

АЛКИНЫ И АЛКАДИЕНЫ

Раздел А. Номенклатура и изомерия

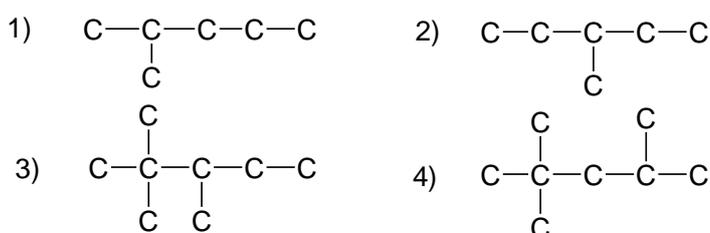
А-1. Напишите структурные формулы соединений: а) пропадиена; б) 1,2-бутадиена; в) 2-метил-1,3-бутадиена; г) 1,5-гексадиена. Классифицируйте тип диена (изолированный, сопряженный или кумулированный).

Для соединения в) напишите все структурные формулы изомеров ряда алкинов. Назовите их по номенклатуре IUPAC.

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

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

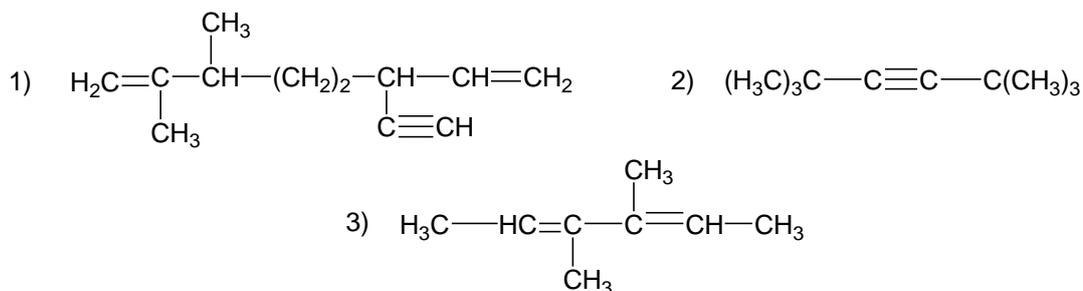
А-4. Сколько диенов с сопряженной системой двойных связей могут иметь следующий углеродный скелет.



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

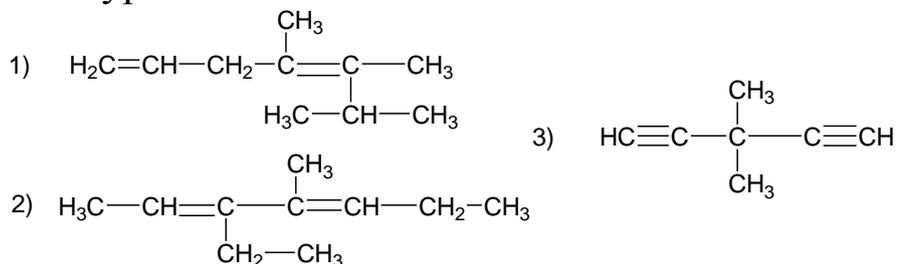
А-5. Напишите структурные формулы следующих углеводородов: а) 3-метилпентадиен-1,3; б) 3,3-диметилпентин-1; в) пентадиин-1,4; г) 3,4-диметилгексадиен-2,4. Укажите диен, существующий в виде геометрических изомеров. Изобразите формулы этих изомеров в *s-трансoidной* конформации.

А-6. Назовите соединения, структуры которых приведены ниже:

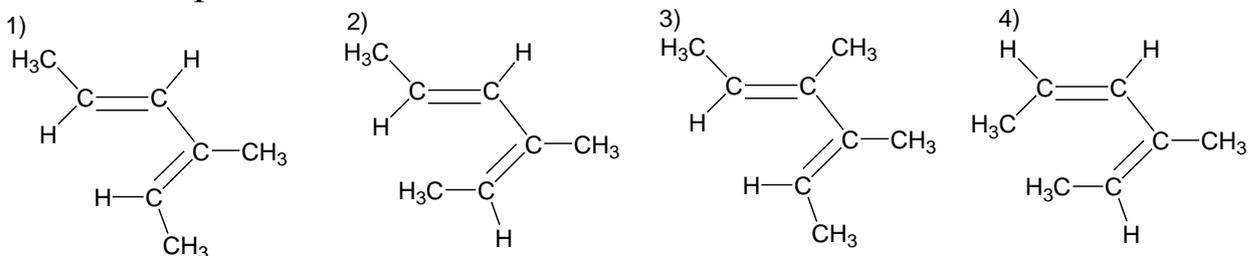


Для соединения 3) изобразите формулы всех возможных геометрических изомеров в *s*-цисоидной конформации.

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



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



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

A-9. Изобразите все возможные геометрические изомеры 3,5-октадиена в *s*-трансоидной конформации. Назовите все изомеры по системе E,Z- и цис-, транс. Укажите наиболее стабильный геометрический изомер, аргументируйте свой ответ.

A-10. Приведите структуры изомерных сопряженных диенов и алкинов, отвечающих молекулярной формуле C₆H₈. Назовите все соединения по номенклатуре IUPAC. Среди диенов выберите те,

которые могут существовать в форме геометрических изомеров. Изобразите их формулы и обозначьте пространственное строение, используя *E,Z*-номенклатуру.

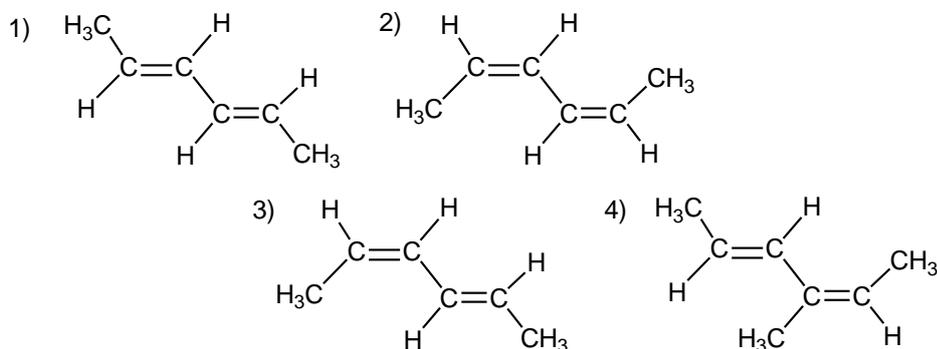
A-11. Напишите структурные формулы следующих углеводородов: а) 2,3-диметилгептадиен-2,4; б) дивинилацетилен; в) 3,3,4-триметилпентин-1; г) *s-транс-цис,цис*-3,4-диметилгексадиен-2,4. Приведите название соединения б) по номенклатуре IUPAC, структуру соединения г) изобразите в виде формулы с учетом указанной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

A-12. Напишите структурные формулы следующих углеводородов:
 а) 3,4-диэтилгептадиен-2,4;
 б) бутадиин-1,3;
 в) 3,4,5-триметилгексин-1;
 г) *s-цис-транс,транс*-3,4-диметилгекса-диен-2,4.

Структуру соединения г) изобразите в виде формулы с учетом указанной конфигурации двойных связей.

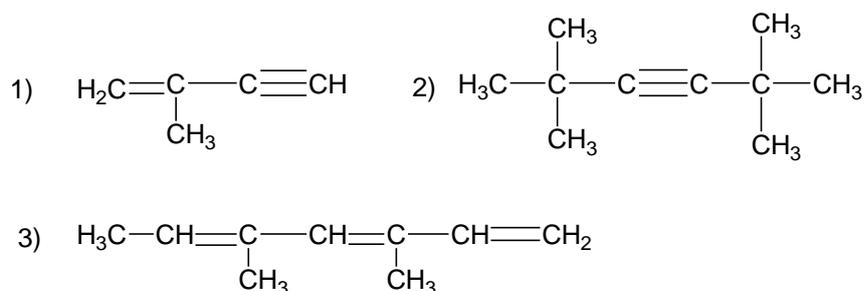
A-13. Приведите все изомерные алкины и алкадиены, соответствующие составу C_5H_8 . Назовите их по номенклатуре IUPAC и, если это возможно, приведите тривиальные названия, а также названия по рациональной номенклатуре. Укажите типы диенов.

A-14. Назовите приведенные ниже диены с учетом их пространственного строения:



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

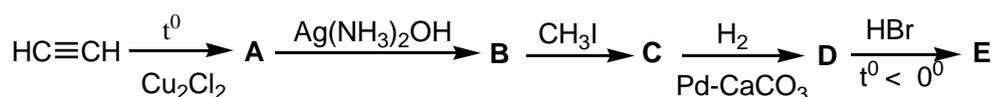
A-15. Назовите углеводороды, структурные формулы которых приведены ниже:



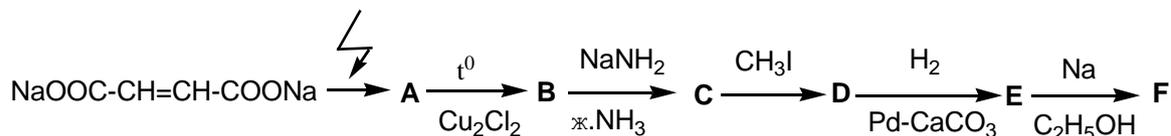
Для соединения 3) изобразите геометрические изомеры, укажите конфигурацию двойных связей в этих изомерах, используя *E,Z*-номенклатуру.

Раздел Б. Способы получения и химические превращения

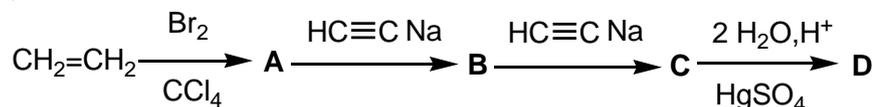
Б-1. Выполните схему превращений. Укажите пространственную конфигурацию двойной связи соединения **D**.



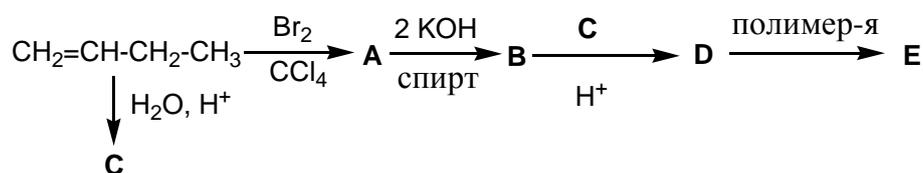
Б-2. Выполните схему превращений. Рассмотрите механизм реакции, происходящей на последней стадии.



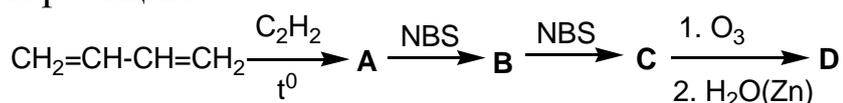
Б-3. Укажите структуры промежуточных и конечного продуктов в приведенной ниже схеме. Приведите именное название последней реакции.



Б-4. Выполните схему превращений. Приведите механизм реакции превращения **B** в **D**.



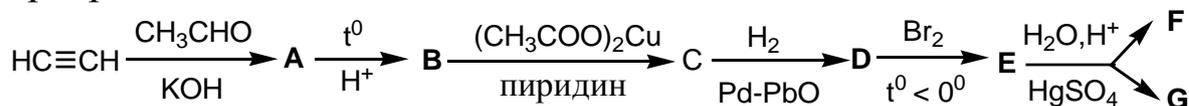
Б-5. Выполните схему превращений. Приведите именное название первой реакции.



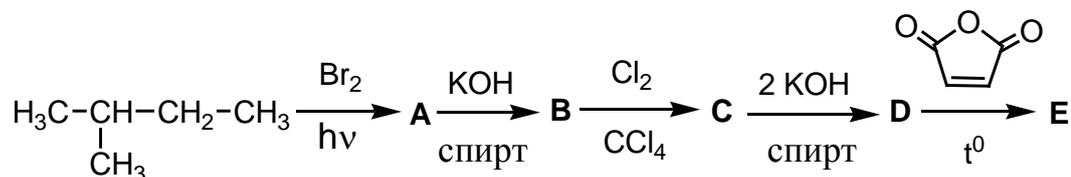
Б-6. Выполните схему превращений. Приведите механизм стадии превращения **C** в **D**.



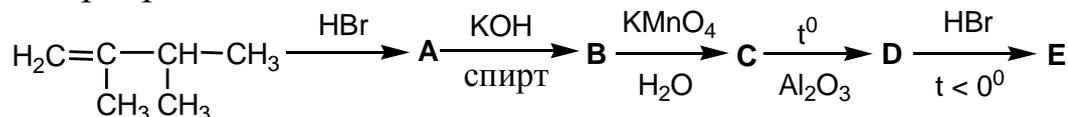
Б-7. Выполните схему превращений, приведите механизм стадии превращения **D** в **E**.



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

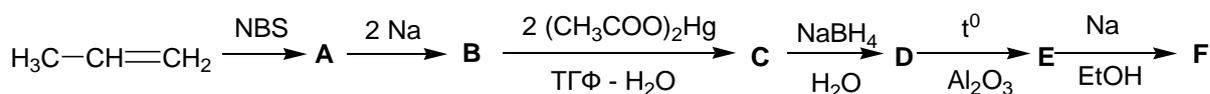


Б-9. Приведите структуры промежуточных и конечного продуктов в схеме превращений:

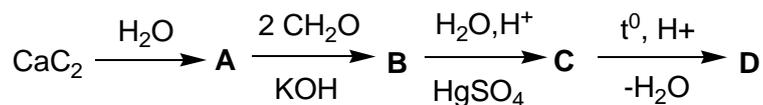


Рассмотрите механизм реакции на последней стадии.

Б-10. Приведите структуры промежуточных и конечного продуктов в схеме превращений. Рассмотрите механизм реакции на последней стадии.

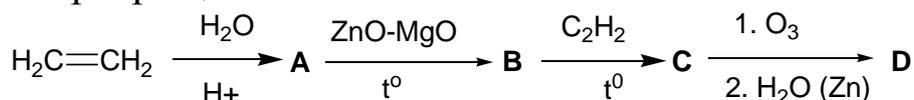


Б-11. Приведите структуры промежуточных и конечного продуктов в схеме превращений:



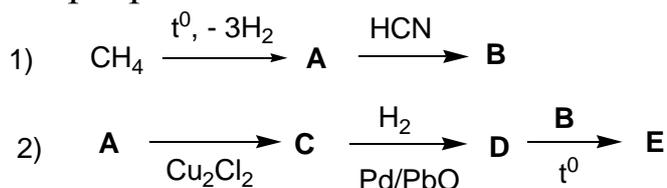
Приведите именное название реакции, происходящей на стадии превращения **A** в **B**.

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



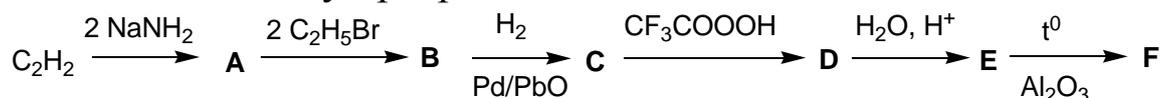
Приведите именное название реакции, происходящей на стадии превращения **A** в **B**.

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



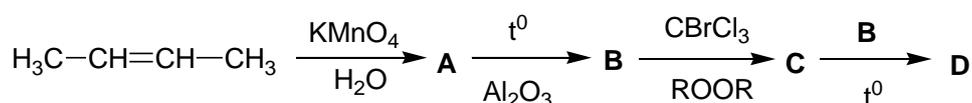
Укажите, на какой стадии происходит реакция винилирования.

Б-14. Выполните схему превращений.



Укажите в схеме реакцию, подтверждающую СН-кислотность терминальных алкинов.

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



Раздел В. Химические свойства

В-1. Закончите реакции:

- 1) $2 \text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2 \xrightarrow{h\nu} ?$
- 2) $\text{CH}\equiv\text{CH} \xrightarrow[\text{KOH}]{\text{н-C}_4\text{H}_9\text{OH}} ?$
- 3) $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}_2(\text{т/д контроль})]{\text{HBr}} ?$
- 4) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{NBS}} ?$

В-2. Проставьте недостающие реагенты:

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

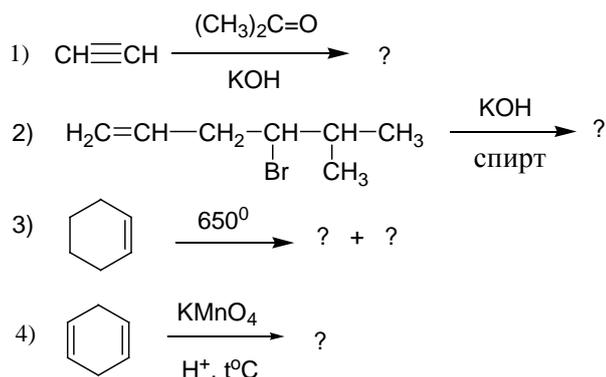
В-3. Закончите реакции:

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

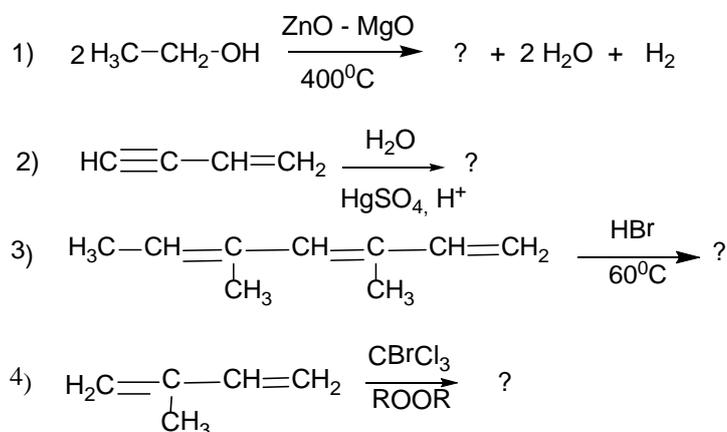
В-4. Заполните пропуски в следующих схемах:

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

В-5. Закончите следующие реакции:



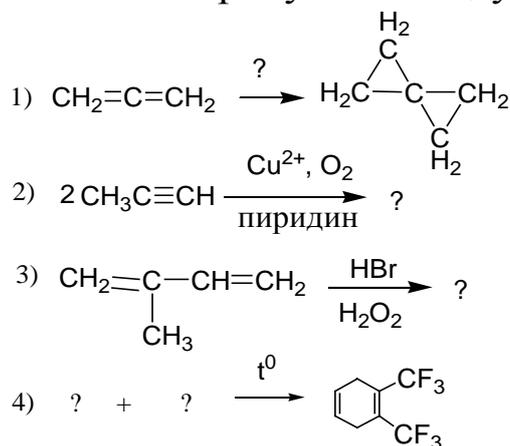
В-6. Напишите структуры продуктов, образующихся в реакциях:



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

- бутандион-2,3;
- 2,3-диметилбутен-2;
- 4,5-диметилциклогексен;
- 2-бром-2,3-диметилбутен-3.

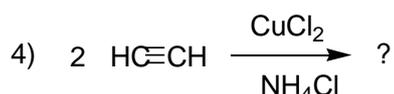
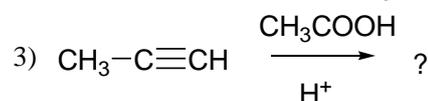
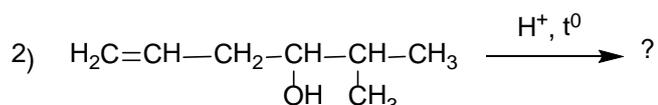
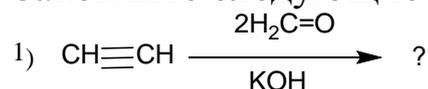
В-8. Заполните пропуски в следующих схемах:



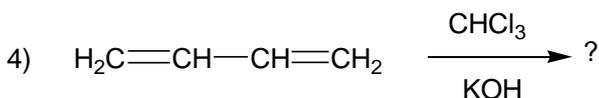
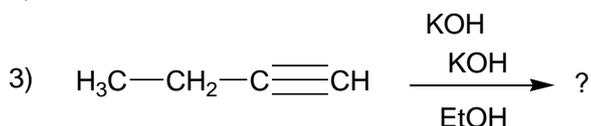
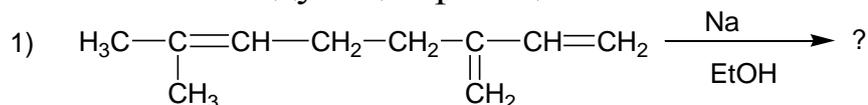
В-9. Предложите реагенты и условия, необходимые для того, чтобы превратить вилацетилен в следующие соединения (в одну стадию):

- метилвинилкетон;
- бутадиен-1,3;
- 1,3,5-тривинилбензол;
- щавелевую кислоту (НООС-СООН).

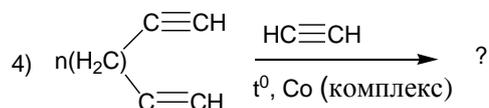
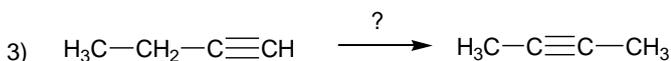
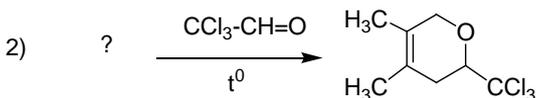
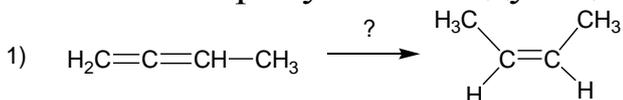
В-10. Закончите следующие реакции:



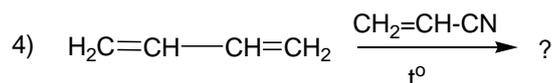
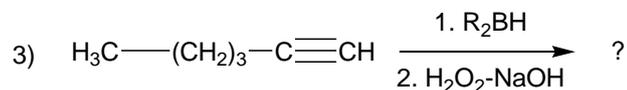
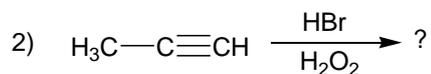
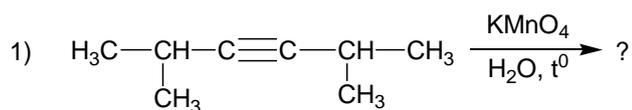
В-11. Закончите следующие реакции:



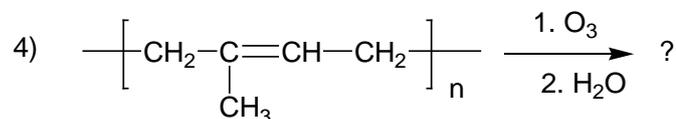
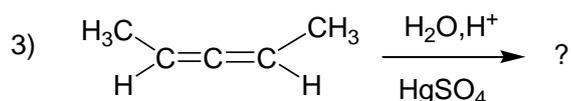
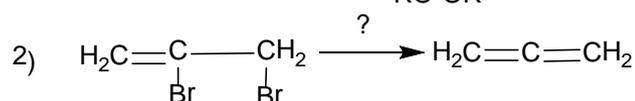
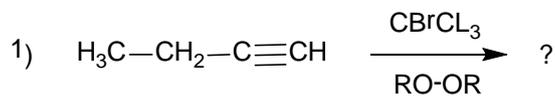
В-12. Заполните пропуски в следующих схемах:



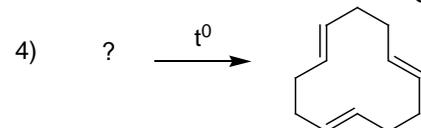
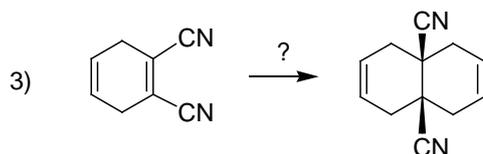
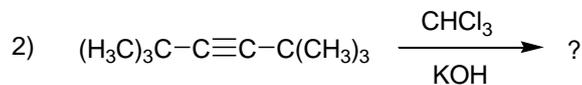
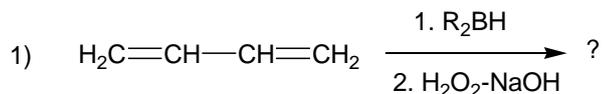
В-13. Закончите следующие реакции:



В-14. Заполните пропуски в следующих схемах:



В-15. Заполните пропуски в следующих схемах:



Раздел Г. Целевые синтезы

(Все необходимые органические реагенты необходимо синтезировать из исходного соединения)

Г-1. Предложите пути синтеза следующих соединений:

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

Г-2. Предложите пути превращения:

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

Г-3. Предложите путь превращения:

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

Г-4. Предложите путь превращения:

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

Г-5. Предложите путь превращения:

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

Г-6. Предложите пути синтеза следующих соединений:

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

Г-7. Предложите пути превращения следующих соединений:



Г-8. Предложите способ синтеза следующих соединений:

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

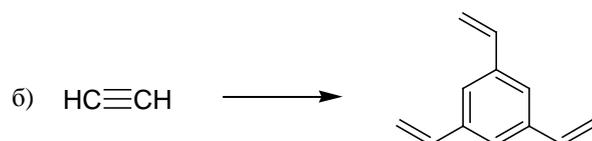
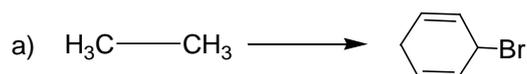
Г-9. Получите из ацетилена:

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

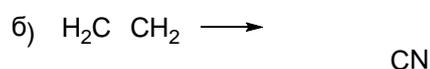
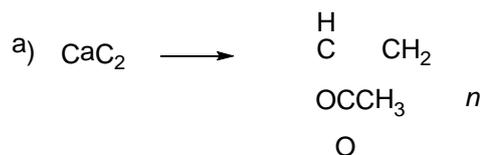
Г-10. Осуществите превращение пропина в следующие соединения:

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

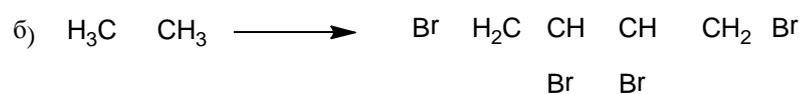
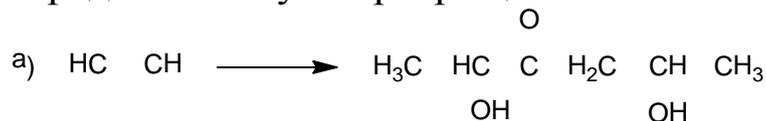
Г-11. Предложите пути превращения:



Г-12. Предложите пути превращения:



Г-13. Предложите пути превращения:



Г-14. Осуществите превращение:

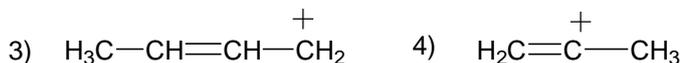
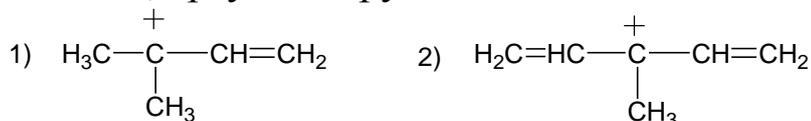
- а) ацетилена в гекса триен-1,3,5;
 б) пропилена в аллен.

Г-15. Предложите путь синтеза:

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

Раздел Д. Структура и реакционная способность

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



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

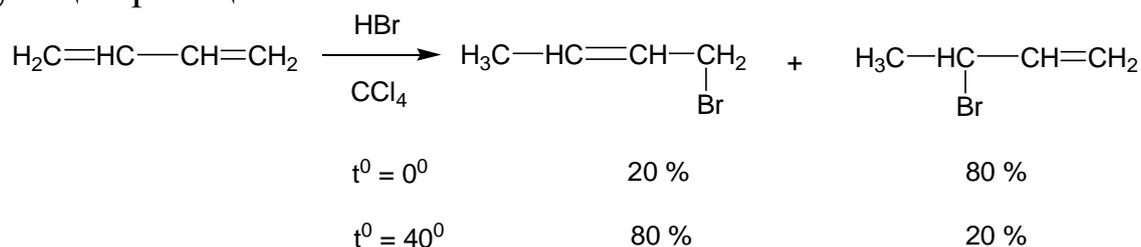
Д-2. Сравните по реакционной способности в реакции гидробромирования следующие пары соединений:

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

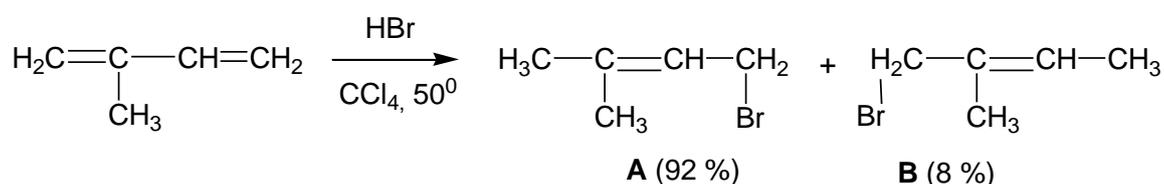
Аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме электрофильного присоединения.

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

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



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

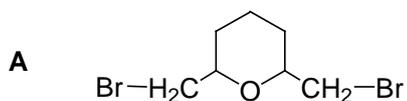


Д-6. Объясните изменение кислотных свойств в следующем ряду: ацетилен (pKa = 25) > этилен (pKa = 36) > этан (pKa > 40).

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

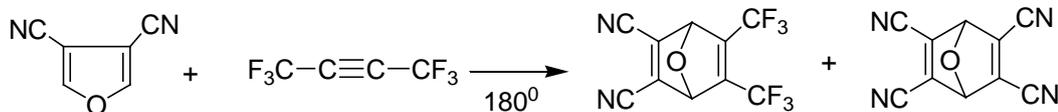
Д-8. С какими реагентами 1-бутин будет реагировать как кислота: а) NaN; б) KOH; в) KNH₂; г) CH₃COONa; д) *n*-C₄H₉Li; е) LiCl. Дайте объяснения, напишите схемы соответствующих реакций.

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



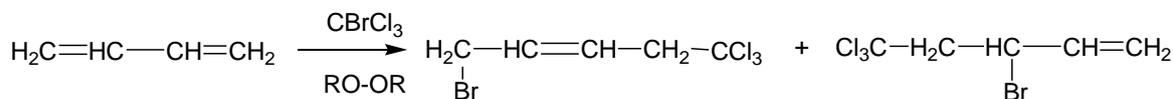
Предложите возможный механизм реакции.

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

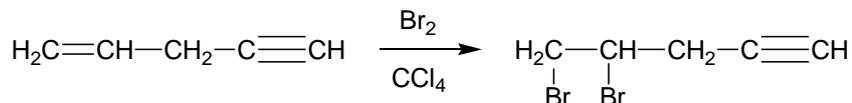


Подсказка! Реакция диенового синтеза обратима.

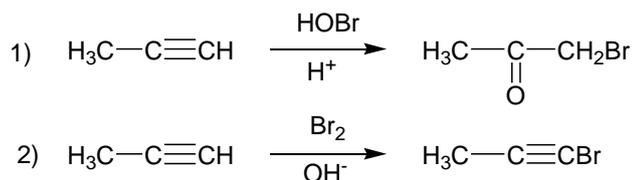
Д-11. Предложите механизм образования двух продуктов в следующей реакции:



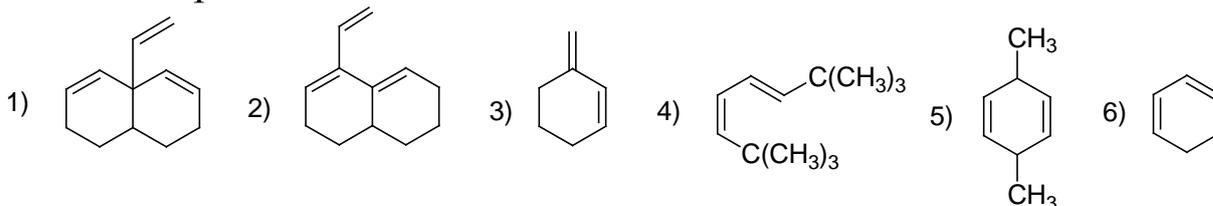
Д-12. Объясните результат реакции бромирования аллилацетилена, используя представления о механизме электрофильного присоединения:



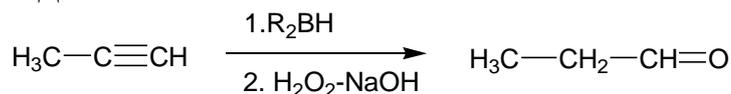
Д-13. Приведите механизмы реакций для объяснения результатов взаимодействия пропина с указанными реагентами:



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

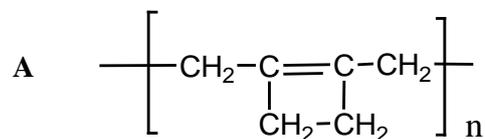


Д-15. Объясните результат окислительного гидроборирования пропина на основе представлений о механизме электрофильного присоединения.



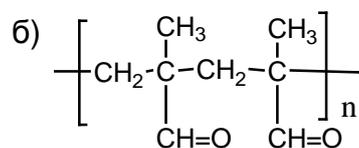
Раздел Е. Определение структуры по свойствам

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



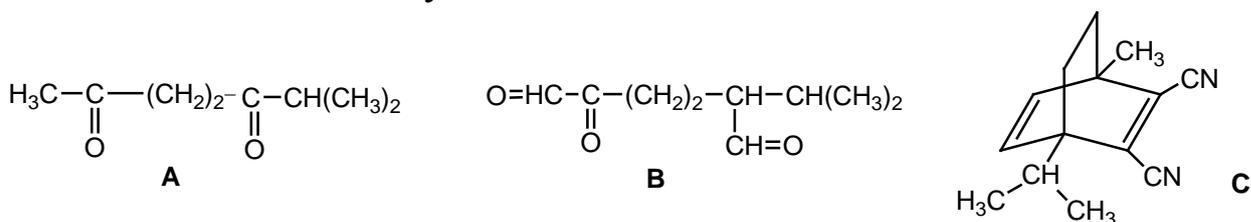
Е-2. Определите структуру полимера, образующегося из изопрена, если продуктом озонлиза полимерной цепи является:

а) пентанон-4-аль;



Е-3. Определите структуру углеводорода, который при взаимодействии с этиленом превращается в продукт **A** состава C_7H_{12} . Соединение **A** при озоноллизе образует единственный продукт – дикарбонильное соединение **B**: $CH_3-CO-(CH_2)_4-CHO$.

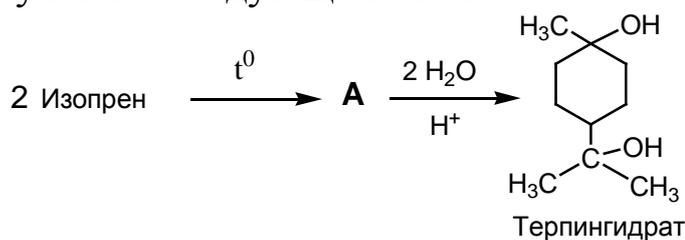
Е-4. Определите структуру двух изомерных терпенов: α - и β -фелландренов ($C_{10}H_{16}$): в случае озоноллиза α -изомера образуются глиоксаль ($CHO-CHO$) и дикетон **A**; в случае озоноллиза β -изомера образуются формальдегид (CH_2O) и трикарбонильное соединение **B**. α -Фелландраль легко вступает в реакцию Дильса-Альдера, образуя с дицианаэтиленом аддукт **C**.



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

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

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

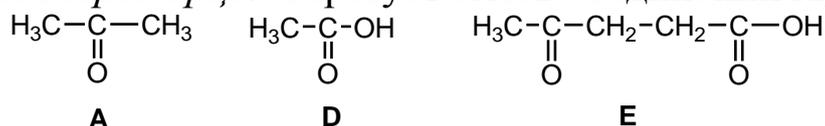


Расшифруйте структуру соединения **A** в схеме получения *терпингидрата*.

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



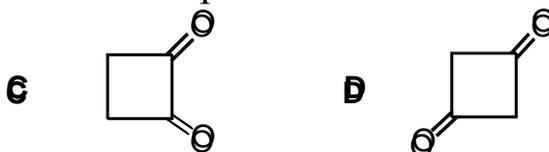
При восстановлении *мирцена* действием металлического натрия в спирте получают *дигидромирцен* $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$, каждая молекула которого способна присоединить 2 молекулы водорода, образуя соединение $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$. При деструктивном окислении перманганатом в кислой среде *дигидромирцен* образует смесь соединений **A**, **D** и **E**.



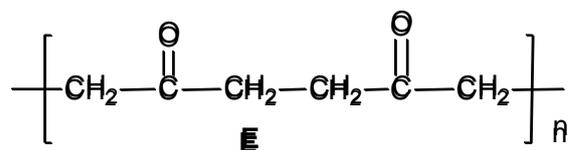
Определите структуры *мирцена* и *дигидромирцена* (Подсказка! Используйте изопреновое правило).

Е-8. Установите структуру углеводорода **A**, который реагирует с метилмагний-йодидом с выделением газа, а при взаимодействии с ацетоном в присутствии щелочи образует продукт состава $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$. Этот продукт гидратируется в присутствии солей ртути с образованием двух изомеров **B**₁ и **B**₂. Изомер **B**₁ легко подвергается дегидратации при нагревании в кислой среде, образуя соединение **C**. Продуктами озонлиза **C** являются ацетон и дикарбонильное соединение **D**: $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CO}-\text{CHO}$. Изомер **B**₂ дегидратируется с трудом, образуя соединение **E**, озонлиз которого приводит к образованию формальдегида и дикарбонильного соединения **F**: $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CHO}$.

Е-9. При фотохимической димеризации углеводорода **X** состава C_3H_4 , который обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия, но не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра, образуется смесь двух изомерных димеров **A** и **B**, состава C_6H_8 , каждый из которых обесцвечивает бромную воду и подвергается озонлизу, превращаясь в изомерные кетоны **C** и **D**.



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



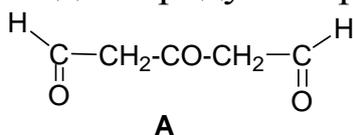
Определите структуры всех продуктов, напишите уравнения указанных реакций.

Е-10. При термической полимеризации бутадиена-1,3 в качестве побочного продукта образуется соединение **A** состава C_8H_{12} , не склонное к дальнейшей полимеризации. Это вещество обесцвечивает бромную воду, образуя тетрабромид, при гидрировании превращается в соединение C_8H_{16} , дающее отрицательную пробу на ненасыщенность. В результате окисления в жестких условиях соединение **A** превращается в 3-карбоксихександиовую кислоту.

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

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

Е-12. Ненасыщенный углеводород состава $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ под действием NBS образует только один изомер $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Br}$, а в результате озонлиза дает только один продукт - трикарбонильное соединение **A**.



Определите структуру исходного углеводорода, напишите уравнения всех реакций.

Е-13. Определите структуру соединения C_6H_{10} , которое при взаимодействии с метилмагниййодидом реагирует с выделением газа, а при окислении превращается в пивалиновую кислоту $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COOH}$.

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

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

