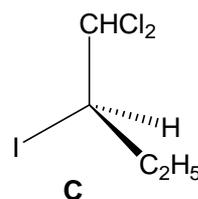
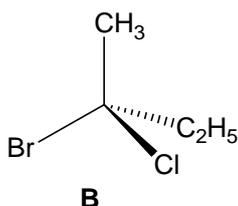
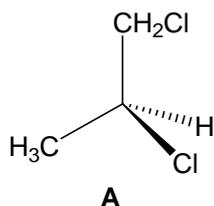


ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Раздел А. Изомерия и стереоизомерия

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

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



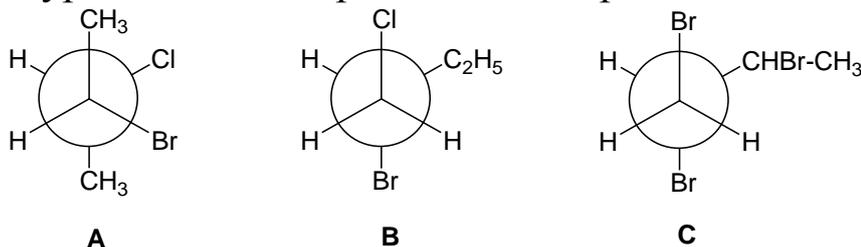
А-3. Напишите структурные формулы всех изомерных дихлоридов изопентана, назовите их по номенклатуре IUPAC, укажите *вицинальные* и *геминальные* дихлориды. Выберите изомер, содержащий максимальное число асимметрических атомов углерода, изобразите с помощью проекционной формулы Фишера его стереоизомер,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

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

- 2-хлор-3-бромпентана;
- 2-хлор-3-бром-2-метилбутана;
- 1,1-дифтор-2-метилбутана;
- 2,3-дибромбутана.

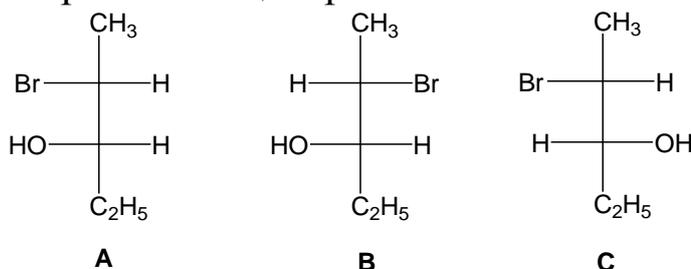
Для соединения г) изобразите все стереоизомеры в виде проекций Фишера с указанием абсолютной конфигурации асимметрических центров.

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



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

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



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

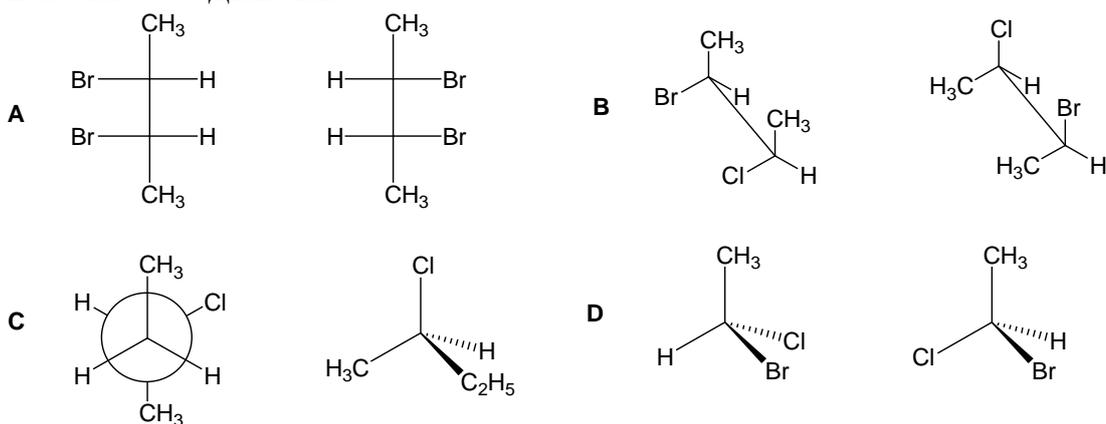
A-7. Для бутена-1 напишите структуры всех возможных изомеров дифторзамещенных производных (не меняя углеродного скелета и положения двойной связи). Назовите все соединения по номенклатуре IUPAC. Выберите среди них те, которые:

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

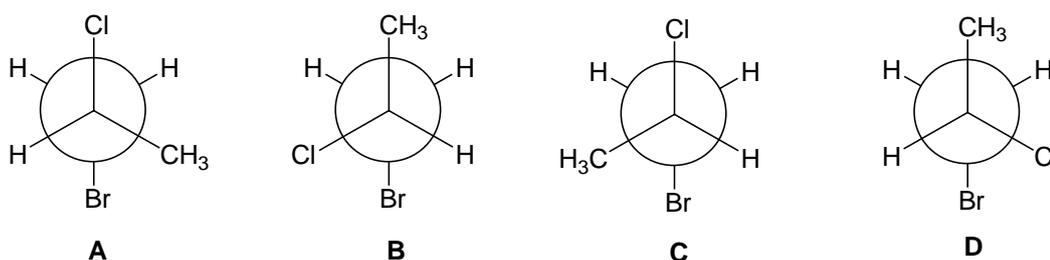
Изобразите их пространственное строение с помощью соответствующих проекционных формул, укажите конфигурацию двойной связи и асимметрических центров.

A-8. Рассмотрите следующие пары соединений и определите, чем они являются по отношению друг к другу: энантиомерами,

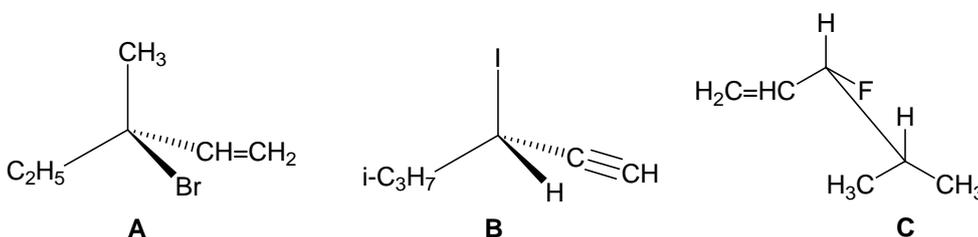
диастереомерами, структурными изомерами или представляют одно и то же соединение:



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



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



A-11. Напишите структурные формулы следующих галогенидов:

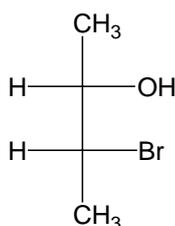
- третбутилхлорид;
- вторбутилиодид;
- 3-бром-4-хлоргексен-3;
- 3-хлор-3-фторпентен-4-ин-1.

Среди названных соединений укажите те, которые могут существовать:

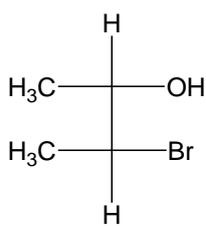
- 1) в виде геометрических изомеров;
- 2) в виде оптических изомеров.

Приведите их проекционные формулы, укажите пространственную конфигурацию.

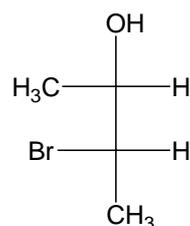
A-12. Какие из приведенных ниже формул 2-бромбутанола-3 соответствуют одному и тому же стереоизомеру? Укажите абсолютную конфигурацию асимметрических атомов углерода.



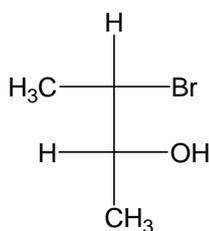
A



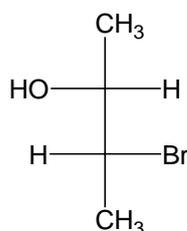
B



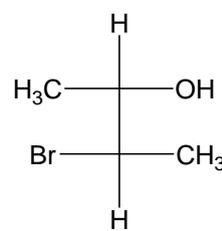
C



D

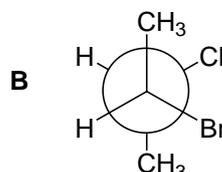
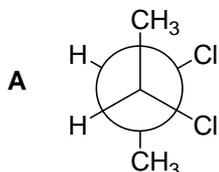


E



F

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



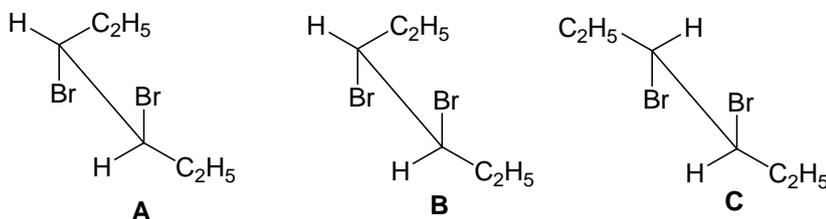
A-14. Напишите структурные формулы галогенидов, отвечающих составу $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$:

- а) первичных;
- б) вторичных;
- в) третичных.

Назовите их по номенклатуре IUPAC. Обозначьте асимметрические атомы углерода. Выберите по одному соединению, имеющему асимметрический атом углерода, из групп

а) – в) и изобразите их с помощью проекционных формул Фишера. Укажите абсолютную конфигурацию асимметрических центров.

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



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

Раздел Б. Строение и реакционная способность

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



R = CH₃-; н- C₃H₇-; трет -C₄H₉-; втор -C₄H₉-; CH₂=CH-; CH₂=CH-CH₂-

Б-2. Определите строение трех изомерных соединений **A**, **B** и **C** с брутто-формулой C₅H₁₁Cl, если известно, что соединение **B** реагирует в реакции нуклеофильного замещения с C₂H₅ONa/C₂H₅OH в 10² раз медленнее, чем **A**, а соединение **C** в той же реакции реагирует в 10⁵ степени медленнее, чем **A**. Напишите уравнения реакций, приведите механизм.

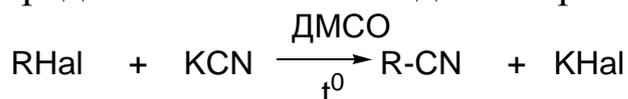
Б-3. Какие из приведенных реакций относятся к S_N-типу:

- 1) действие брома на 2-метилбутан (hν);
- 2) действие KI на 2-бромбутан (ацетон);
- 3) действие Na₂S на 1-бромбутан (спирт);
- 4) нагревание этанола с конц. серной кислотой (t= 180⁰ C)?

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

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

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



$R\text{Hal} = n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}; (\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{Cl}; \text{CH}_3\text{-CH=CH-Cl}; \text{изо-C}_3\text{H}_7\text{Cl};$



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Б-11. Расположите изомерные бутилбромиды в порядке увеличения реакционной способности в $\text{S}_\text{N}1$ - и $\text{S}_\text{N}2$ -реакциях. Аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме.

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

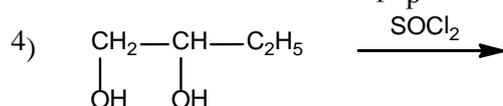
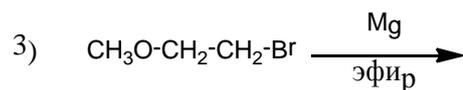
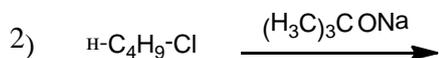
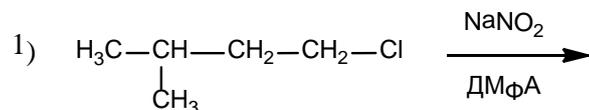
- а) OH^- , F^- , NH_2^- , CH_3O^- , CH_3NH^- , CH_3^- ;
- б) CH_3COO^- , H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$.

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

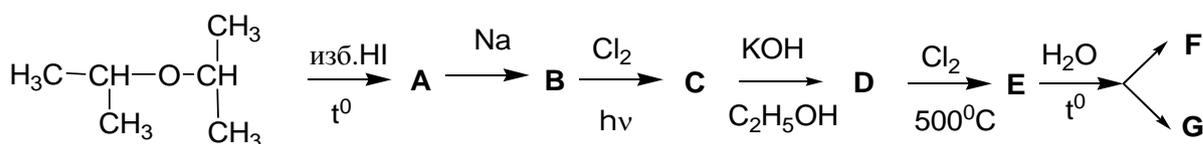
- а) бромистый бутил или 1-бромбутен-1;

В-2.

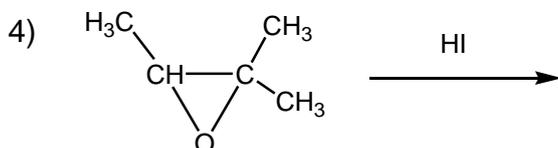
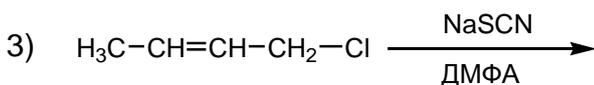
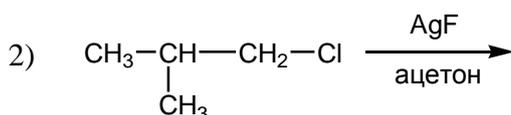
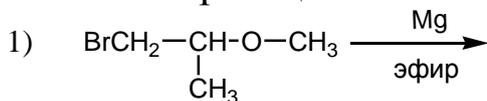
а) Закончите реакции:



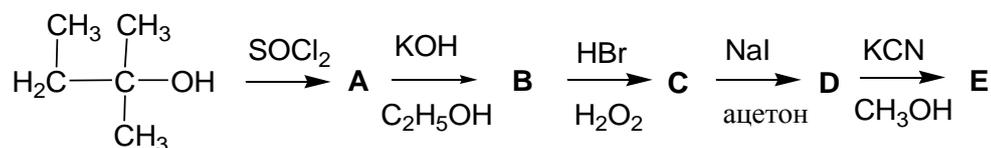
б) Выполните схему превращений, укажите на схеме типы реакций (S_N , A_E , E , S_R).

**В-3.**

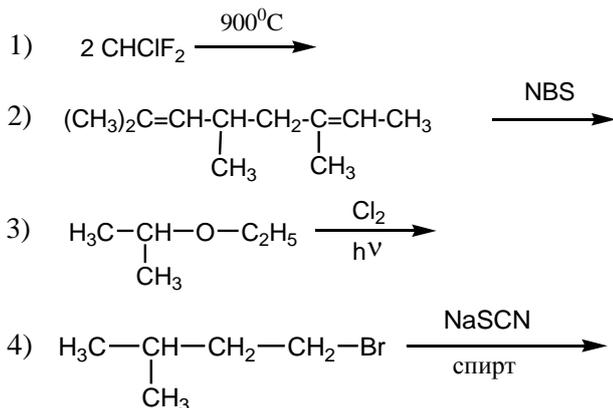
а) Закончите реакции:



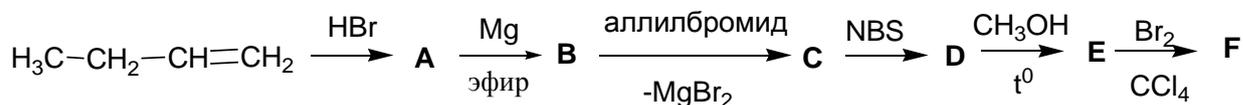
б) Выполните схему превращений, укажите на схеме реакции S_N , выскажите Ваши предположения о механизме.

**В-4.**

а) Закончите реакции:

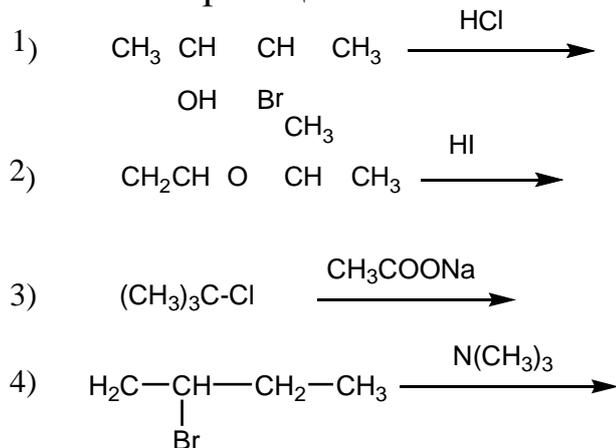


б) Выполните схему превращений, укажите на схеме реакции S_N , выскажите Ваши предположения о механизме.

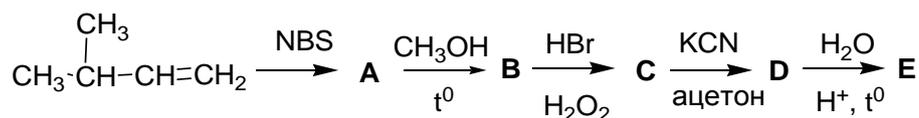


В-5.

а) Закончите реакции:

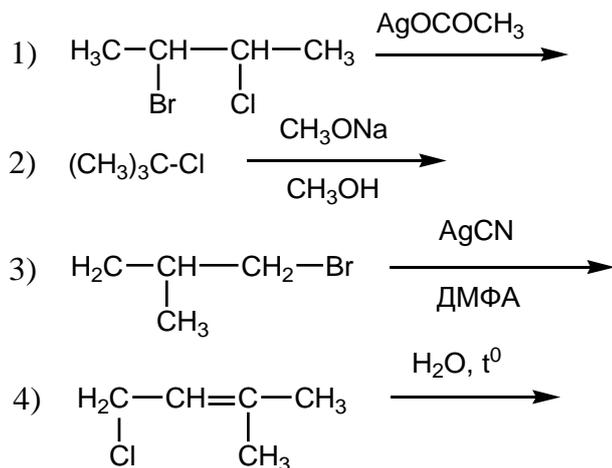


б) Выполните схему превращений, укажите на схеме типы реакций (S_N , A_E , A_R , S_R).

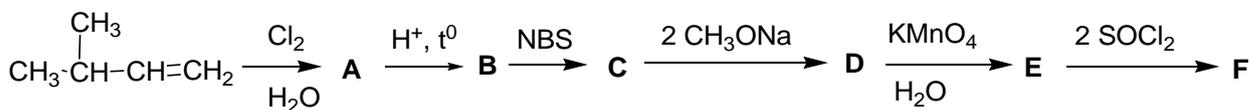


В-6.

а) Закончите реакции:

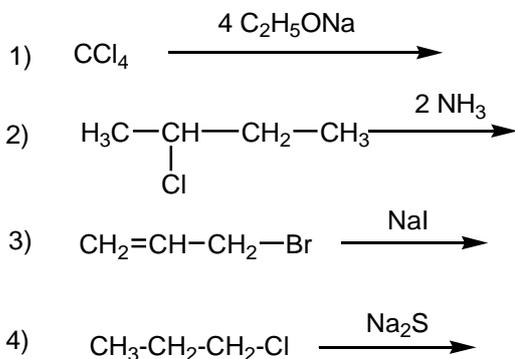


б) Выполните схему превращений, укажите на схеме типы реакций (S_N , A_E , E , S_R).

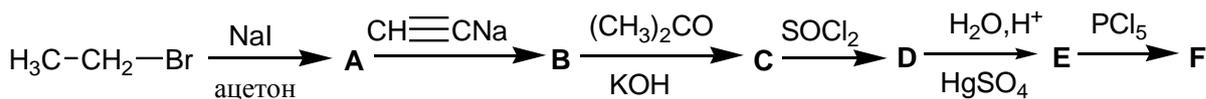


В-7.

а) Закончите реакции:

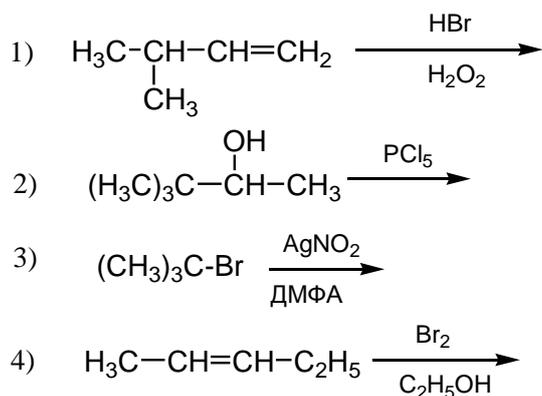


б) Выполните схему превращений, укажите на схеме реакции S_N , выскажите Ваши предположения о механизме.

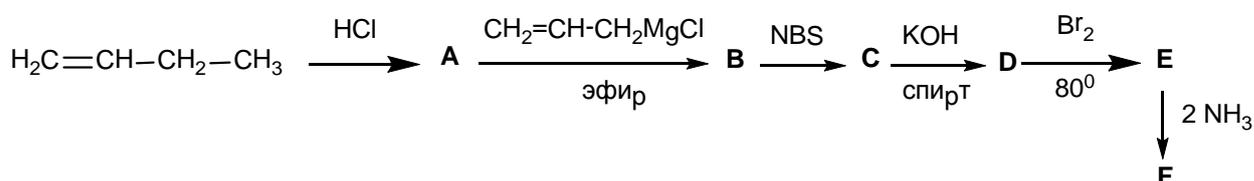


В-8.

а) Закончите реакции:

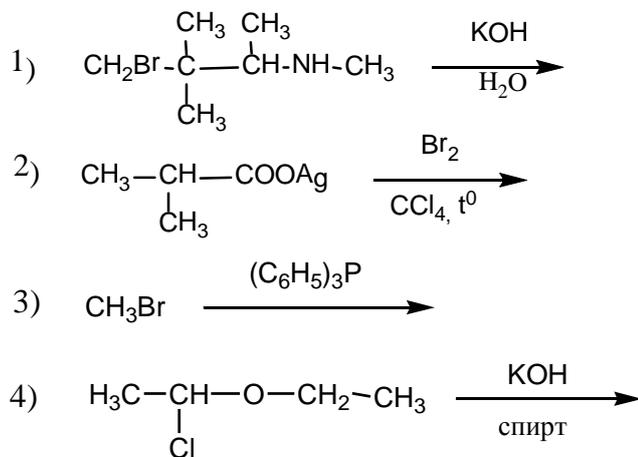


б) Выполните схему превращений, укажите на схеме реакции S_N , выскажите Ваши предположения о механизме.

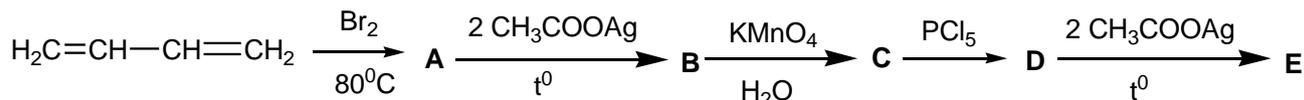


В-9.

а) Закончите реакции:

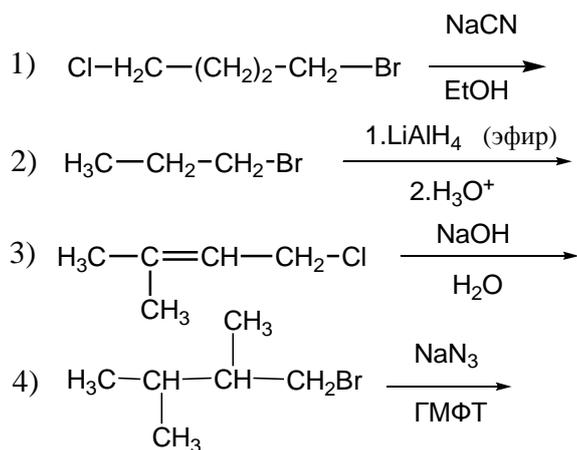


б) Выполните схему превращений, укажите на схеме реакции S_N , выскажите Ваши предположения о механизме.

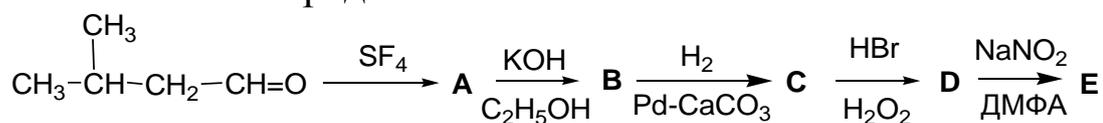


В-10.

а) Закончите реакции:

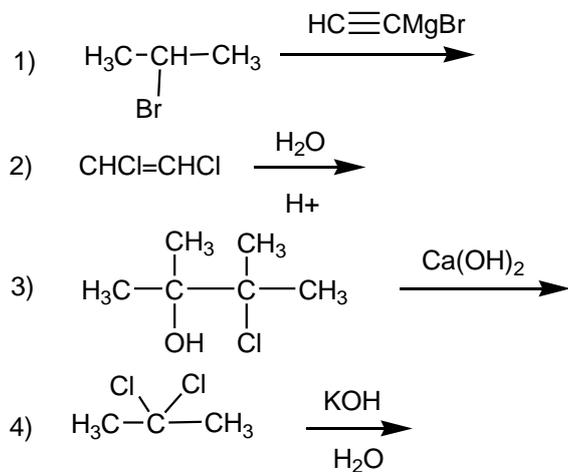


б) Выполните схему превращений, укажите на схеме реакции S_N , выскажите Ваши предположения о механизме.

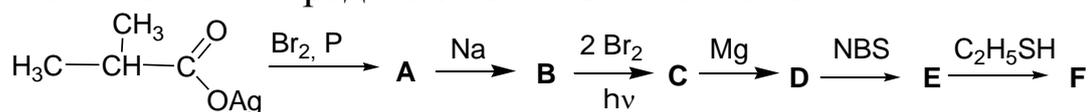


В-11.

а) Закончите реакции:

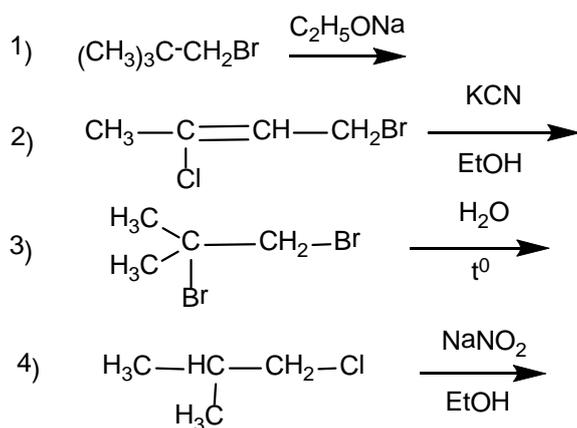


б) Выполните схему превращений, укажите на схеме реакции S_N , выскажите Ваши предположения о механизме.

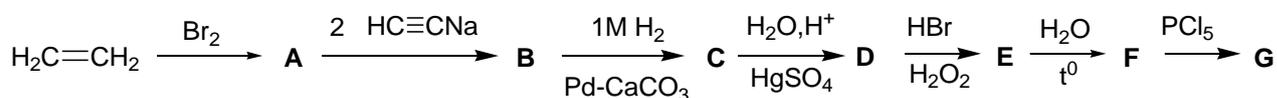


В-12.

а) Закончите реакции:

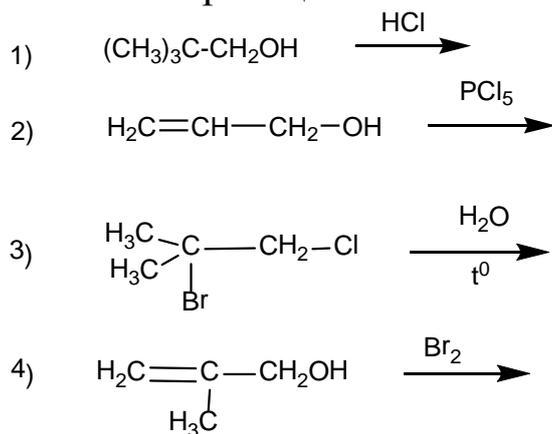


б) Выполните схему превращений, укажите на схеме реакции S_N , выскажите Ваши предположения о механизме.

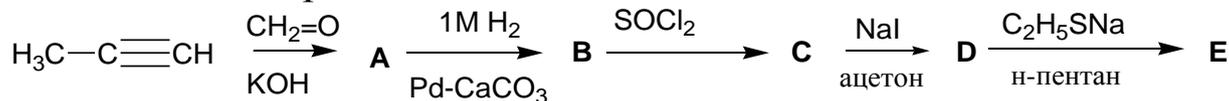


В-13.

а) Закончите реакции:

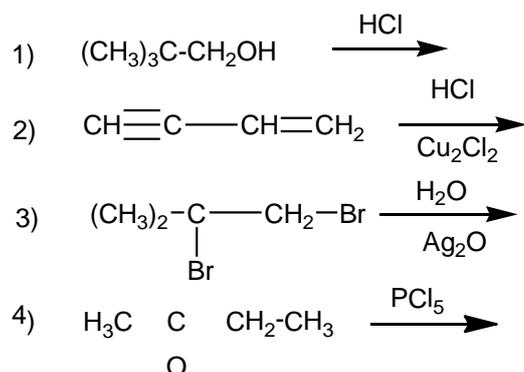


б) Выполните схему превращений, укажите на схеме реакции S_N , выскажите Ваши предположения о механизме.

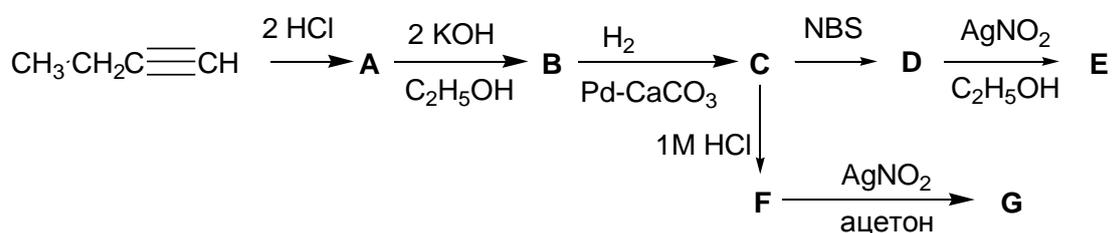


В-14.

а) Закончите реакции:

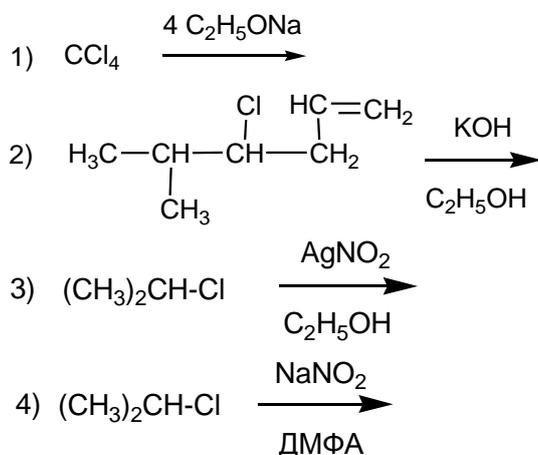


б) Выполните схему превращений, укажите на схеме реакции S_N , выскажите Ваши предположения о механизме.

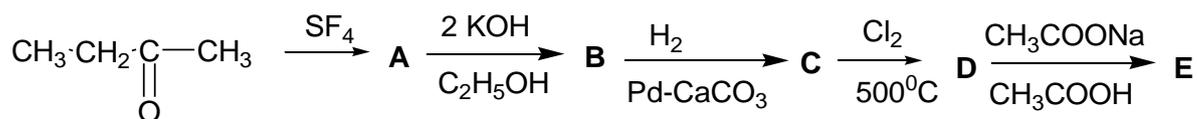


B-15.

а) Закончите реакции:

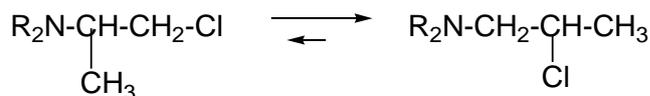


б) Выполните схему превращений, укажите на схеме реакции S_N , выскажите Ваши предположения о механизме.

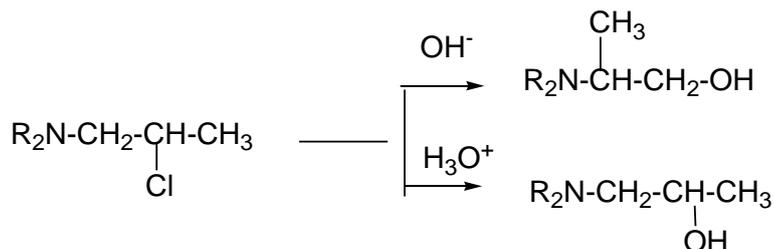


Раздел Г. Механизмы реакций

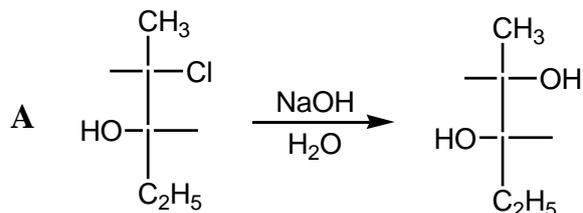
Г-1. Напишите механизм приведенной ниже изомеризации β -галогенаминов.



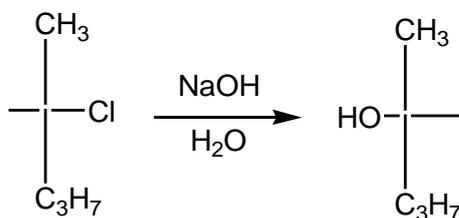
Почему в равновесии преобладает вторичный галогенид? Объясните, почему гидролиз β -хлораминов в щелочной и кислой средах приводит к изомерным β -аминоспиртам.



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



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

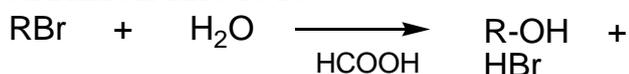


Г-3. Каждое из перечисленных ниже соединений нагревают в воде (условия реакции S_N1):

- третбутилхлорид;
- (R)-3-хлор-3-метилгексан;
- (3R, 4S)-3-хлор-3,4-диметилгексан.

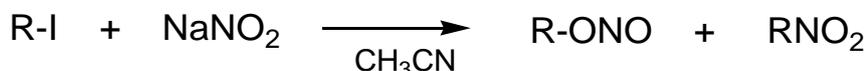
Какие продукты образуются в результате каждой реакции? (Все продукты являются спиртами). Для в) представьте механизм реакции. Укажите стереохимию продуктов реакции.

Г-4. Относительные скорости реакции гидролиза алкилбромидов при разных R равны: CH₃ – 1; C₂H₅ – 1,71; (CH₃)₂CH – 44,7; (CH₃)₃C – 10⁸. По какому механизму идет взаимодействие в указанных условиях? Зависит ли скорость этих реакций от концентрации воды в муравьиной кислоте?



Опишите переходное состояние лимитирующей стадии, представьте кинетическое уравнение.

Г-5. Объясните изменения соотношения продуктов реакции:



а) при переходе от R= CH₃-, CH₃CH₂-, (CH₃)₂CH- и (CH₃)₃C- содержание эфира азотистой кислоты возрастает;

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

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

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

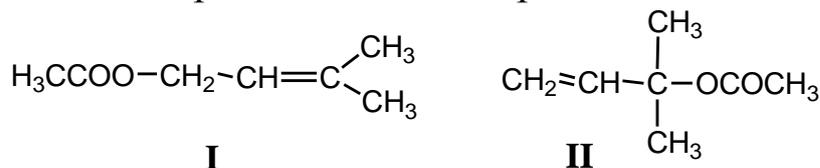
Г-7. Бромистый изопропил реагирует с гидроксид-ионом в 80%-ном этаноле согласно следующему кинетическому уравнению:

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

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

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

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



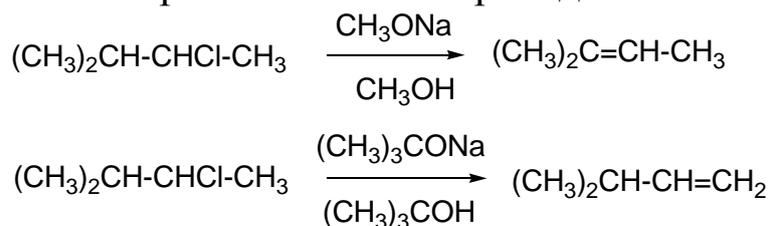
Г-10. При взаимодействии 1-хлорбутена-2 с этилатом натрия в спирте образуется только один продукт 1-этоксидбутен-2; в аналогичных условиях из 3-хлорбутена-1 образуется исключительно 3-этоксидбутен-1. В то же время 1-хлорбутен-2, также как и 3-хлорбутен-1 дают в этаноле смесь двух изомерных продуктов: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

Объясните эти факты, используя представления о механизме реакции.

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

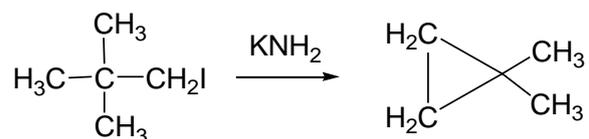


Г-12. Объясните с точки зрения механизма реакции отщепления образование изомерных алкенов в приведенных ниже реакциях:



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

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



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

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

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

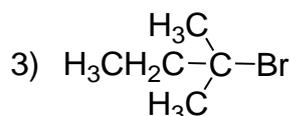
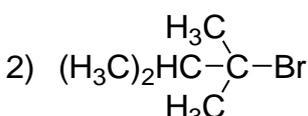
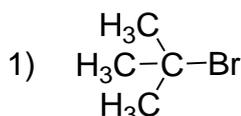
Д-1. Анализируя распределение заряда в переходном состоянии в приведенных ниже реакциях, выберите наиболее подходящий растворитель для их осуществления:



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

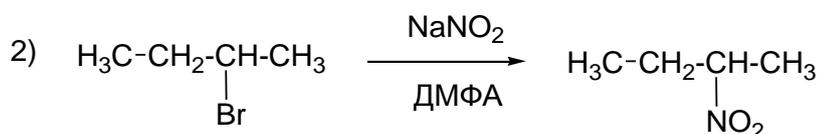
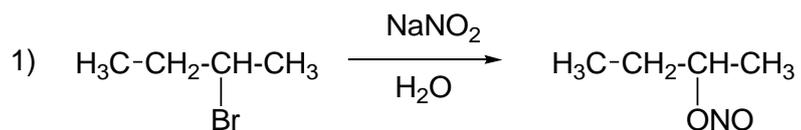
Д-2. Известно, что оптически активный иодистый вторбутил в присутствии NaI рацемизуется в апротонном биполярном растворителе (ДМФА). Скорость рацемизации пропорциональна концентрации иодида натрия. Какие выводы о механизме реакции можно сделать на основании этих данных?

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



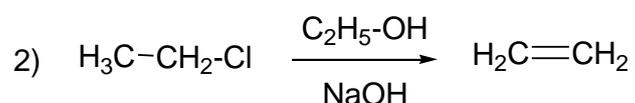
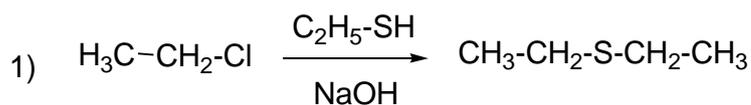
Д-5. Какой из атомов брома в 3-бром-2-бромметилбутене-1 будет легче замещаться при действии цианида натрия в диоксане? Аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме реакций нуклеофильного замещения. Изменится ли соотношение подвижности атомов брома при замене диоксана на воду?

Д-6. Объясните результаты взаимодействия вторбутилбромида с амбидентными нуклеофилами:



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

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



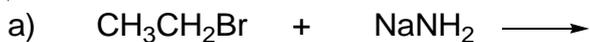
Д-9. Объясните следующий факт: дегидрогалогенирование бромистого изопропила, протекающее в течение нескольких часов при кипячении со спиртовым раствором KOH, проходит менее, чем за минуту при комнатной температуре под действием третбутилата калия в ДМСО.

Д-10. Объясните следующий факт: на реакцию третбутилхлорида с водой, приводящую главным образом к третбутанолу, добавка фтористого натрия не оказывает заметного влияния. Однако при

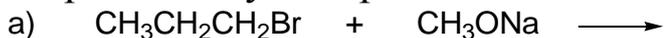
проведении реакции в ДМСО фтористый натрий ускоряет образование изобутилена.

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

Д-12. Анализируя основность и нуклеофильность реагентов в различных растворителях: н-гексан ($\mu=0$ D), ацетон ($\mu=2,71$ D), диэтиловый эфир ($\mu=1,14$ D), ДМСО ($\mu=4,30$ D) - выберите оптимальный растворитель, в котором образование продукта нуклеофильного замещения будет максимальным для следующих реакций:



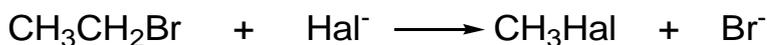
Д-13. Анализируя основность и нуклеофильность реагентов в различных растворителях: н-гексан ($\mu=0$), ацетон ($\mu=2,71\text{D}$), диэтиловый эфир ($\mu=1,14$ D), ДМСО ($\mu=4,30$ D) – выберите оптимальный растворитель, в котором образование продукта элиминирования будет преобладающим в следующих реакциях:



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

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

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



Раздел Е. Целевые синтезы

(все требующиеся органические реагенты получите из исходного вещества)

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

- а) изопропилового эфира пропионовой кислоты;
- б) глицерина;
- в) 1,5-гексадиена.

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

- а) бутиловый эфир уксусной кислоты;
- б) бутилвторобутиловый эфир;
- в) 2,3-дибромбутан

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

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

Е-4. Из пропилбромида получите следующие соединения:

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

Е-5. Из пропилбромида получите следующие соединения:

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

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

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

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

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

Е-8. Из ацетилену получите следующие соединения:

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

Е-9. Из ацетилена получите следующие соединения:

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

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

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

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

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

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

- а) метилтретбутилового эфира;
- б) 1,6-дибром-2,5-диметилгексана;
- в) 2,5-диметилгексанола-3.

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

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

Е-13. Синтезируйте из изобутилиодида следующие соединения:

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

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

- а) диацетата этиленгликоля;
- б) гексахлорэтана;
- в) 1-бром-2-хлорэтана.

Е-15. Из бутилиодида получите следующие соединения:

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

Раздел Ж. Определение структуры по свойствам

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

Определите структуру исходного алкилбромида, напишите уравнения всех указанных реакций.

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

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

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

Определите структуры **А**, **В** и **С**.

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

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

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

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

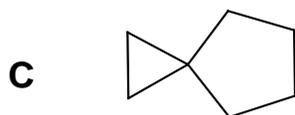
Установите структуру соединений **A–D**. Напишите уравнения всех указанных превращений.

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

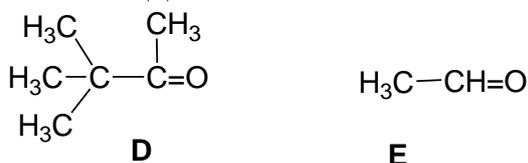
Напишите структуры изомерных хлоридов и продуктов их превращения. Будет ли реакционная смесь обладать оптической активностью? Напишите схемы превращения каждого из продуктов в смесь изомерных продуктов.

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

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



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



Ж-9. Соединение **A** ($C_4H_8Br_2$) не имеет в структуре асимметрических атомов углерода. При нагревании со спиртовым раствором щелочи дибромид **A** превращается в углеводород **B**, который легко полимеризуется. При озонолизе полимера, полученного из соединения **B**, главным продуктом является янтарный альдегид **C**: $O=CH-(CH_2)_2-CH=O$.

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

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

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

Ж-11. Установите строение соединения **A** (C_6H_{12}). Известно, что соединение **A** образует при взаимодействии с раствором брома в CCl_4 продукт **B** ($C_6H_{12}Br_2$), а при высокотемпературном хлорировании превращается в соединение **C** ($C_6H_{11}Cl$) – единственный продукт реакции. Полный гидролиз дибромиды **B**

приводит к продукту **D**, который в условиях жесткого окисления образует ацетон.

Напишите реакции, соответствующие всем указанным превращениям.

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

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

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

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

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

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

