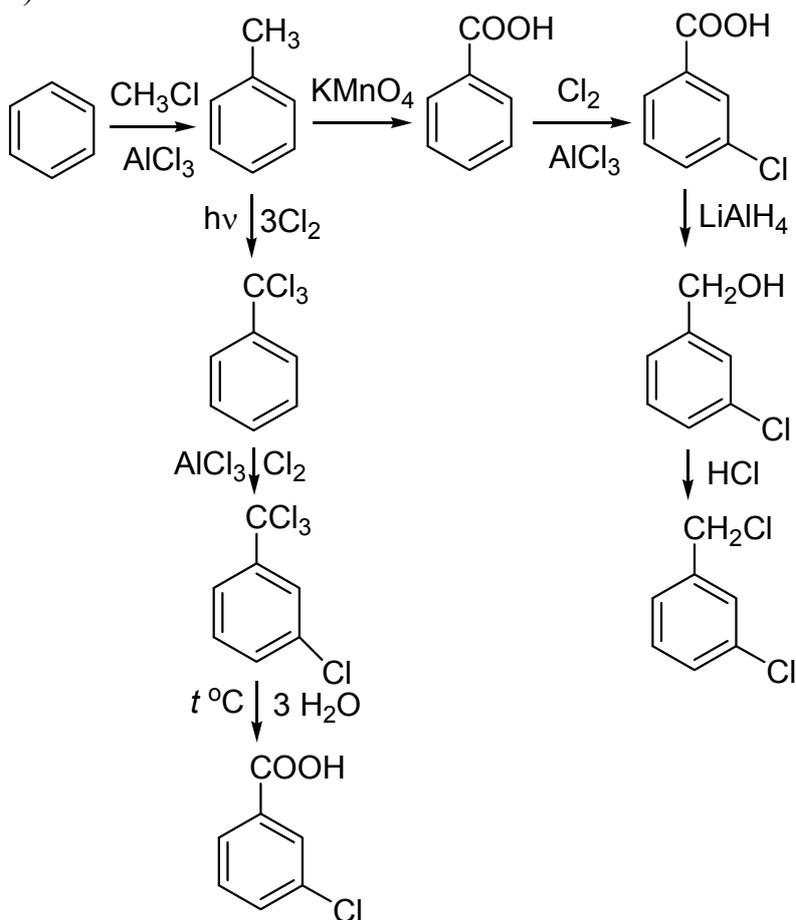
6.13.

а) 2,4,6-Тринитро-3,5-диметил-*трет*-бутилбензол.



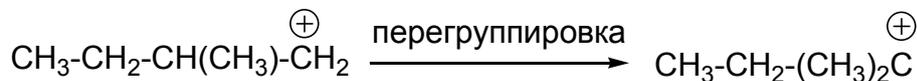
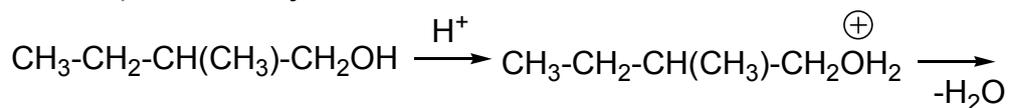
Выбранная последовательность превращений объясняется тем, что в реакциях S_E в ароматическом ряду заместители-доноры активируют бензольное кольцо, поскольку стабилизируют положительный заряд, возникающий в активированном комплексе. Первоначальное введение нитрогруппы (заместитель-акцептор) затрудняет последующее электрофильное замещение, поэтому необходимо вначале провести алкилирование, а затем – нитрование.

б)

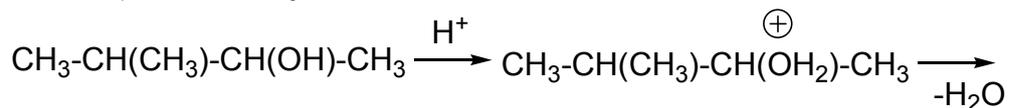


В)

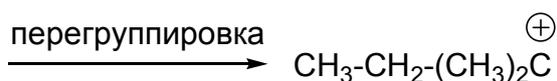
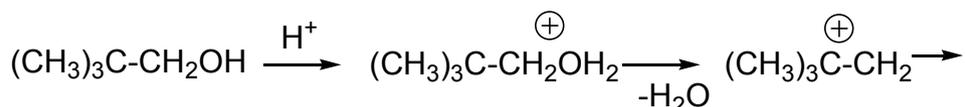
1) 2-метилбутанол-1



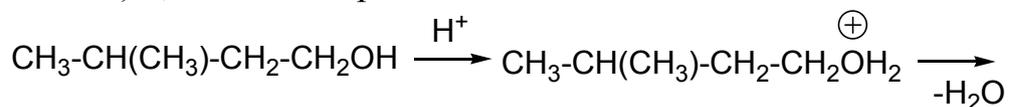
2) 3-метилбутанол-2



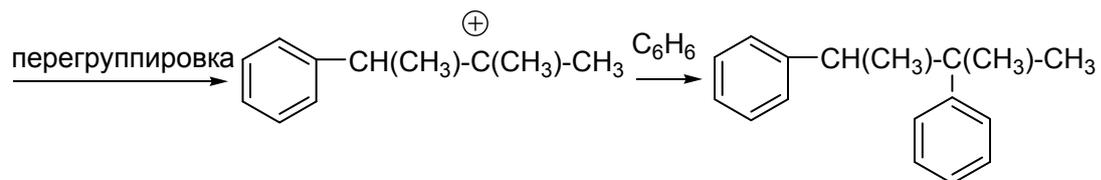
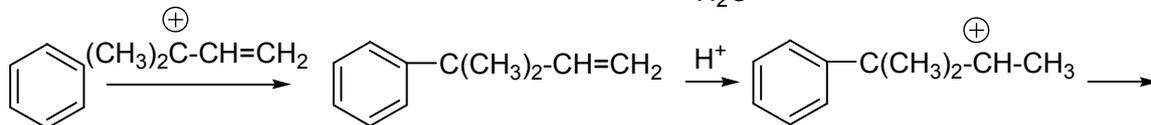
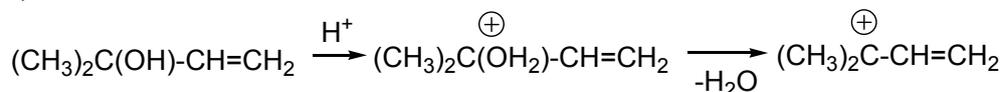
3) 3-метилбутанол-1



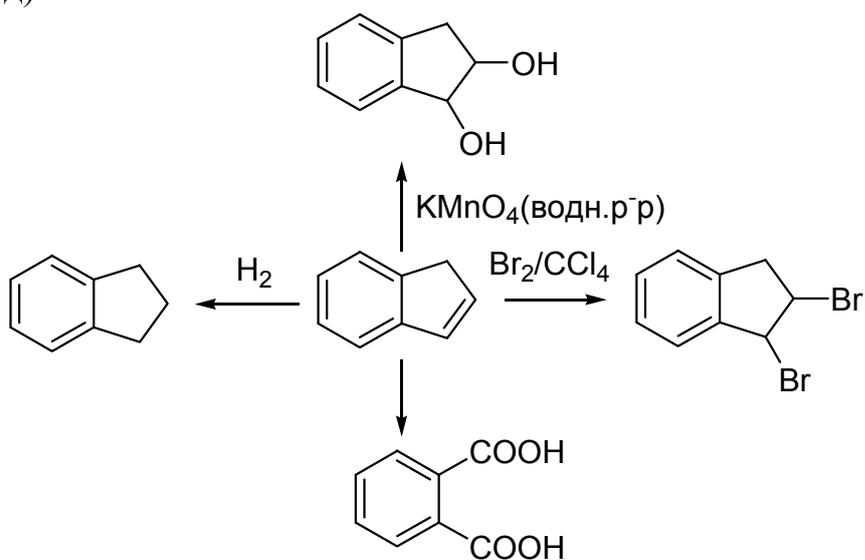
4) 2,2-диметилпропанол-1



Г)

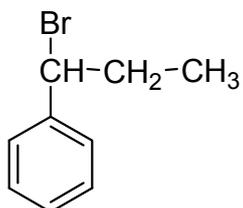


д)



е) Для определения ароматичности органического соединения применяется правило Хюккеля, которое говорит о том, что в связывании должно участвовать $(4n+2)\pi$ электронов. Согласно этому правилу, ароматическим являются соединения Б и Е.

ж) Продуктом данной реакции является



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Будруджак П. Задачи по химии. – М:Мир, 1989. – 341 с.
2. Квапневский З., Шаршаневич Т., Киешковский Р., Гонет М., Краевский Э., Уфнальский В. Польские химические олимпиады. – М:Мир, 1980. – 533 с.
3. Потапов В. М., Татаринчик С. Н., Аверина А. В. Задачи и упражнения по органической химии. – М:Мир, 1989. – 224 с.
4. Вопросы и задачи по органической химии./ Под ред. Суворова Н. Н. – М:Высш. шк., 1988. – 255 с.
5. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. – М:Мир, 1974. – 1134 с.
6. Ким А. М. Органическая химия. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во., 2001 – 814 с.
7. Терней А. Современная органическая химия, т. 1.– М:Мир, 1981.– 678 с.

Тамара Александровна Сарычева
Лариса Владимировна Тимощенко
Виктор Дмитриевич Филимонов
Витольд Казимирович Чайковский
Виктория Викторовна Штрыкова
Георгий Викторович Несын

СБОРНИК ЗАДАЧ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ С РЕШЕНИЯМИ
часть 1
УГЛЕВОДОРОДЫ

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

Редактор

Подписано к печати
Формат 60x84/16. Бумага ксероксная.
Плоская печать. Усл.печ.л. . Уч.-изд.л.
Тираж экз. Заказ . Цена свободная.
ИПФ ТПУ. Лицензия ЛТ № 1 от 18. 07. 94.
Типография ТПУ. 634050, Томск, пр. Ленина, 30.