

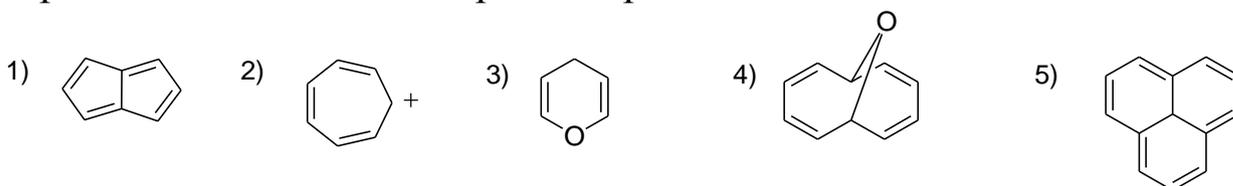
АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Раздел А. Ароматические системы, критерии ароматичности

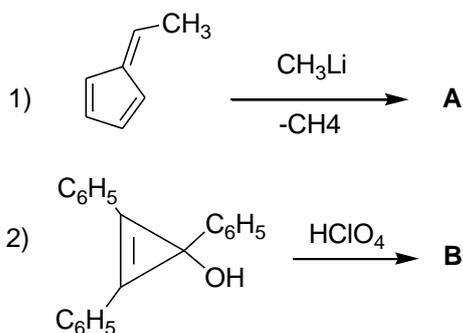
А-1. Укажите, какие из приведенных ниже соединений являются ароматическими, неароматическими или антиароматическими. Приведите критерий, которым Вы пользовались при выборе.



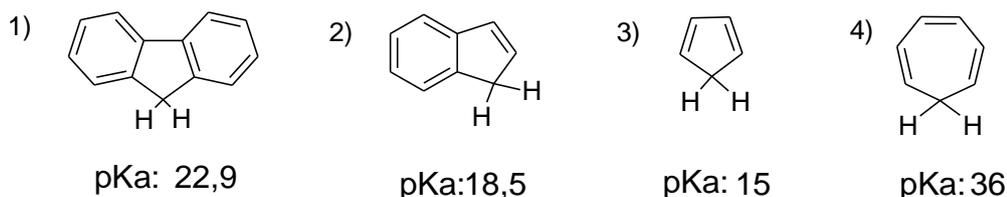
А-2. Среди приведенных ниже структур выберите ароматические, неароматические или антиароматические. Приведите критерий, которым Вы пользовались при выборе.



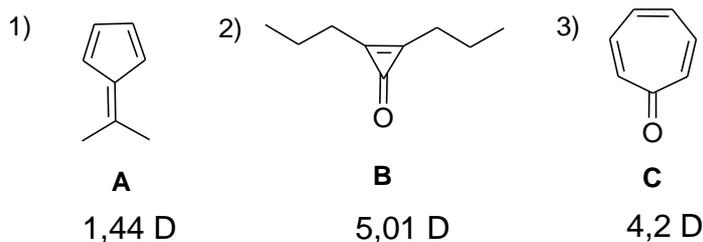
А-3. В результате следующих реакций образуются устойчивые (в инертной атмосфере) солеобразные продукты. Расшифруйте их строение, объясните причину устойчивости.



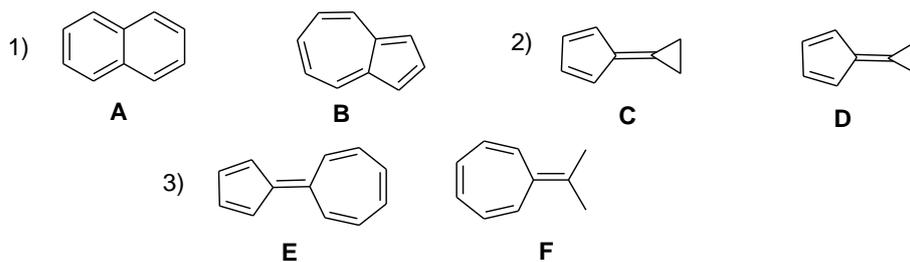
А-4. Объясните различие СН-кислотности метиленовых протонов в следующих соединениях:



А-5. Известно, что соединения **А** – **В** обладают аномально высокими дипольными моментами. Объясните этот факт.



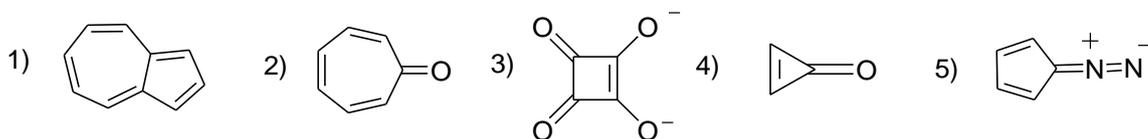
A-6. Укажите, какое из соединений в приведенных ниже парах обладает большим дипольным моментом. Аргументируйте свой ответ.



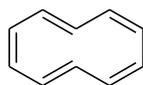
A-7. Циклопентадиен-2,4-он по сравнению с циклогептатриен-2,4,6-оном является весьма лабильным соединением и легко димеризуется при комнатной температуре. Объясните причину этого различия.

A-8. Теплоты сгорания бензола, циклогексана и циклогексена в газообразном состоянии равны 3298,4; 3946,6 и 3780,8 кДж/моль соответственно. Рассчитайте энергию резонанса бензола. Объясните ее физический смысл.

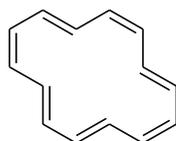
A-9. Изобразите резонансные структуры, благодаря вкладу которых молекула может приобрести хотя бы частичный ароматический характер.



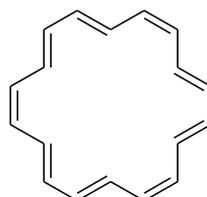
A-10. Объясните, почему из трех аннуленов, формально соответствующих критерию Хюккеля, только [18]-аннулен обладает явно выраженной устойчивостью, характерной для ароматических соединений.



[10] - аннулен

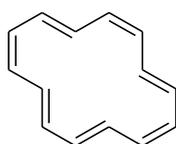


[14] - аннулен

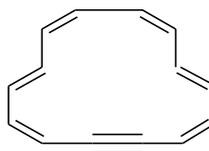
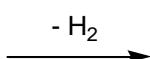


[18] - аннулен

A-11. Объясните, почему дегидрирование [14]-аннулена, формально соответствующего критерию ароматичности по Хюккелю, приводит к более устойчивому соединению – дегидро-[14]-аннулену, является ли последний ароматическим углеводородом?



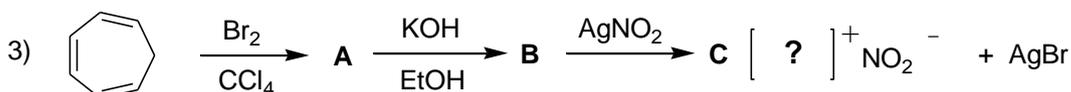
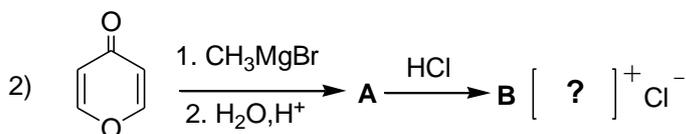
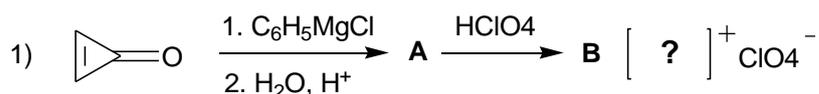
[14] - аннулен



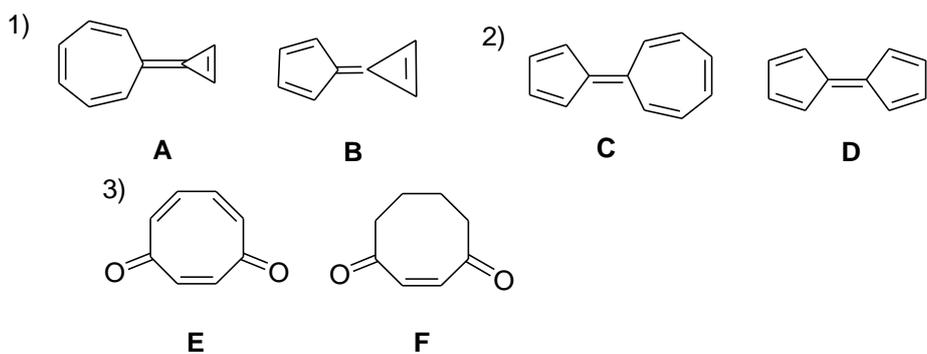
[14] - дегидроаннулен

A-12. Экспериментально найденная теплота гидрирования бензола равна 208,1 кДж/моль. Теплота гидрирования циклогексена 119,5 кДж/моль. Определите энергию резонанса бензола. Объясните ее физический смысл.

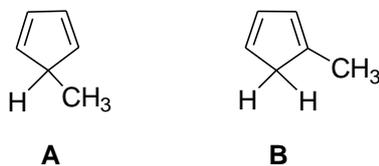
A-13. Выполните схемы превращений, охарактеризуйте конечные продукты, используя критерий ароматичности Хюккеля.



A-14. Укажите, какое из соединений в приведенных ниже парах обладает большим дипольным моментом. Аргументируйте свой ответ.



A-15. При реакции метилциклопентадиена **A** с гидридом натрия и последующей обработке получившегося соединения метилиодидом образуется несколько изомерных диметилциклопентадиенов. Объясните образование этих изомеров, изобразите их структурные формулы. Изменится ли результат реакции, если исходным соединением будет метилциклопентадиен **B**?

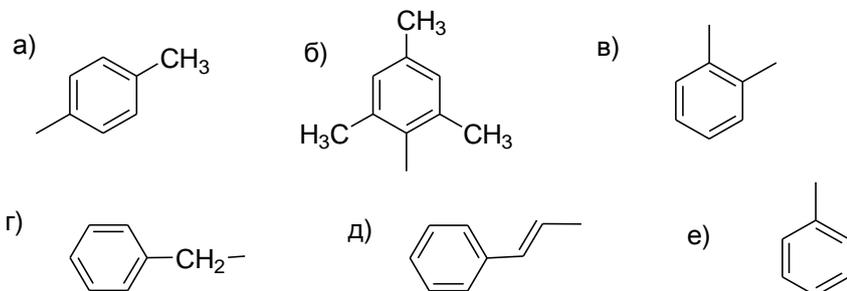


Раздел Б. Изомерия и номенклатура

Б-1. Напишите структуры следующих ароматических соединений:

- n*-нитродифенилметан;
- n*-*трет*-бутилтолуол;
- m*-бромаллилбензол;
- o*-нитробензилиденбромид;
- 3,4-дихлорбензолсульфо кислота.

Б-2. Дайте названия следующим углеводородным радикалам:



Б-3. Напишите структуры следующих производных ароматического ряда:

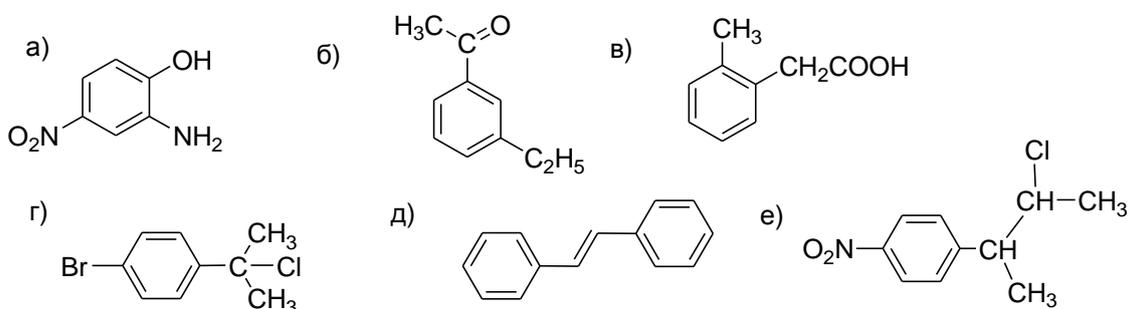
- m*-бромфенилуксусная кислота;
- n*-ксилол;

- в) 1,2-дибром-3-фенилбензол;
- г) 2-бром-6-хлортолуол;
- д) 3,5-динитробензальдегид.

Б-4. Напишите структуры следующих ароматических соединений:

- а) 2-(4-хлорфенил)пропан;
- б) *цис*-1-хлор-3-(3-нитрофенил)циклогексан;
- в) 1-бром-3-хлорбензол;
- г) 3,5-динитробензойная кислота;
- д) *м*-толилциклопентан.

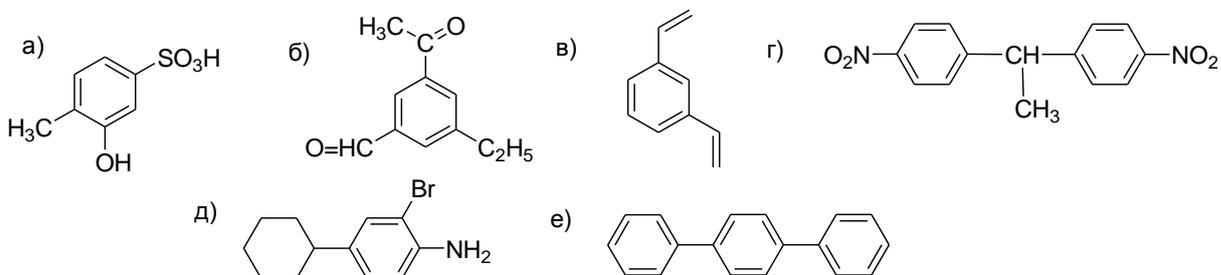
Б-5. Назовите следующие ароматические соединения:



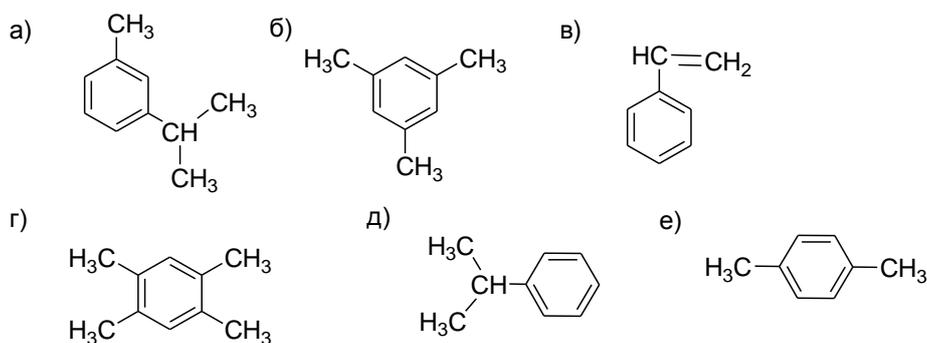
Б-6. Напишите структуры следующих ароматических соединений:

- а) *n*-толилметилкетон;
- б) 2,5-динитробензальдегид;
- в) *м*-нитробензолсульфокислота;
- г) 1,2-дигидрокси-3-фенилбутан;
- д) 1,1-дифенилэтан.

Б-7. Назовите следующие ароматические соединения:

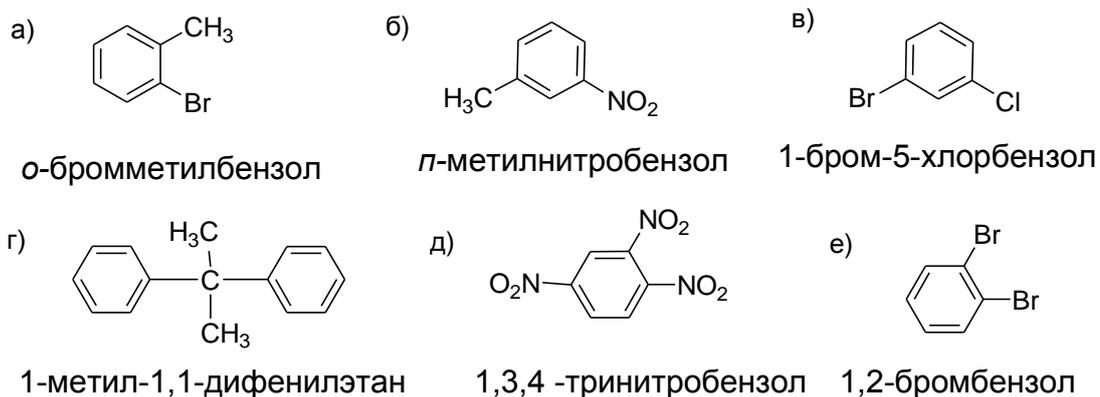


Б-8. Назовите следующие ароматические углеводороды, для соединений б), в) и д) приведите тривиальные названия.



Б-9. Сколько изомерных гомологов бензола соответствует молекулярной формуле C_9H_{12} ?. Напишите структуры и назовите их. Укажите тот изомер, который при дальнейшем монозамещении образует только одно соединение.

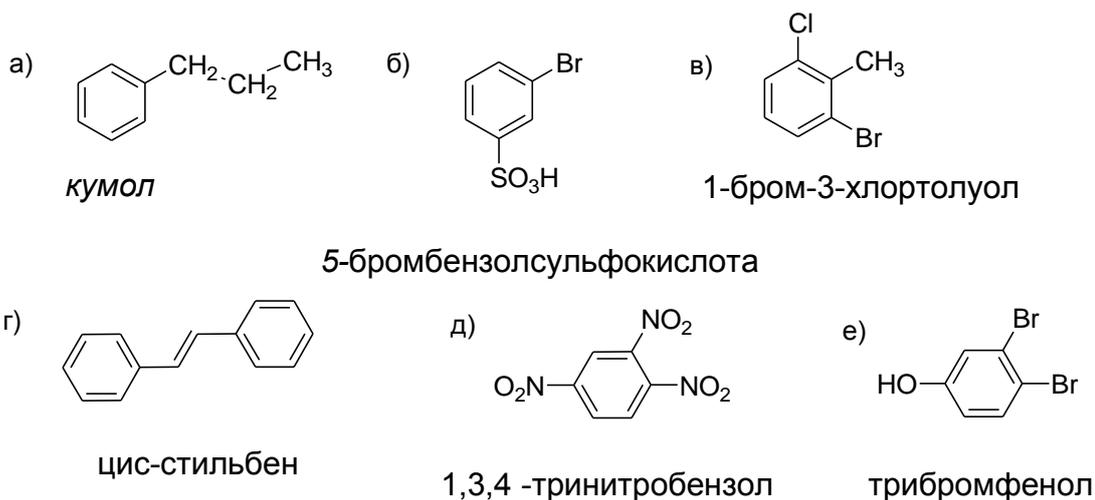
Б-10. Найдите ошибки в каждом из следующих названий, приведите правильные названия:



Б-11. Сколько изомеров может иметь бромнитротолуол? Напишите все структуры и назовите их.

Б-12. Сколько существует изомерных дибромидов состава $C_6H_4Br_2$? Какой из них при дальнейшем бромировании образует только — один изомер, два изомера, три изомера? Назовите все соединения.

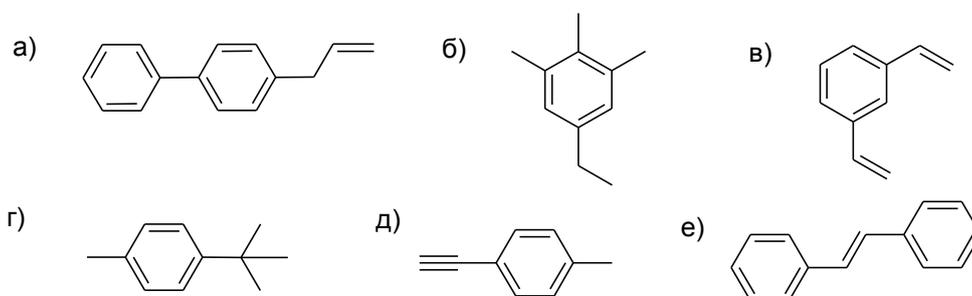
Б-13. Найдите ошибки в каждом из следующих названий, приведите правильные названия:



Б-14. Напишите структуры следующих ароматических соединений:

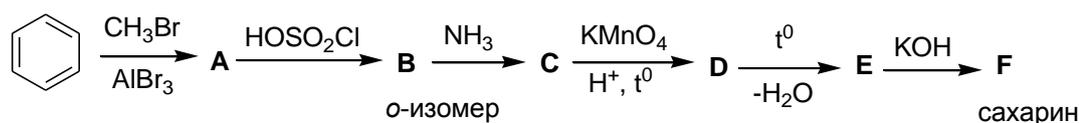
- а) 1,4-дифенилбутадие­н-1,3;
 б) *n*-дибензилбензол;
 в) α -фенилэтиловый спирт;
 г) 2,4,6-тринитротолуол;
 д) *m*-диацетилбензол.

Б-15. Назовите приведенные ниже ароматические соединения, ука­жите среди них пары изомеров:

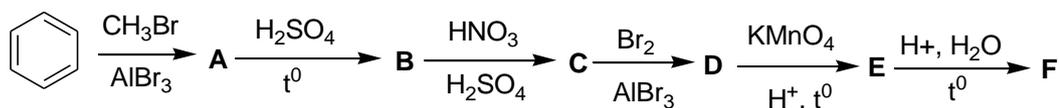


Раздел В. Химические свойства и способы получения

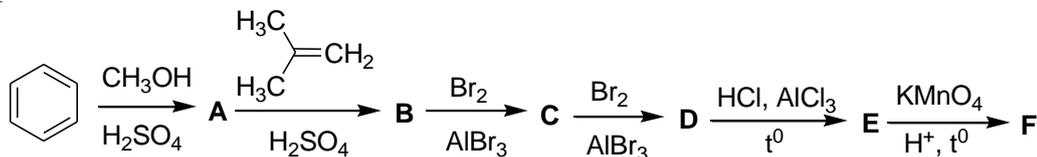
В-1. Выполните схему превращений, среди реакций укажите реак­цию *Фриделя-Крафтса*, приведите ее механизм.



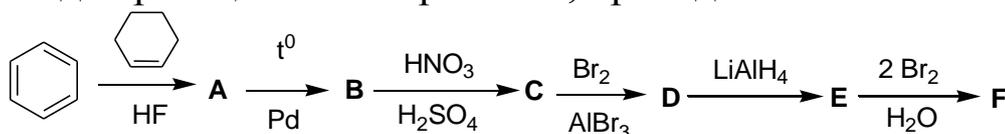
В-2. Выполните схему превращений. Укажите реакцию десульфи­рования, приведите ее механизм.



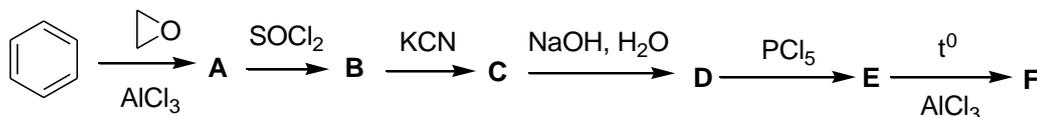
В-3. Выполните схему превращений. Приведите механизм реакции превращения **D** в **E**.



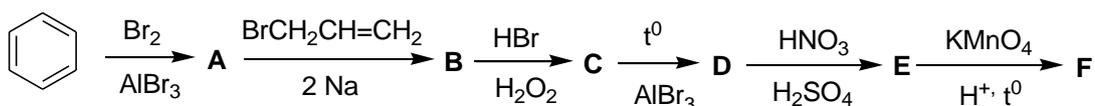
В-4. Выполните схему превращений. Укажите, на какой стадии происходит реакция алкилирования, приведите ее механизм.



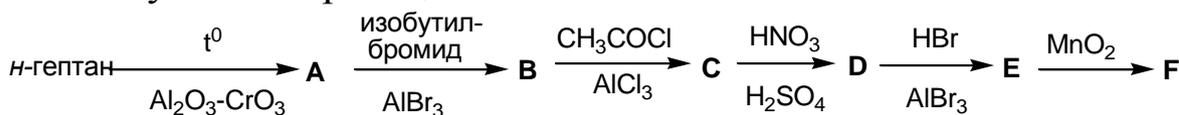
В-5. Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит ацилирование по *Фриделю-Крафтсу*. Приведите ее механизм.



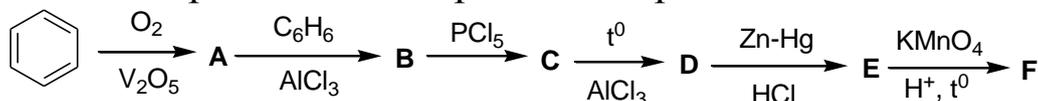
В-6. Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит алкилирование по *Фриделю-Крафтсу*. Приведите ее механизм.



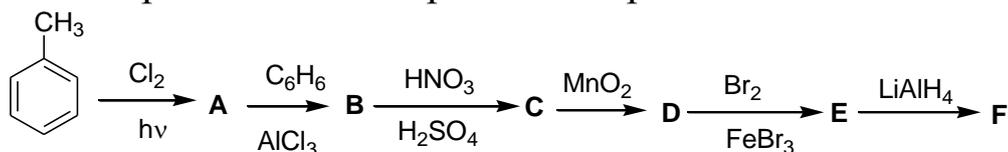
В-7. Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит дезалкилирование. Приведите ее механизм. Для чего используется эта реакция?



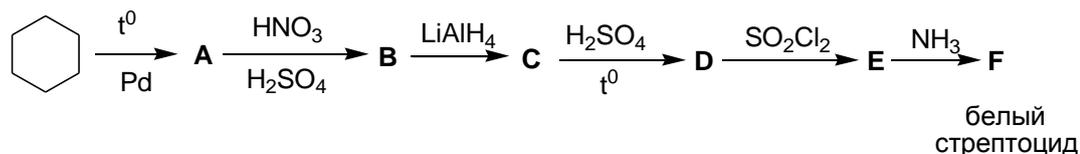
В-8. Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит реакция ацилирования. Приведите ее механизм.



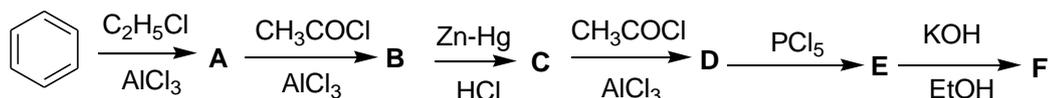
В-9. Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит реакция алкилирования. Приведите ее механизм.



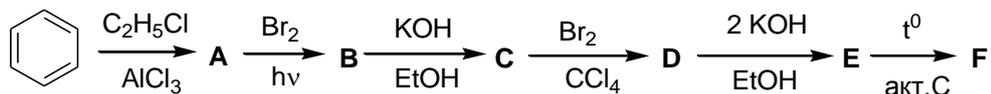
В-10. Выполните схему превращений, укажите стадию, на которой происходит реакция нитрования. Приведите ее механизм.



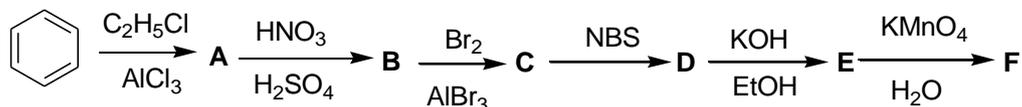
В-11. Выполните схему превращений, укажите стадии соответствующие реакциям электрофильного замещения $S_{\text{E}}\text{Ar}$.



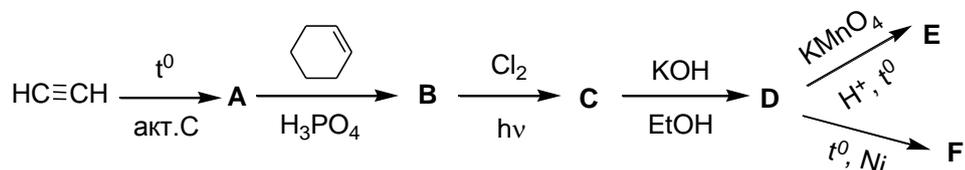
В-12. Выполните схему превращений. Укажите, какому типу соответствует реакция на каждой стадии: Ad_{E} , S_{R} , тримеризация, $S_{\text{E}}\text{Ar}$, E .



В-13. Выполните схему превращений. Укажите, на какой стадии реализуется реакция радикального замещения. Объясните ориентацию в этой реакции замещения.



В-14. Выполните схему превращений. Укажите, на какой стадии реализуется реакция радикального замещения. Объясните ориентацию замещения.



д) мезитилен.

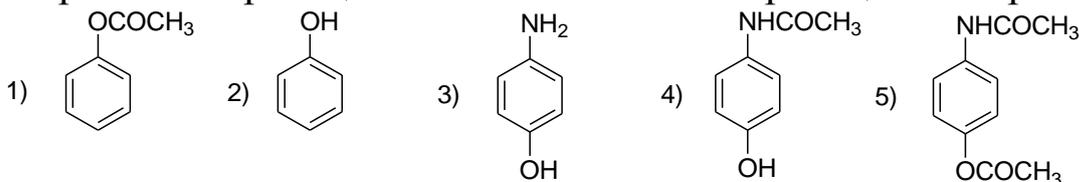
Укажите ориентацию замещения, для соединения в) приведите механизм реакции.

Г-4. Расположите приведенные ниже ароматические соединения по возрастанию реакционной способности в реакциях ацилирования по *Фриделю-Крафтсу* ($\text{CH}_3\text{COCl} + \text{AlCl}_3$):

- а) *n*-ксилол;
- б) толуол;
- в) хлорбензол;
- г) бензол;
- д) мезитилен.

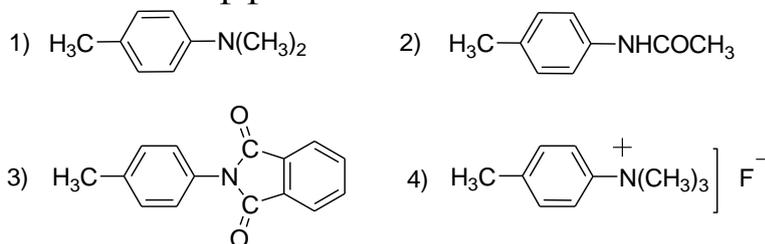
Укажите ориентацию замещения, для соединения в) приведите механизм реакции.

Г-5. Расположите приведенные ниже ароматические соединения по возрастанию реакционной способности в реакциях нитрования:

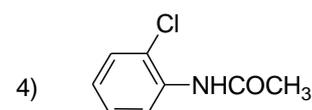
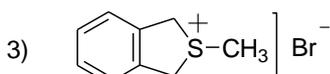
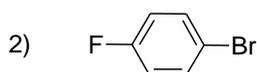
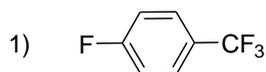


Укажите ориентацию замещения и электронные эффекты всех заместителей, для соединения в) приведите механизм реакции нитрования.

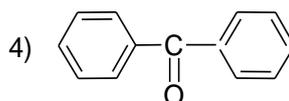
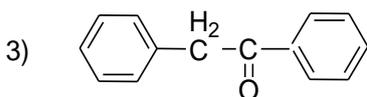
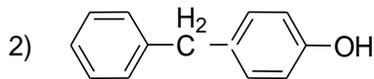
Г-6. Укажите место возможной атаки электрофильного реагента в следующих соединениях, аргументируйте свой ответ, используя представления об эффектах заместителей:



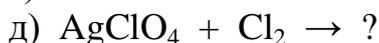
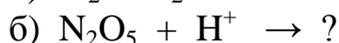
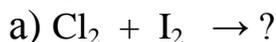
Г-7. Укажите место возможной атаки электрофильного реагента в следующих соединениях, аргументируйте свой ответ, используя представления об эффектах заместителей:



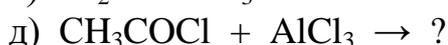
Г-8. Укажите место возможной атаки электрофильного реагента в следующих соединениях, аргументируйте свой ответ, используя представления об эффектах заместителей:



Г-9. Напишите уравнения реакций, в результате которых возникают электрофильные реагенты:



Г-10. Закончите уравнения реакций, в результате которых возникают электрофильные реагенты:



Г-11. Закончите уравнения реакций, в результате которых возникают электрофильные реагенты:



Г-12. Расположите приведенные ниже соединения в ряд по легкости десульфирования, аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме реакции:



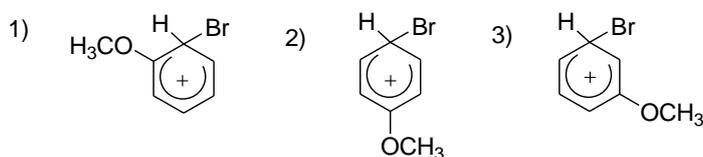
- б) 3-нитробензолсульфо кислота;
- в) 3-метоксибензолсульфо кислота;
- г) бензолсульфо кислота;
- д) 4-метоксибензолсульфо кислота.

Г-13. Расположите приведенные ниже соединения в ряд по легкости десульфирования, аргументируйте свой ответ, используя представления о механизме реакции:

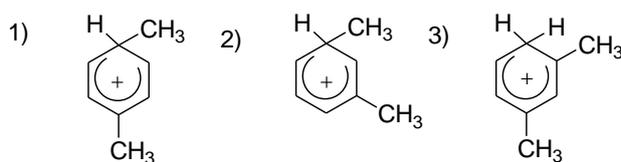
- а) 4-бром-3,5-динитробензолсульфо кислота;
- б) 4-амино-3,5-динитро бензолсульфо кислота;
- в) 4-бром-2,6-динитробензолсульфо кислота;
- г) 4-амино-2,6-динитробензолсульфо кислота;
- д) бензолсульфо кислота.

Г-14. Изобразите строение σ -комплексов с помощью набора резонансных структур, если возможно появление еще одной резонансной структуры (за счет заместителя) приведите ее. Оцените, какая из структур вносит наибольший вклад в делокализацию заряда.

A:

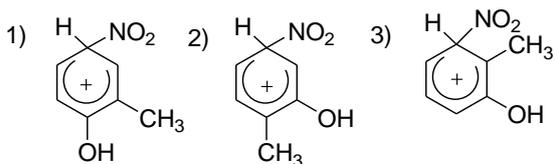


B:

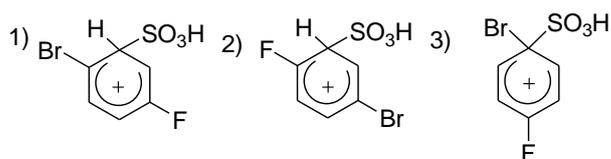


Г-15. Изобразите строение σ -комплексов с помощью набора резонансных структур, если возможно появление еще одной резонансной структуры (за счет заместителя) приведите ее. Оцените, какая из структур вносит наибольший вклад в делокализацию заряда.

A:



B:



Раздел Д. Механизмы реакций

Д-1. а) При алкилировании бензола *n*-бутилхлоридом в присутствии хлорида алюминия при 0° С образуется 34% бутилбензола и 66% *втор*-бутилбензола. Объясните механизм образования второго соединения.

б) После нагревания *n*-фторхлорбензола с хлоридом алюминия и HCl образовалась смесь изомерных соединений, содержащая 4% *орто*-, 64% *мета*- и 32% *пара*-фторхлорбензола. Предложите механизм образования каждого из изомеров.

Д-2. а) Циклогексилбензол образуется при взаимодействии бензола и циклогексена в присутствии H₂SO₄. Почему взаимодействие изомерных метилциклогексенов с бензолом, протекающее в присутствии HF, приводит к одному и тому же продукту – 1-метил-1-фенилциклогексану?

б) Иодирование фенола приводит к 2,4,6-трийодфенолу. Тот же продукт получается при иодировании 2,4,6-тридейтерофенола, но скорость реакции в 4 раза меньше. Используя представления о механизме, объясните этот факт.

Д-3. а) При бромировании салициловой кислоты избытком брома в водном растворе образуется 2,4,6-трибромфенол. Каков механизм этой реакции? Как будут вести себя в этих условиях *м*- и *п*-гидроксибензойные кислоты?

б) При реакции алкилирования бензола алкилхлоридом, содержащим меченый атом хлора, в присутствии хлорида алюминия, метка оказывается как в хлориде алюминия, так и в выделившемся газообразном HCl. Объясните эти факты на основании механизма реакции алкилирования.

Д-4. а) В результате взаимодействия бензола с тремя молями метилхлорида в присутствии AlCl₃ при 0°С образуется в основном 1,2,4-триметилбензол, который при 100°С изомеризуется в 1,3,5-триметилбензол. Объясните механизм изомеризации.

б) 1,2,4,5-Тетраизопропилбензол нитруется азотной кислотой в уксусной кислоте, содержащей достаточное количество уксусного ангидрида для связывания выделяющейся воды с образованием

2,4,5-триизопропилнитробензола. Предложите механизм образования этого продукта.

Д-5. а) Объясните, почему при сульфировании хлорбензола 92 % серной кислотой не наблюдается кинетический изотопный эффект, а при сульфировании олеумом он есть.

б) Используя представления о механизме электрофильного замещения, объясните, почему в присутствии суперкислоты (HF-SbF_5) смесь нитропентаметилбензола и бензола превращается в пентаметилбензол и нитробензол.

Д-6. а) Предложите механизм, объясняющий образование смеси *n*-нитроанизола и 4-бром-2-нитроанизола при нитровании 4-броманизола.

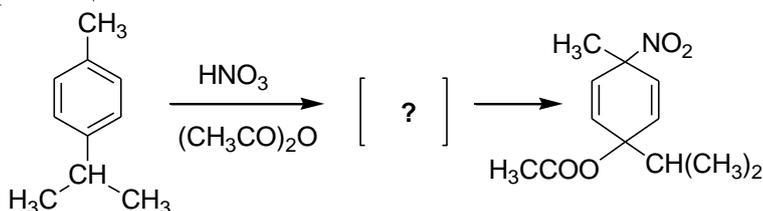
б) При бромировании ацетофенона получается около 70 % *o*-бромацетофенона, в то время как в присутствии эквимольного количества AlCl_3 образуется *m*-бромацетофенон с выходом 75%. Предложите механизмы образования этих продуктов.

Д-7. а) Объясните, почему действие на толуол циановодорода и HCl в присутствии хлорида цинка и действие оксида углерода (II) и HCl в присутствии AlCl_3 приводит к одному и тому же продукту, какому? Приведите механизмы реакций.

б) Нитрование *n*-ксилола азотной кислотой в уксусной кислоте приводит к образованию смеси 2,5-диметилнитробензола и 2,5-диметилфенилацетата. Предложите механизм, объясняющий образование этих соединений.

Д-8. а) 1,3,5-триметилбензол реагирует с цианидом цинка в присутствии HCl и AlCl_3 . Каково строение продукта реакции? Приведите ее механизм. Что произойдет при обработке первичного продукта водой?

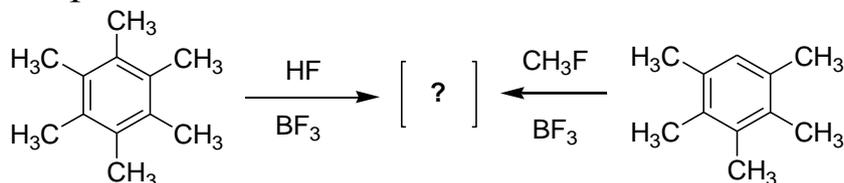
б) Приведите структуру промежуточного продукта в следующей реакции:



Д-13. а) Сложные эфиры карбоновых кислот могут служить в качестве реагентов реакции *Фриделя-Крафтса*. Какие образуются продукты из фениловых и метиловых эфиров бензойной кислоты и бензола в присутствии хлорида алюминия? Приведите механизм реакций.

б) При нитровании *n*-дибромбензола концентрированной азотной кислотой получен 2,5-дибромнитробензол (60 %), 4-бромнитробензол (34 %) и 1,2,4-трибромбензол (6 %). Объясните пути образования этих соединений.

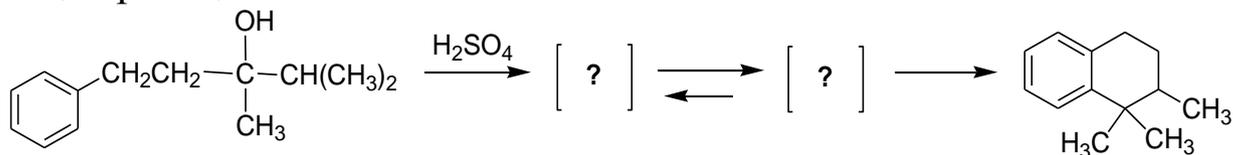
Д-14. а) Укажите структуру промежуточного продукта в следующей реакции:



б) При бромировании фенола в воде образуется 2,4,6-трибромфенол, а в неполярном растворителе (CCl_4) при 0°C – *n*-бромфенол с небольшой примесью *o*-бромфенола. Объясните роль растворителя в этой реакции.

Д-15. а) Нитрование *n*-цимола (4-изопропилтолуола) азотной кислотой в уксусной кислоте приводит к образованию смеси, в которой наряду с другими продуктами были идентифицированы 1-нитро-4-ацетокси-1-метил-4-изопропилциклогексадиен-2,5 и 4-нитротолуол. Объясните эти данные, приведите механизмы реакций образования этих продуктов.

б) Приведите структуру промежуточных продуктов в следующей реакции:



Раздел Е. Целевые синтезы

Е-1. Предложите путь синтеза:

а) 2-бромбензойной кислоты из бензола;

- б) *мета*-хлортрихлорметилбензола из бензола;
- в) *пара*-бромбензойной кислоты из толуола;
- г) 3-бром-4-аминобензойной кислоты из толуола.

Е-2. Предложите путь синтеза:

- а) 2,6-дибромфенола из фенола (гидроксibenзола);
- б) 3-аминобензолсульфокислоты из нитробензола;
- в) 2-бром-1,4-диметилбензола из бензола;
- г) 2,6-динитро-4-бромбензойной кислоты из толуола.

Е-3. Предложите путь синтеза:

- а) 3-бром-4-метилбензолсульфокислоты из бензола;
- б) 1,3,5-тринитробензола из толуола;
- в) 2,6-дибром-1-аминобензола из бензола;
- г) 3-бром-4-трихлорметил-5-нитробензолсульфокислоты из бензола.

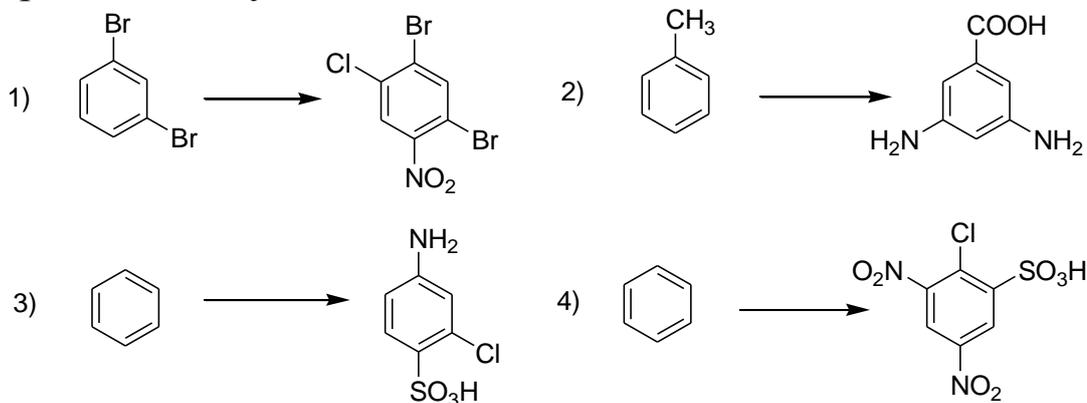
Е-4. Предложите путь синтеза:

- а) 1,2-дибром-1-(*пара*-бромфенил)этана из бензола;
- б) 2-хлор-4-нитробензойной кислоты из бензола;
- в) 4-амино-2-хлорбензолсульфокислоты из нитробензола;
- г) 2-бромтерефталевой (*пара*-бензолдикарбоновой) кислоты из толуола.

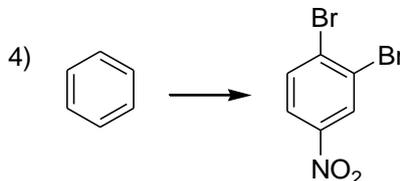
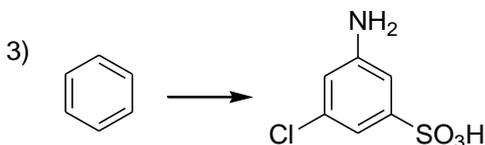
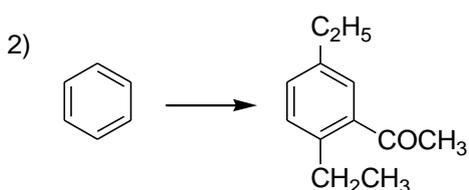
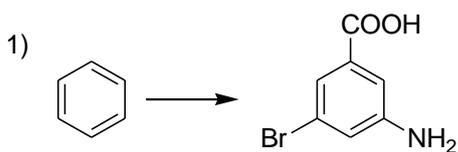
Е-5. Предложите путь синтеза:

- а) 1,4-дибром-2,6-динитробензола из бензола;
- б) 1,2-дибром-1-(*пара*-бромфенил)-этана из бензола;
- в) 2-нитро-1,4-диметилбензола из бензола;
- г) 1,3-диаминобензолсульфокислоты из бензола.

Е-6. Предложите путь синтеза:



Е-7. Предложите путь синтеза:



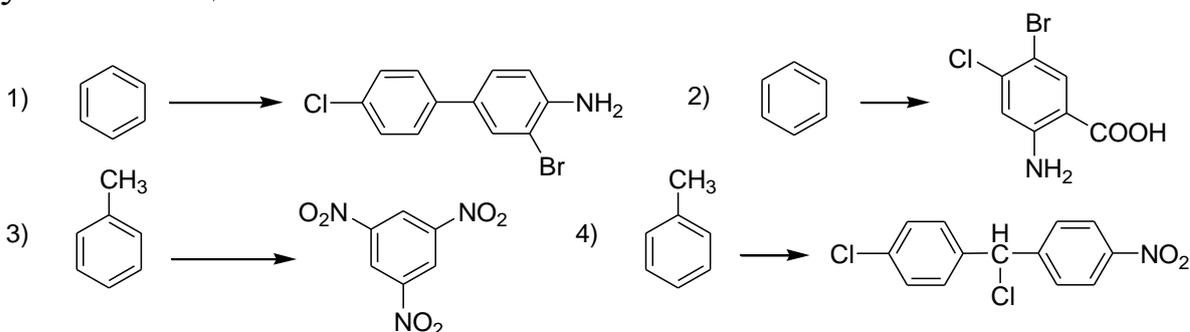
Е-8. Предложите путь синтеза из бензола следующих ароматических соединений. Желательно, чтобы на каждой стадии действие уже имеющихся заместителей было согласованным.

- 2,5-диброманилин;
- 3,4-диброманилин;
- 3-бром-4-сульфоанилин;
- 3,5-дисульфоанилин.

Е-9. Предложите путь синтеза из толуола следующих ароматических соединений. Желательно, чтобы на каждой стадии действие уже имеющихся заместителей было согласованным.

- 2,6-динитробензилхлорид;
- бис(*n*-хлорфенил)хлорметан;
- 2-бром-5-нитро-1,4-диметилбензол;
- 2-амино-3-хлор-4-нитробензойная кислота.

Е-10. Предложите путь синтеза из толуола следующих ароматических соединений. Желательно, чтобы на каждой стадии действие уже имеющихся заместителей было согласованным.



Е-11. Предложите оптимальную схему синтеза из анизола (метоксибензола) следующих соединений:

- 2-бром-4-нитроанизол;

- б) 4-бром-2-нитроанизол;
- в) *n*-метоксистирол;
- г) 3-бром-4-метоксианилин.

Е-12. Напишите уравнения реакций, с помощью которых из бензола можно получить следующие соединения:

- а) 4-*трет*-бутил-2-нитротолуол;
- б) 3-бром-4-метилацетофенон;
- в) 2-бром-4-нитробензойная кислота;
- г) 2-бром-2-фенилпропан.

Е-13. Предложите последовательность реакций, с помощью которых можно провести следующие превращения:

- а) изопропилбензол → *n*-сульфобензойная кислота;
- б) *o*-ксилол → 4-*трет*-бутилфталевая кислота;
- в) бензол → 1,2,3-трибром-1-(*n*-бромфенил)пропан;
- г) бензол → 3,4-дибромацетофенон.

Е-14. Предложите последовательность реакций, с помощью которых можно провести следующие превращения:

- а) нитробензол → 2,5-диброманилин;
- б) бензол → 2,4,5-трихлоранилин;
- в) толуол → 2-бром-6-нитробензойная кислота;
- г) этилбензол → 1-(*n*-бромфенил)-2-бромэтан.

Е-15. Предложите последовательность реакций, с помощью которых можно провести следующие превращения:

