Сарычева Т. А., Тимощенко Л. В., Чайковский В. К.

Сборник задач по органической химии с решениями
Часть 1

«УГЛЕВОДОРОДЫ»

ББК 24.2
УДК 547
С 20

Сарычева Т. А.

С 20 Сб. задач по органической химии, часть 1 «Углеводороды»/Т. А. Сарычева, Л. В. Тимощенко, В. К. Чайковский, В. В. Штрыкова, Г. В. Несын. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2006. – 199 с.

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

Рекомендовано к печати Редакционно-издательским Советом
Томского политехнического университета

Рецензенты

Зав. кафедрой химии Сибирского медицинского университета,
профессор, доктор химических наук
М. С. Юсубов
Профессор Томского государственного университета, доктор
химических наук
А. Г. Филимошкин

© Томский политехнический университет, 2006
© Оформление. Издательство ТПУ, 2006

СОДЕРЖАНИЕ

1. ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ 4
Номенклатура 4
Способы получения 8
Химические свойства 8
Задачи на установление строения и химические превращения алканов 14
Задачи повышенной сложности 17
ОТВЕТЫ НА РАЗДЕЛ «ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ» 18
Номенклатура 18
Химические свойства 26
Задачи на установление строения и химические превращения алканов 43
Задачи повышенной сложности 46
2. ЭТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ 48
Способы получения 48
Химические свойства 49
Определение структурной формулы 53
Задачи повышенной сложности 56
ОТВЕТЫ НА РАЗДЕЛ «ЭТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ» 59
Способы получения 59
Химические свойства 61
Определение структурной формулы 72
Задачи повышенной сложности 75
3. ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ 86
Способы получения и химические свойства 86
Определение структурной формулы 90
ОТВЕТЫ НА РАЗДЕЛ «ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ» 91
Способы получения и химические свойства 91
Определение структурной формулы 94
4. ЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ 97
ОТВЕТЫ НА РАЗДЕЛ «ЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ» 100
5. АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ 107
Способы получения 107
Химические свойства 109
Определение структурной формулы 114
Задачи повышенной сложности 118
ОТВЕТЫ НА РАЗДЕЛ «АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ» 119
Способы получения 119
Химические свойства 124
Определение структурной формулы 134
Задачи повышенной сложности 137
6. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ 139
Способы получения 139
Химические свойства 142
Правила ориентации 143
Определение структурной формулы 150
Задачи повышенной сложности 153
ОТВЕТЫ НА РАЗДЕЛ «АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ» 154
Способы получения 154
Химические свойства 163
Правила ориентации 170
Определение структурной формулы 190
Задачи повышенной сложности 194
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК 198

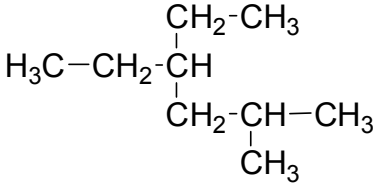
1. ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Номенклатура

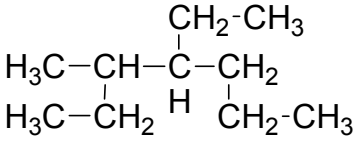
Задача 1.1.

Приведенному ниже углеводороду дайте название по IUPAC и рациональной номенклатурам, укажите сколько первичных, вторичных, третичных и четвертичных атомов углерода содержится в алкане. Изомером какого углеводорода нормального строения является данный углеводород? Напишите его брутто-формулу.

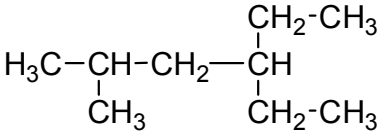
а)



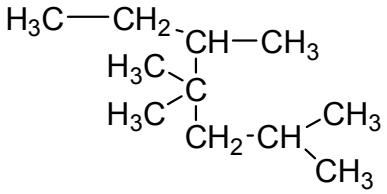
б)



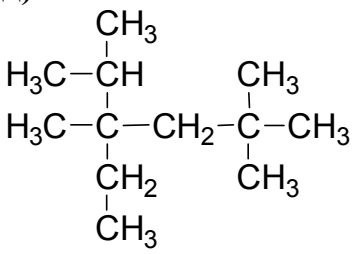
в)



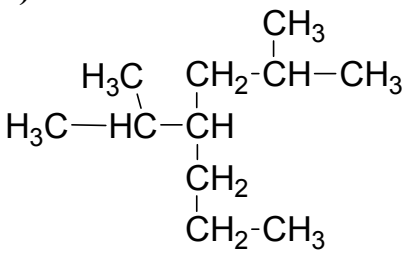
г)



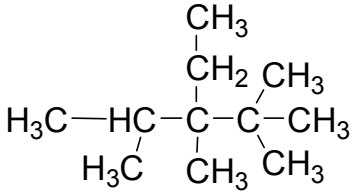
д)



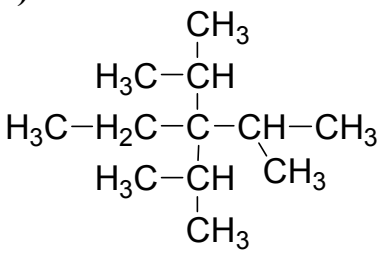
е)



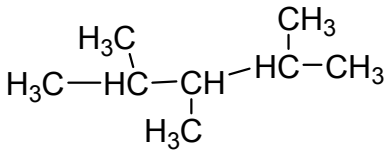
ж)



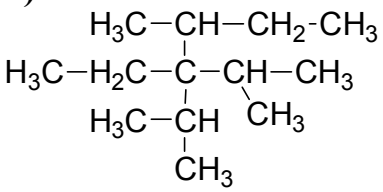
з)



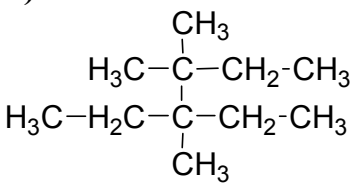
и)



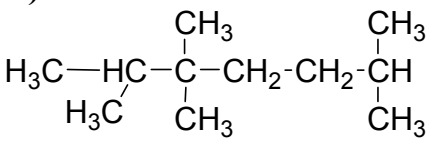
к)



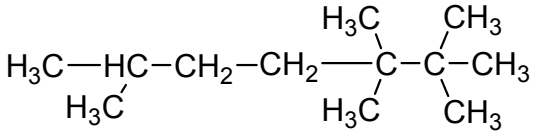
л)



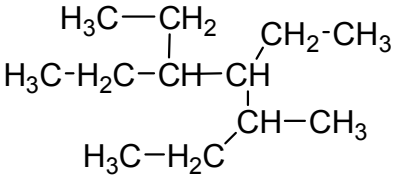
м)



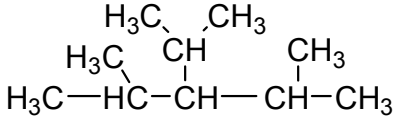
н)



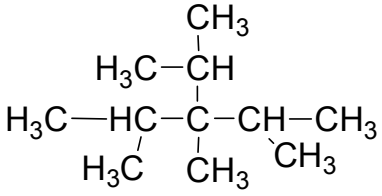
о)



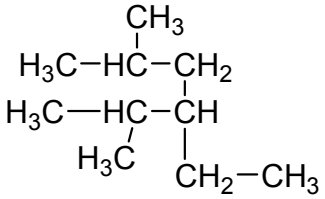
п)



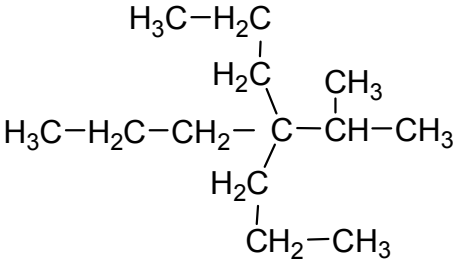
р)



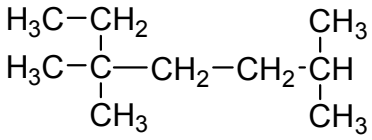
с)



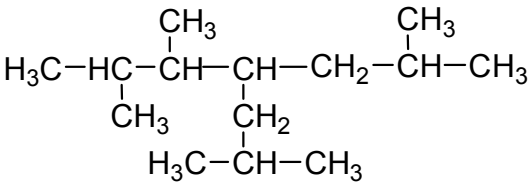
т)



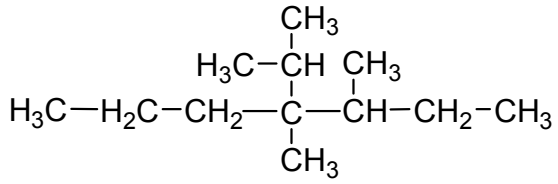
у)



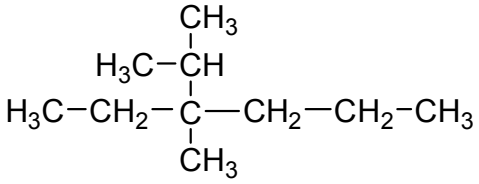
ф)



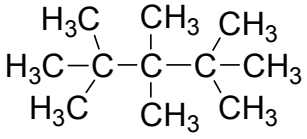
х)



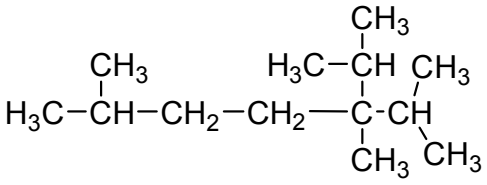
ц)



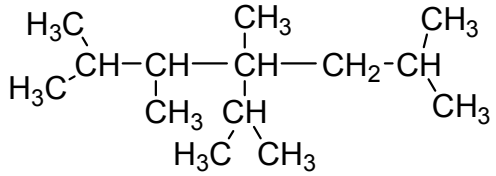
ч)



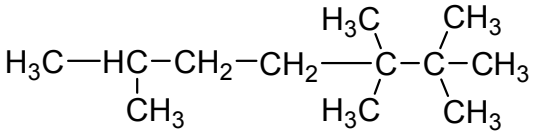
ш)



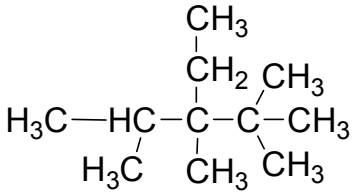
щ)



э)



ю)



Задача 1.2.

Напишите структурные формулы и назовите по IUPAC номенклатуре.

а) этил-диизопропил-*втор*-бутилметан

б) этил-ди-*втор*-бутилметан

в) триметил-изопропилметан

г) трипропил-изопропилметан

д) метилэтил-*трет*-бутилметан

е) метилизопропилизобутил-*трет*-амилметан

ж) этилизобутил-*втор*-бутилметан

з) диметилди-*трет*-бутилметан

и) этилпропил-изопропил-изобутилметан

к) метилдиэтил-изобутилметан

л) диизопропилизоамил-неопентилметан

м) метилпропилизобутил-*трет*-бутилметан

н) диметилпропилизоамилметан
о) метилдиизопропил-*трет*-бутилметан
п) диэтилизобутилизоамилметан
р) метил-ди-*втор*-бутилнеопентилметан
с) метилизобутилизоамилметан
т) метил-*втор*-бутил-*трет*-бутилметан
у) диметилизопропил-*втор*-бутилметан
ф) метилэтил-*втор*-бутил-*трет*-амилметан
х) метилизопропилизобутил-*трет*-бутилметан
ц) диметил-*трет*-бутилизоамилметан
ч) диметил-*втор*-бутил-*втор*-изоамилметан
ш) метилдиэтилизобутилметан
щ) метилэтил-*втор*-бутил-*трет*-бутилметан
э) пропилизобутил-*втор*-бутилметан
ю) диметилэтил-*втор*-бутилметан

Задача 1.3.

Напишите структурные формулы алканов и назовите их по рациональной номенклатуре.

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

Способы получения

Задача 1.4.

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

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

Химические свойства

Задача 1.5.

Напишите схемы реакций мононитрования и моносульфохлорирования следующих алканов, напишите механизм реакций. Все продукты назовите.

а) диметилэтилметан
б) пропилметан
в) триметилметан
г) диметилпропилметан
д) триметилизобутилметан
е) метил-*трет*-бутил-*трет*-пентил-метан
ж) диметилэтилизопропилметан
и) *втор*-бутилнеопентилметан
з) метилдиэтилметан
л) диизопропилметан
к) метилдиизопропилметан
н) метилэтилизопропилметан
м) метилпропилметан
п) диметилдиэтилметан
о) метилэтил-*втор*-бутилметан

с) ди-*втор*-бутилметан

у) диметилизобутилметан

х) метилэтилпропилметан

ч) изобутилнеопентилметан

щ) изопропил-*трет*-бутилметан

ю) изопропилизобутилизоамил-метан

р) этилизопропилметан

т) триметилизопропилметан

ф) метилизопропилметан

ц) ди-*трет*-амилметан

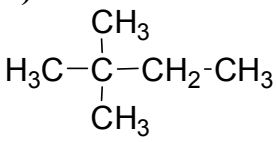
ш) диэтил-*трет*-бутилметан

э) *втор*-бутил-*трет*-бутилметан

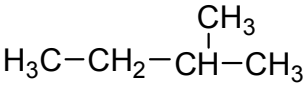
Задача 1.6.

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

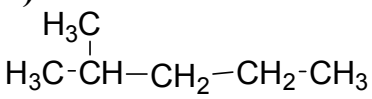
а)



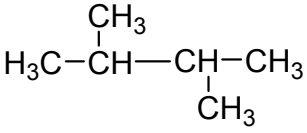
б)



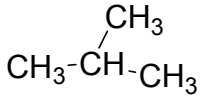
в)



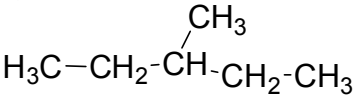
г)



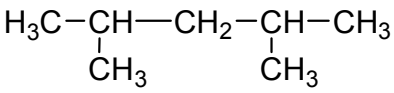
д)



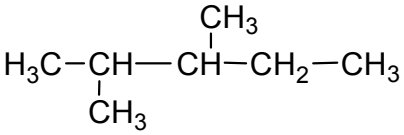
е)



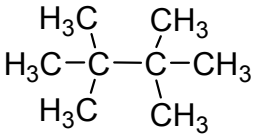
ж)



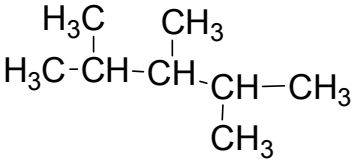
з)



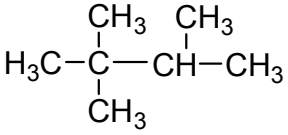
и)



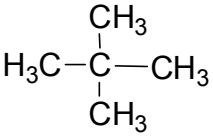
к)



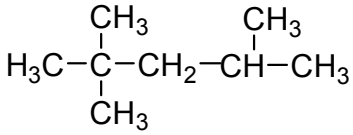
л)



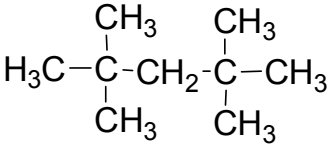
м)



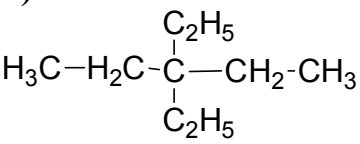
н)



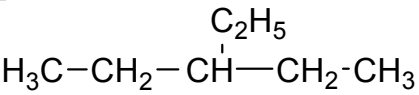
о)



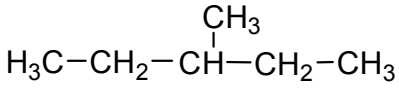
п)



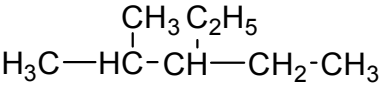
р)



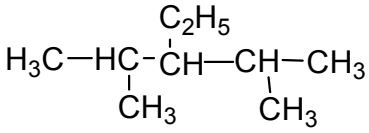
с)



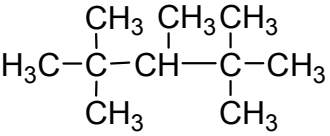
т)



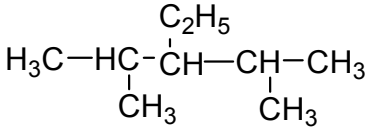
у)



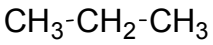
ф)



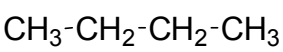
х)



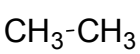
ц)



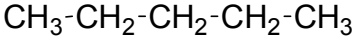
ч)



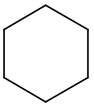
ш)



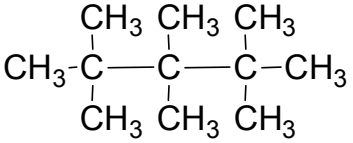
щ)



э)



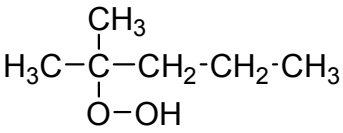
ю)



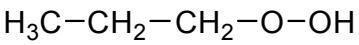
Задача 1.7.

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

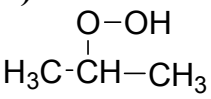
а)



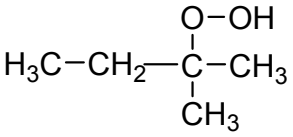
б)



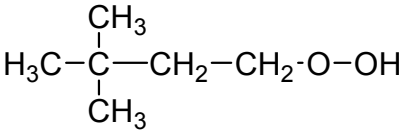
в)



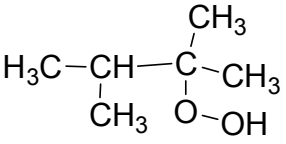
г)



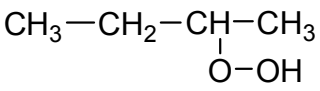
д)



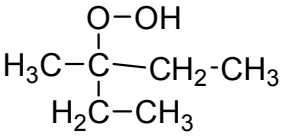
е)



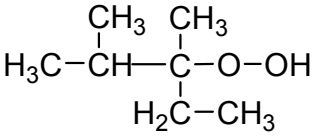
ж)



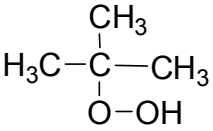
з)



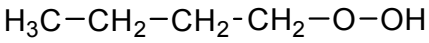
и)



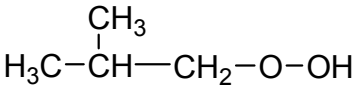
к)



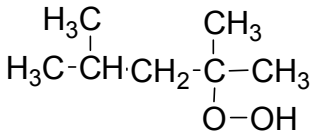
л)



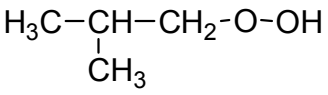
м)



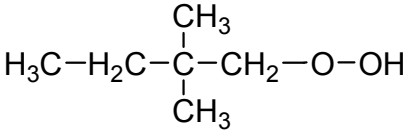
н)



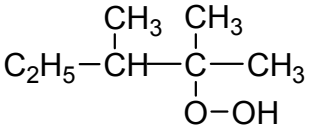
о)



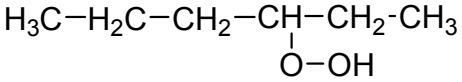
п)



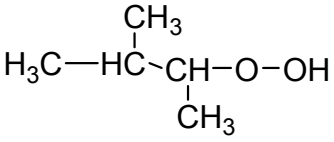
р)



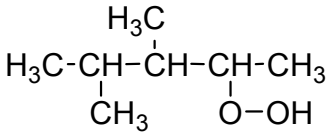
с)



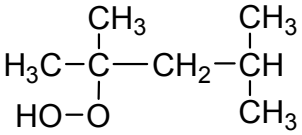
т)



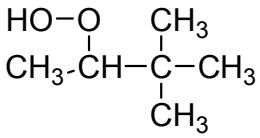
у)



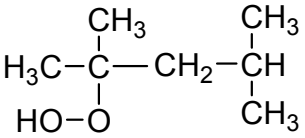
ф)



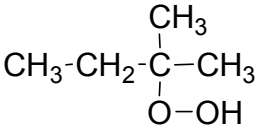
х)



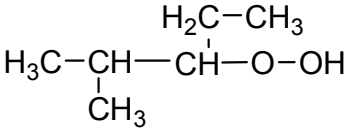
ц)



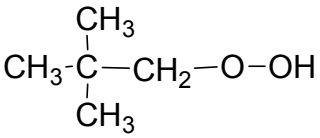
ч)



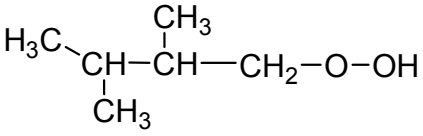
ш)



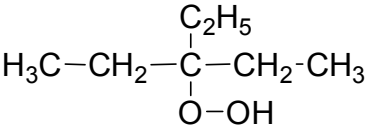
щ)



э)



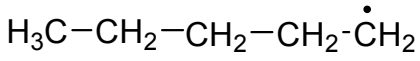
ю)



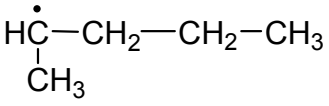
Задача 1.8.

Напишите наиболее вероятное направление реакций 1) рекомбинации, 2) диспропорционирования, 3) β-распада нижеприведенных радикалов.

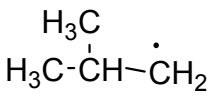
а)



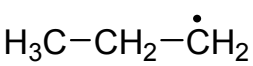
б)



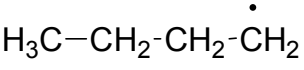
в)



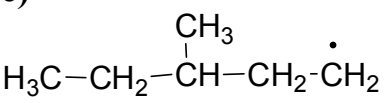
г)



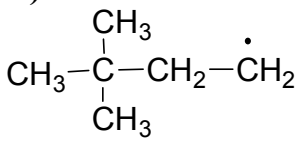
д)



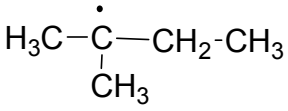
е)



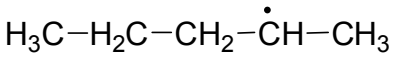
ж)



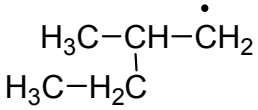
з)



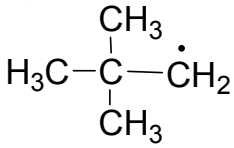
и)



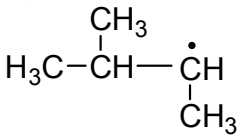
к)



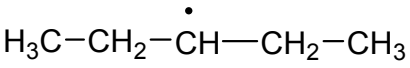
л)



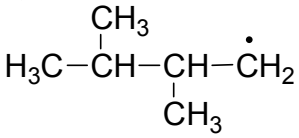
м)



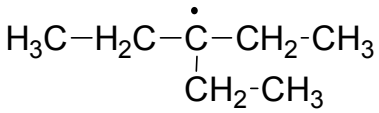
н)



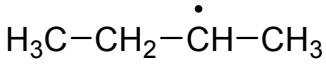
о)



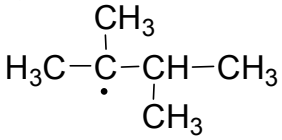
п)



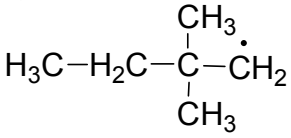
р)



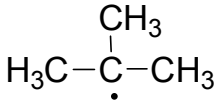
с)



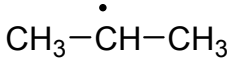
т)



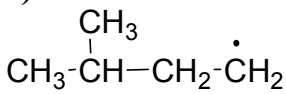
у)



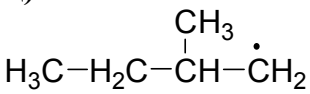
ф)



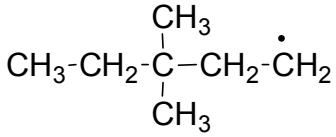
х)



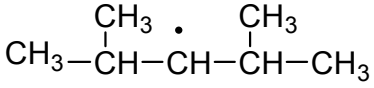
ц)



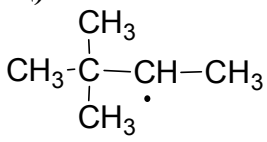
ч)



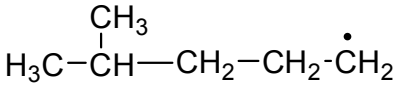
ш)



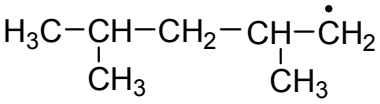
щ)



э)



ю)



Задачи на установление строения и химические превращения алканов

Задача 1.9.

а) Для получения 2-метилпентана был использован диэтиллитийкупрат $LiCu(C_2H_5)_2$ и иодистый алкил. Какой алкилиодид применялся в синтезе? Напишите реакцию.

б) Углеводород C_7H_{16} был синтезирован из иодистого алкила C_3H_7I и дибутиллитийкупрата. При его бромировании бромом в условиях фотохимической реакции образуется третичное бромпроизводное состава $C_7H_{15}Br$. Установите структуру алкана C_7H_{16} и напишите все реакции.

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

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

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

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

ж) Алкан состава C_6H_{14} был получен по реакции Вюрца-Шорыгина. При этом образовалось еще два побочных продукта. Этот же алкан удалось

синтезировать без побочных продуктов действием дипропиллитийкупрата на иодистый изопропил. Напишите все реакции и структурные формулы всех продуктов.

з) При действии на иодистый бутил диалкиллитийкупратом был получен *н*-гексан. Какой алкильный радикал (R) входил в состав $LiCu(R)_2$. Напишите реакцию.

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

к) Какое строение имеет углеводород состава C_5H_{12}, если: 1) он может быть получен по методу Кижнера из соответствующего кетона и 2) при нитровании его по способу Коновалова получается третичное нитросоединение?

л) Какова формула кислоты, из натриевой соли которой может быть получен изобутан? Напишите уравнение реакции.

м) Какие алкилгалогениды целесообразно применить для получения 2,9-диметилдекана реакцией Вюрца с наибольшим выходом (без образования побочных продуктов)?

н) Какие углеводороды получатся при взаимодействии с водой: 1) бромистого этилмагния; 2) бромистого изобутилмагния?

о) Изопентан был прохлорирован в условиях свободно-радикальной реакции, затем тщательной перегонкой смесь продуктов разделили на фракции. Сколько фракций, содержащих вещества с формулой $C_5H_{11}Cl$ было получено? Напишите все реакции.

п) Не заглядывая в таблицы, расположите следующие углеводороды в порядке уменьшения их температур кипения: а) 3,3-диметилпентан, б) гептан, в) 2-метилгептан, г) пентан, д) 2-метилгексан.

р) После проведения реакции Вюрца–Шорыгина из смеси продуктов были выделены: гексан, 2,2-диметилпентан и 2,2,3,3-тетраметилбутан. Какие исходные бромалканы были использованы в реакции? Напишите уравнения.

с) Напишите схемы реакций получения гексана из следующих соединений: а) $CH_3(CH_2)_5COOH$, б) $CH_3CH_2CH_2Br$, в) $CH_3CH{=}CHCH_2CH_2CH_3$, г) $CH_3(CH_2)_4CH_2Br$, д) $CH_3(CH_2)_2COOH$.

т) 2-Метил-1-бромпропан был нагрет в ампуле с иодистоводородной кислотой и затем при облучении светом подвергнут хлорированию. Смесь монохлорпроизводных обработана металлическим натрием.

Какие углеводороды получены в результате этих реакций? Напишите схемы превращений.

у) Бромирование пропана бромом при облучении ультрафиолетовым светом привело к веществам А, Б, В и Г с брутто-формулой $C_3H_6Br_2$. Напишите реакцию и предполагаемые структурные формулы полученных дибромидов.

ф) Каково строение углеводорода с брутто-формулой C_8H_{18}, если: 1) он может быть получен по методу Вюрца–Шорыгина из первичного галогеналкила в качестве единственного продукта реакции; 2) при нитровании его по способу Коновалова получается третичное нитросоединение?

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

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

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

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

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

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

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

Задачи повышенной сложности

Задача 1.10.

а) При хлорировании изопентана образовалась следующая смесь изомерных продуктов: 30% 2-метил-1-хлорбутана, 15% 3-метил-1-хлорбутана, 33% 3-метил-2-хлорбутана и 22% 2-метил-2-хлорбутана. Дайте схему общего механизма реакции. Сделайте вывод о сравнительной реакционной способности атомов водорода у первичного, вторичного и третичного атомов углерода в реакции хлорирования.

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

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

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

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

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

ОТВЕТЫ НА РАЗДЕЛ «ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ»

Номенклатура

Задача 1.1.

а) 2-метил-4-этилгексан, диэтилизобутилметан;
Содержит атомов углерода: первичных – 4, вторичных – 3, третичных – 2, четвертичных – нет. Изомер нонана C_9H_{20};

б) 3-метил-4-этилнонан, этил-*втор*-бутиламилметан;
Содержит атомов углерода: первичных – 4, вторичных – 6, третичных – 2, четвертичных – нет. Изомер додекана $C_{12}H_{26}$;

в) 2,5-диметил-3-этилгексан, этилизопропилизобутилметан;
Содержит атомов углерода: первичных – 5, вторичных – 2, третичных – 3, четвертичных – нет. Изомер декана $C_{10}H_{22}$;
г) 2,4,4,5-тетраметилгептан, диметилизобутил-*втор*-бутилметан;
Содержит атомов углерода: первичных – 6, вторичных – 2, третичных – 2, четвертичных – 1. Изомер ундекана $C_{11}H_{24}$;

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

е) 2,5-диметил-3-пропилгексан, пропилизопропилизобутилметан;
Содержит атомов углерода: первичных – 5, вторичных – 3, третичных – 3, четвертичных – нет. Изомер ундекана $C_{11}H_{24}$;

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

з) 3-изопропил-2,4-диметил-3-этилпентан, этилтриизопропилметан;
Содержит атомов углерода: первичных – 7, вторичных – 1, третичных – 3, четвертичных – 1. Изомер додекана $C_{12}H_{26}$;

и) 2,3,4-триметилпентан, метилдиизопропилметан;
Содержит атомов углерода: первичных – 5, вторичных – нет, третичных – 3, четвертичных – нет. Изомер октана C_8H_{18};

к) 3-изопропил-2,4-диметил-3-этилгексан,
этилдиизопропил-*втор*-бутилметан
Содержит атомов углерода: первичных – 7, вторичных – 2, третичных – 3, четвертичных – 1. Изомер тридекана $C_{13}H_{28}$;

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

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

м) 2,3,3,6-тетраметилгептан, диметилизопропилизоамилметан;
Содержит атомов углерода: первичных – 6, вторичных – 2, третичных – 2, четвертичных – 1. Изомер ундекана $C_{11}H_{24}$;

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

о) 3,5-диметил-4-этилгептан, этилди-*втор*-бутилметан;
Содержит атомов углерода: первичных – 5, вторичных – 3, третичных – 3, четвертичных – нет. Изомер ундекана $C_{11}H_{24}$;

п) 3-изопропил-2,4-диметилпентан, триизопропилметан;
Содержит атомов углерода: первичных – 6, вторичных – нет, третичных – 4, четвертичных – нет. Изомер декана $C_{10}H_{22;}$

р) 3-изопропил-2,2,3,4-тетраметилпентан,
метилдиизопропил-*трет*-бутилметан
Содержит атомов углерода: первичных – 8, вторичных – нет, третичных – 2, четвертичных – 2. Изомер додекана $C_{12}H_{26}$;

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

т) 4-изопропил-4-пропилгептан, трипропилизопропилметан;
Содержит атомов углерода: первичных – 5, вторичных – 6, третичных – 1, четвертичных – 1. Изомер тридекана $C_{13}H_{28}$;

у) 2,4-диметил-4-этилгексан, метилдиэтилизобутилметан;
Содержит атомов углерода: первичных – 5, вторичных – 3, третичных – 1, четвертичных – 1. Изомер декана $C_{10}H_{22}$;

ф) 4-изобутил-2,3,6-триметилгептан, диизобутил-*втор*-изоамилметан;
Содержит атомов углерода: первичных – 4, вторичных – 6, третичных – 2, четвертичных – нет. Изомер тетрадекана $C_{14}H_{30}$;

х) 4-изопропил-3,4-диметилгептан,
метилпропилизопропил-*втор*-бутилметан
Содержит атомов углерода: первичных – 6, вторичных – 3, третичных – 2, четвертичных – 1. Изомер додекана $C_{12}H_{26}$;

ц) 3-изопропил-3-метилгексан, метилэтилпропилизопропилметан;

Содержит атомов углерода: первичных – 5, вторичных – 3, третичных – 1, четвертичных – 1. Изомер декана $C_{10}H_{22}$;

ч) 2,2,3,3,4,4-гексаметилпентан, диметилди-*трет*-бутилметан;
Содержит атомов углерода: первичных – 8, вторичных – нет, третичных – нет, четвертичных – 3. Изомер ундекана $C_{11}H_{24}$;

ш) 3-изопропил-2,3,6-триметилгептан, метилдиизопропилизоамилметан; Содержит атомов углерода: первичных – 7, вторичных – 2, третичных – 3, четвертичных – 1. Изомер тридекана $C_{13}H_{28}$;

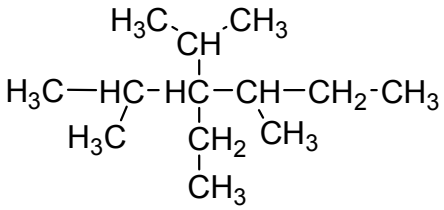
щ) 4-*трет*-бутил-2,3,4,6-тетраметилгептан, метилизобутил-*трет*-бутил-*втор*-изоамилметан. Содержит атомов углерода: первичных – 9, вторичных – 1, третичных – 3, четвертичных – 2. Изомер пентадекана $C_{15}H_{32}$;

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

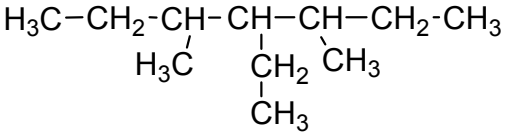
ю) 2,3,4-триметил-3-этилпентан, метилэтилизопропил-*трет*-бутилметан. Содержит атомов углерода: первичных – 7, вторичных – 1, третичных – 1, четвертичных – 2. Изомер ундекана $C_{11}H_{24}$;

Задача 1.2.

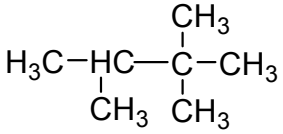
а) 3-изопропил-2,4-диметил-3-этилгексан



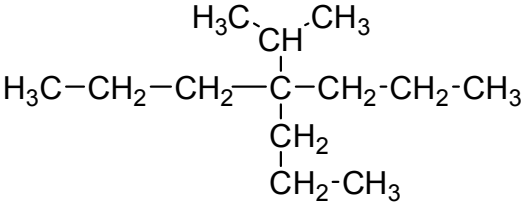
б) 3,5-диметил-4-этилгептан



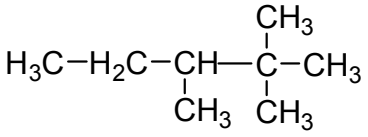
в) 2,2,3-триметилбутан



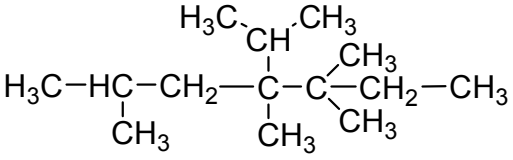
г) 4-изопропил-4-пропилгептан



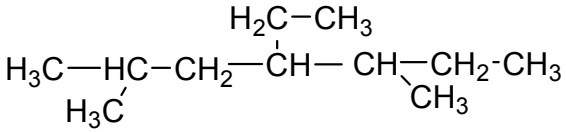
д) 2,2,3-триметилпентан



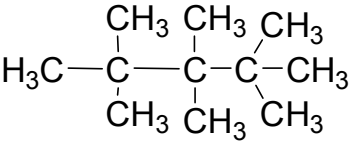
е) 4-изопропил-2,4,5,5-тетраметилгептан



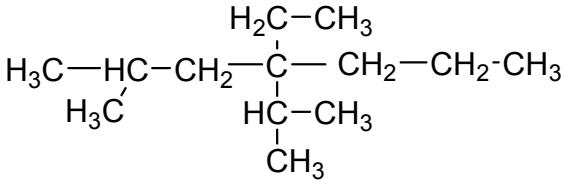
ж) 2,5-диметил-4-этилгептан



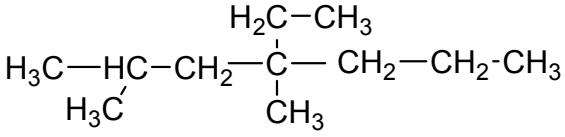
з) 2,2,3,3,4,4-гексаметилпентан



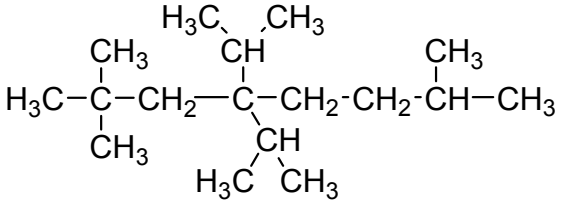
и) 4-изопропил-2-метил-4-этилгептан



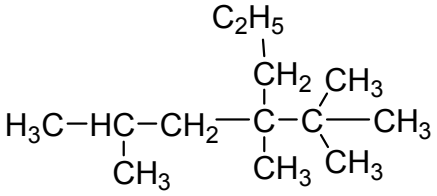
к) 2,4-диметил-4-этилгексан



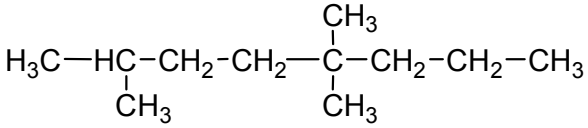
л) 4,4-диизопропил-2,2,7-триметилоктан



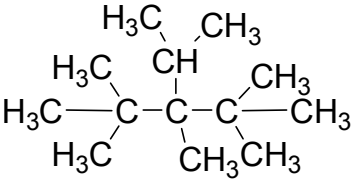
м) 4-*трет*-бутил-2,4-диметилгептан



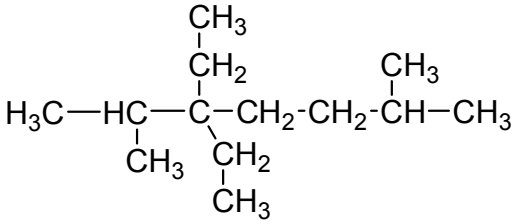
н) 2,5,5-триметилоктан



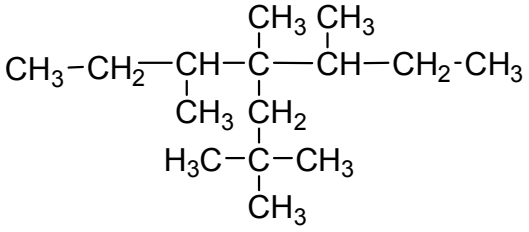
о) 3-изопропил-2,2,3,4,4-пентаметилпентан



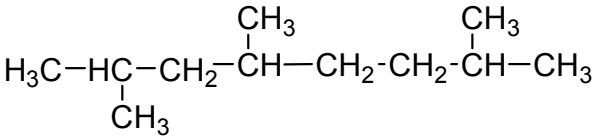
п) 2,7-диметил-4,4-диэтилоктан



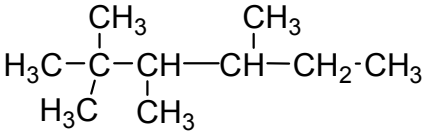
р) 4-*втор*-бутил-2,2,5,5-тетраметилгептан



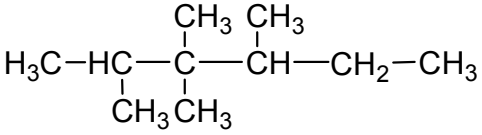
с) 2,4,7-триметилоктан



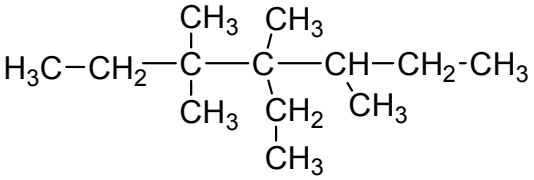
т) 2,2,3,4-тетраметилгексан



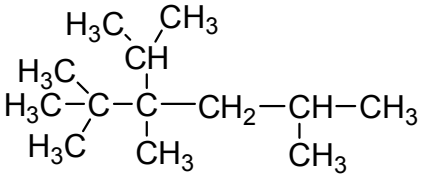
у) 2,3,3,4-тетраметилгексан



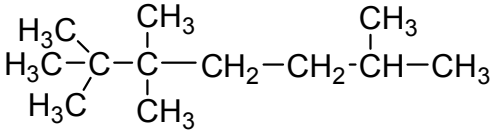
ф) 3,3,4,5-тетраметил-4-этилгексан



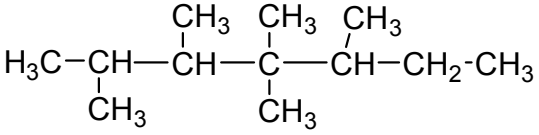
х) 3-изопропил-2,2,3,5-тетраметилгексан



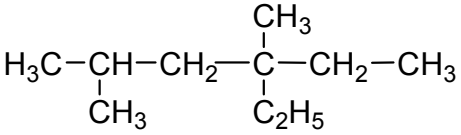
ц) 2,2,3,3,6-пентаметилгептан



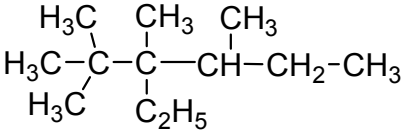
ч) 2,3,4,4,5-пентаметилгептан



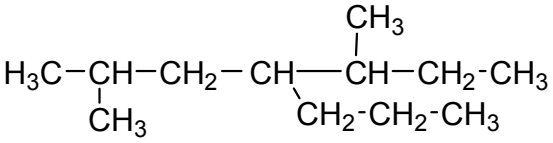
ш) 2,4-диметил-3-этилгексан



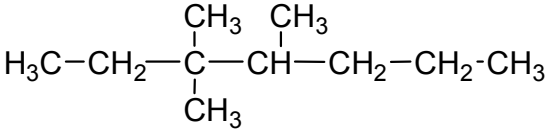
щ) 2,2,3,4-тетраметил-3-этилгексан



э) 2,5-диметил-4-пропилгептан

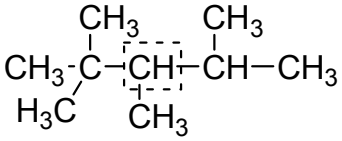


ю) 3,3,4-триметилгексан

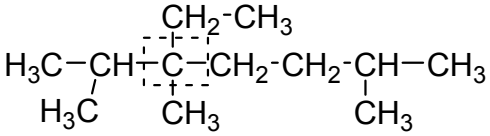


Задача 1.3.

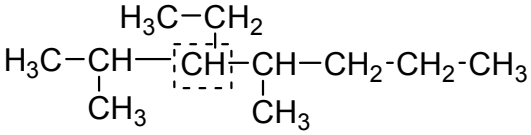
а) метилизопропил-*трет*-бутилметан



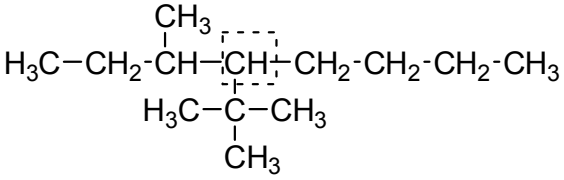
б) метилэтилизопропилизоамилметан



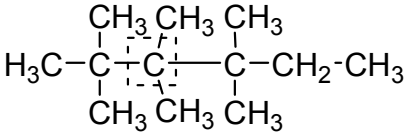
в) этилизопропил-*втор*-амилметан



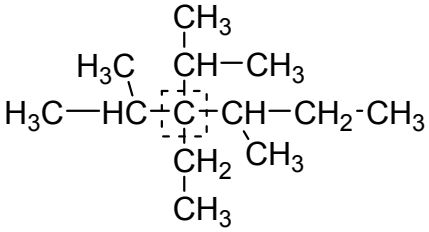
г) бутил-*втор*-бутил-*трет*-бутилметан



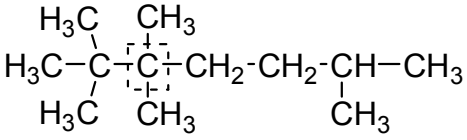
д) диметил-*трет*-бутил-*трет*-амилметан



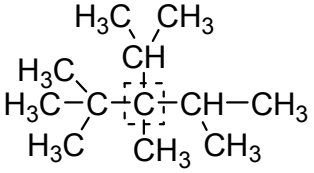
е) этилдиизопропил-*втор*-бутилметан



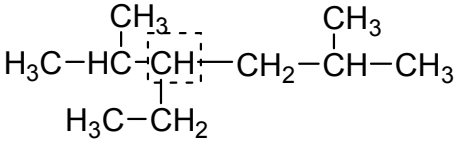
ж) диметил-*трет*-бутилизоамилметан



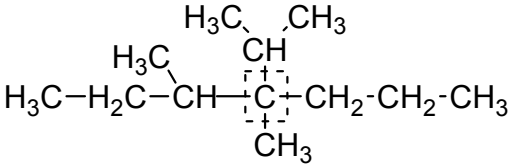
з) метилдиизопропил-*трет*-бутилметан



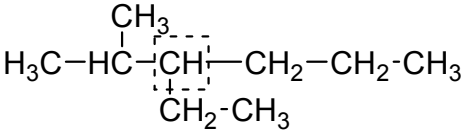
и) этилизопропилизобутилметан



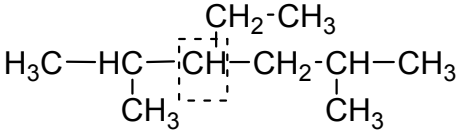
к) метилпропилизопропил-*втор*-бутилметан



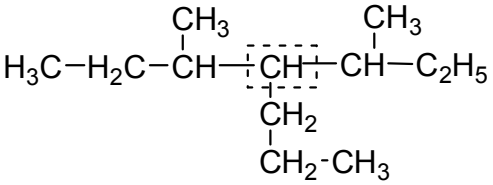
л) этилпропилизопропилметан



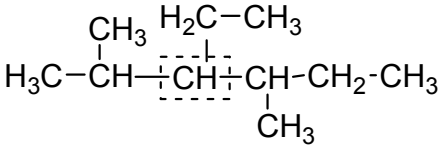
м) этилизопропилизобутилметан



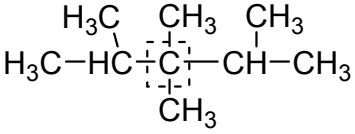
н) пропилди-*втор*-бутилметан



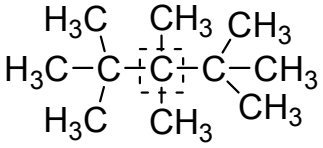
о) этилизопропил-*втор*-бутилметан



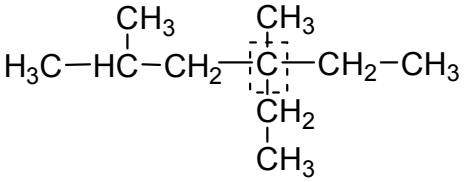
п) диметилдиизопропилметан



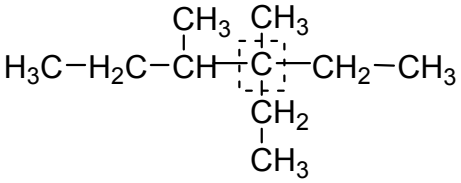
р) диметилди-*трет*-бутилметан



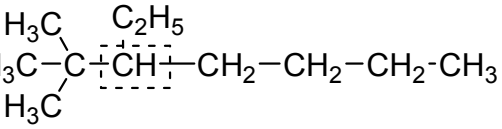
с) метилдиэтилизобутилметан



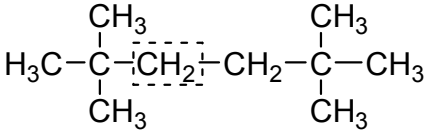
т) метилдиэтил-*втор*-бутилметан



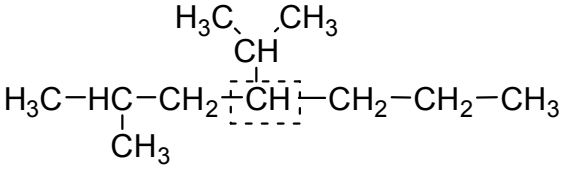
у) этилбутил-*трет*-бутилметан



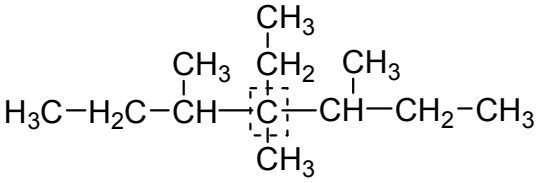
ф) *трет*-бутилнеопентилметан



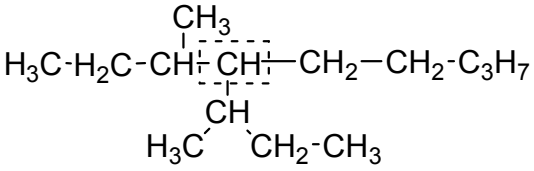
х) пропилизопропилизобутилметан



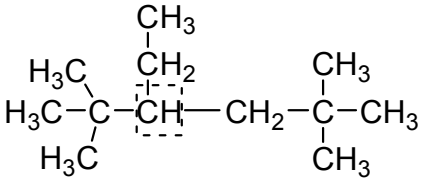
ц) этилди-*втор*-бутилметан



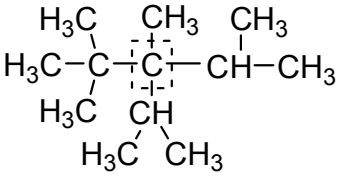
ч) ди-*втор*-бутиламилметан



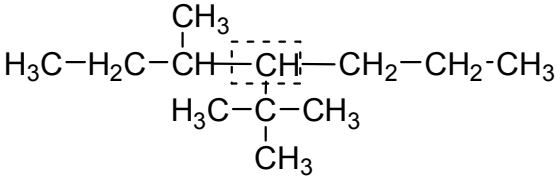
ш) этил-*трет*-бутилнеопентилметан



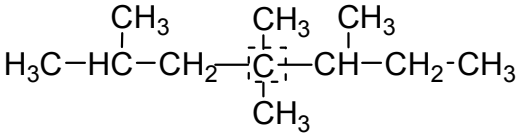
щ) метилдиизопропил-*трет*-бутилметан



э) пропил-*втор*-бутил-*трет*-бутилметан



ю) диметилизобутил-*втор*-бутил-
метан

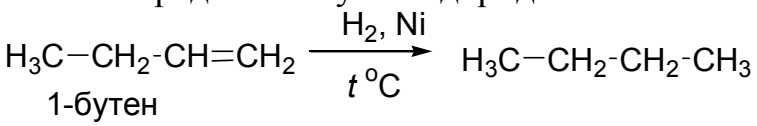


Задача 1.4.

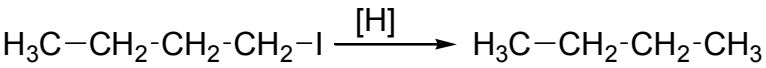
Пример решения – **а)** получение бутана.

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

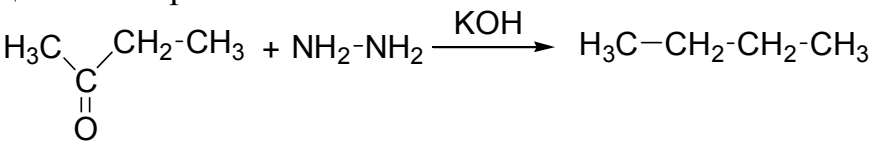
1) гидрирование непредельных углеводородов



2) восстановление алкилгалогенидов

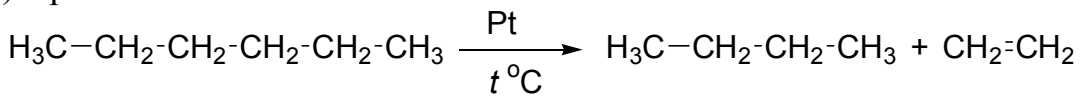


3) реакция Кижнера

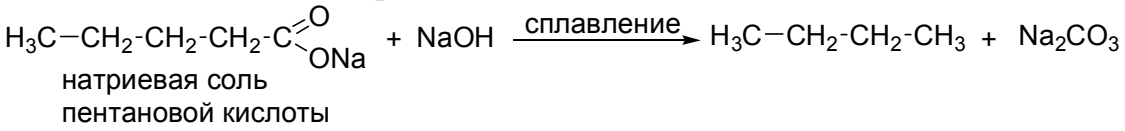


II. Получение алканов из соединений с бóльшим числом атомов углерода:

1) крекинг

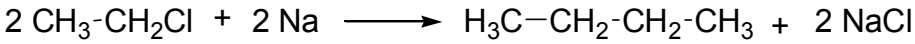


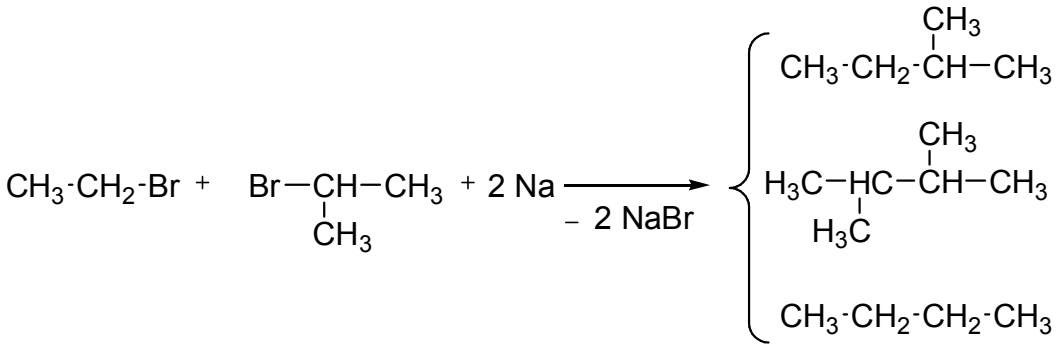
2) сплавление солей карбоновых кислот со щелочами



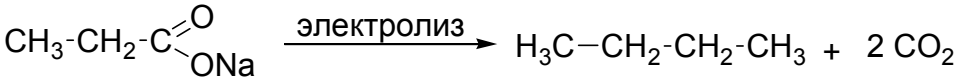
III. Получение алканов из соединений с мéньшим числом атомов углерода:

1) реакция Вюрца–Шорыгина. При взаимодействии разных алкилгалогенидов образуется смесь алканов:





2) электролиз солей карбоновых кислот



натриевая соль
уксусной кислоты

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

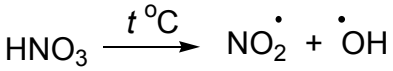
Химические свойства

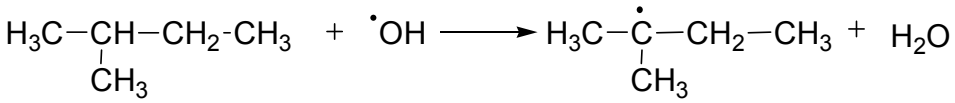
Задача 1.5.

а)

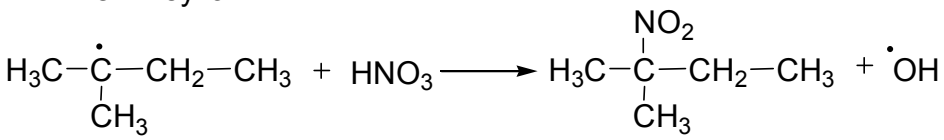
1) Нитрование по Коновалову проводят разбавленной (10–20%) азотной кислотой при нагревании, механизм реакции – радикальное замещение (S_R). Преимущественно процесс проходит через стадию образования наиболее устойчивого радикала (третичный > вторичный > первичный).

Механизм S_R: (нитрование)





2-метилбутан



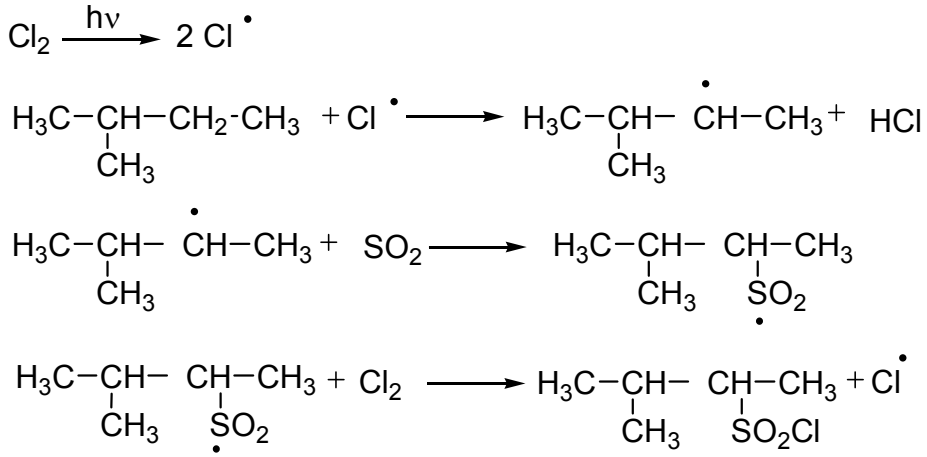
2-метил-2-нитробутан

2) Реакция сульфохлорирования также является реакцией радикального замещения.

Замещение атомов водорода на сульфохлоридную группу происходит избирательно: атомы водорода, связанные с вторичными углеродными атомами замещаются легче, чем связанные с первичными. Водородные атомы у третичного углеродного атома на

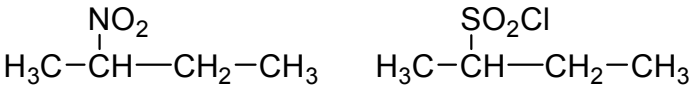
сульфохлоридную группу не замещаются, видимо, из-за пространственных затруднений.

Механизм S_R: (сульфохлорирование)

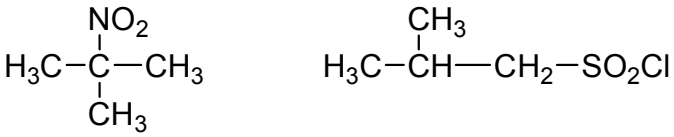


Если вторичных или третичных атомов углерода несколько, то приведен один из возможных изомеров–продуктов реакций:

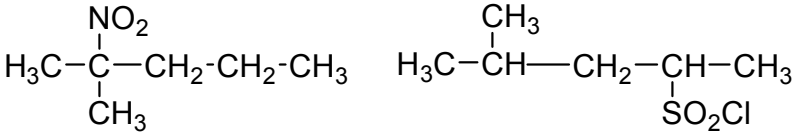
б)



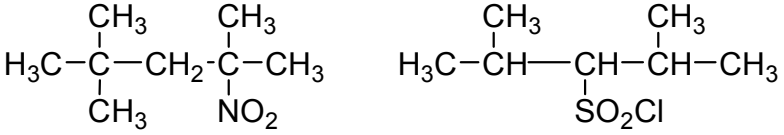
в)



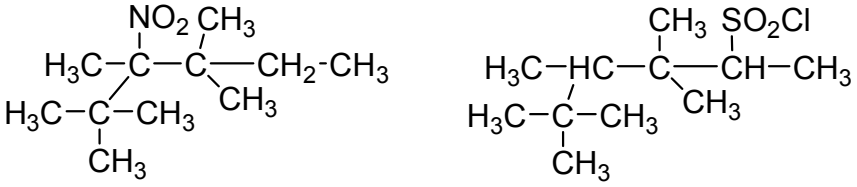
г)



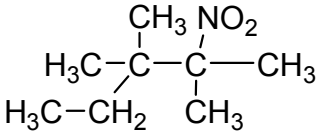
д)

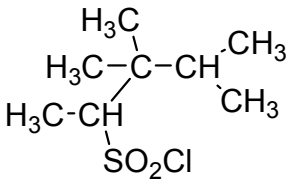


е)

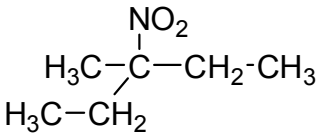


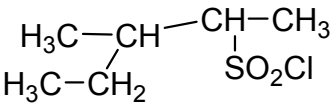
ж)



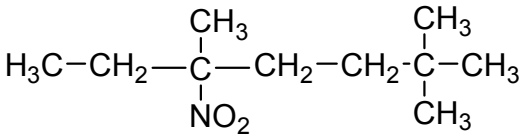


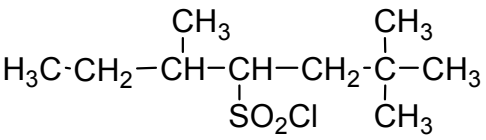
з)



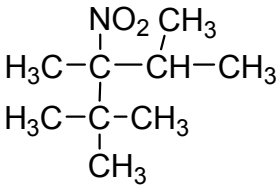


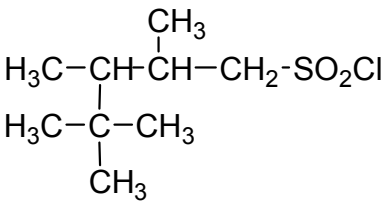
и)



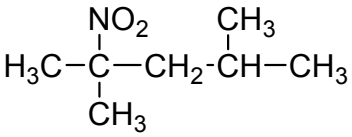


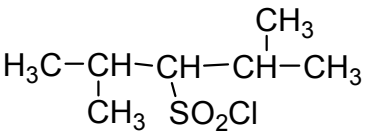
к)



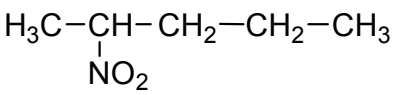


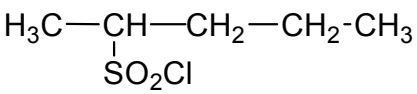
л)



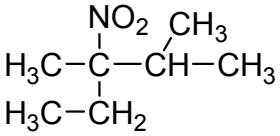


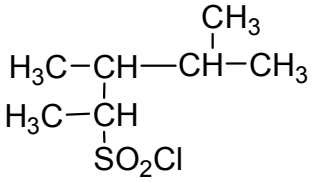
м)



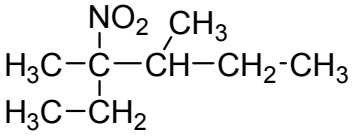


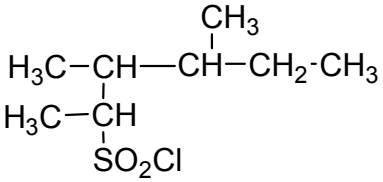
н)



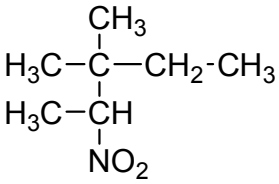


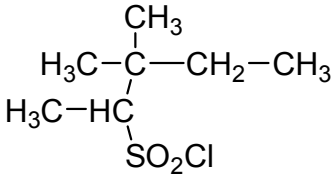
о)



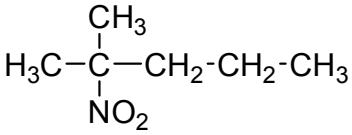


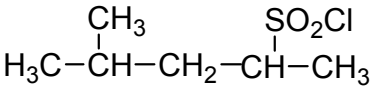
п)



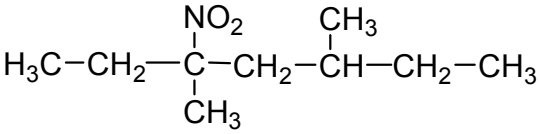


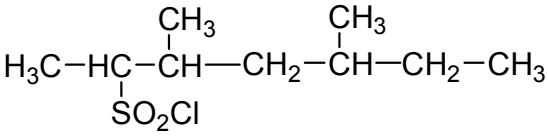
р)



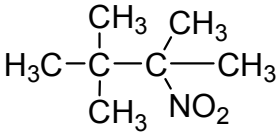


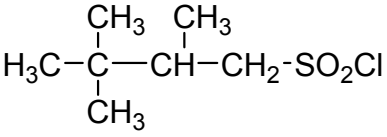
с)



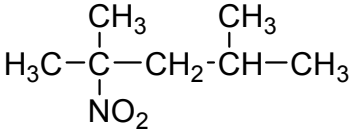


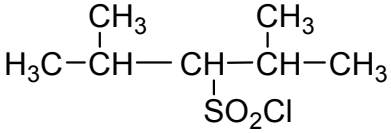
т)



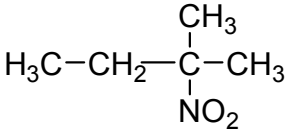


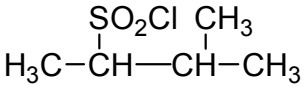
у)



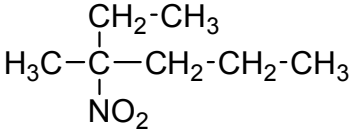


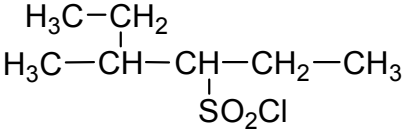
ф)



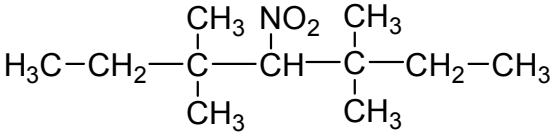


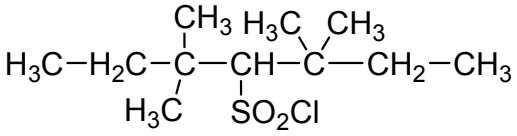
х)



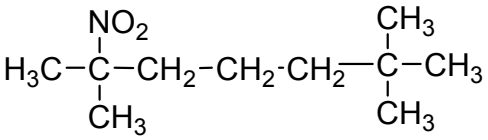


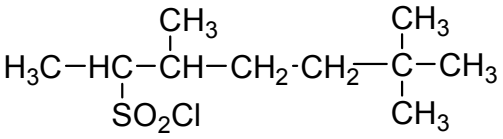
ц)



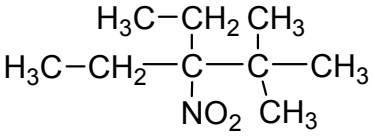


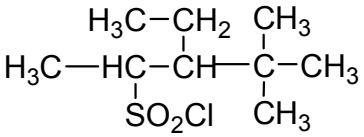
ч)



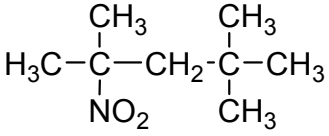


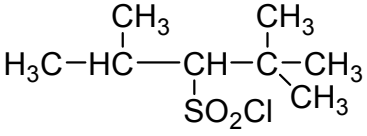
ш)



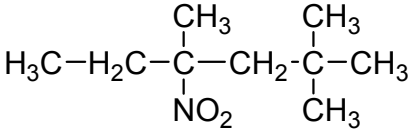


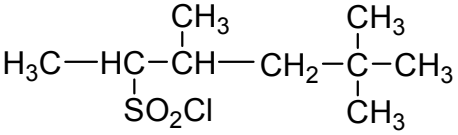
щ)



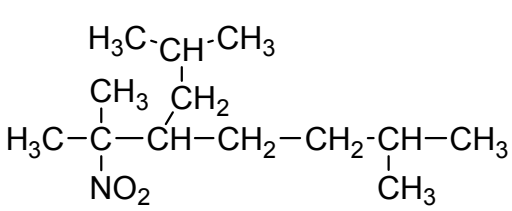


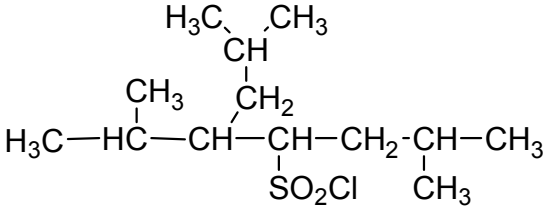
э)





ю)





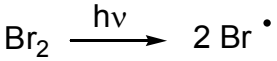
Задача 1.6.

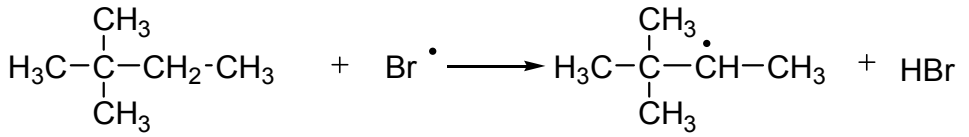
а)

Механизм реакции бромирования – цепное радикальное замещение (S_R).

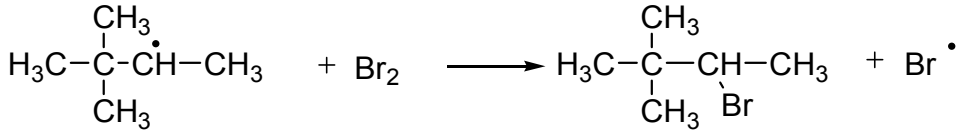
Быстрее замещение водорода на бром идет у третичного атома углерода, затем – у вторичного, в последнюю очередь – у первичного. Это объясняется тем, что стабильность третичного радикала выше, чем стабильность вторичного и тем более – первичного.

Механизм S_R:



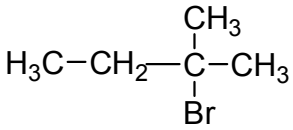


2,2-диметилбутан

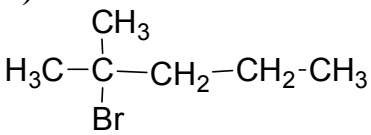


2-бром-3,3-диметилбутан

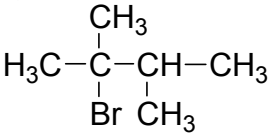
б)



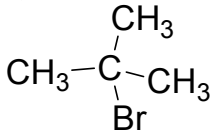
в)



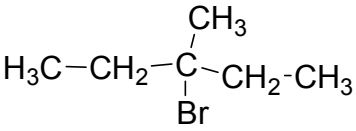
г)



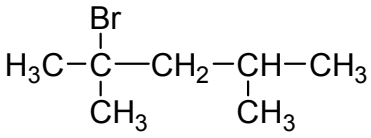
д)



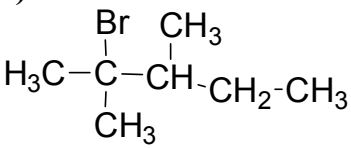
е)



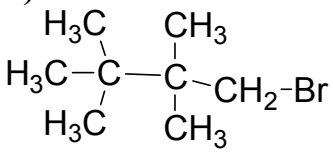
ж)



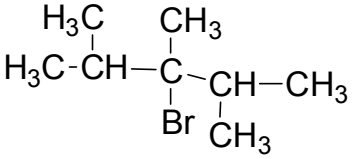
з)



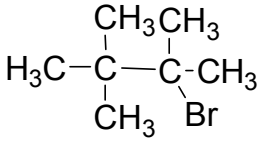
и)



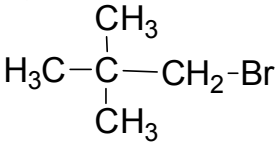
к)



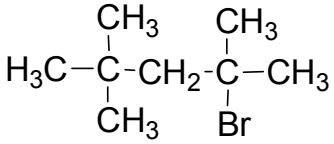
л)



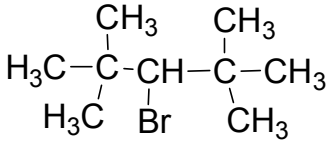
м)



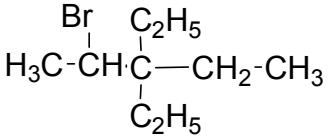
н)



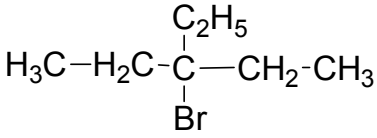
о)



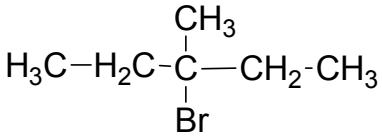
п)



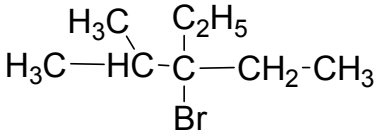
р)



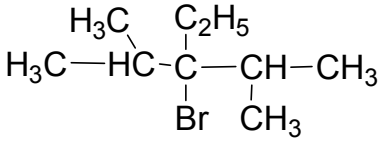
с)



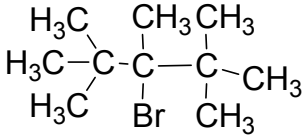
т)



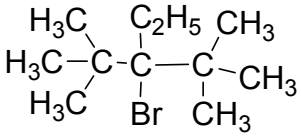
у)



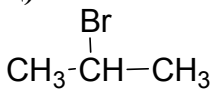
ф)



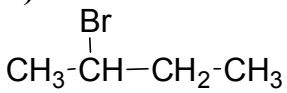
х)



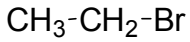
ц)



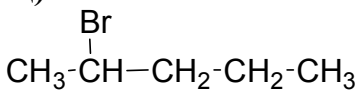
ч)



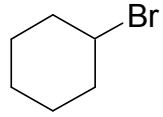
ш)



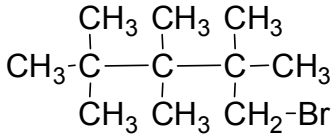
щ)



э)



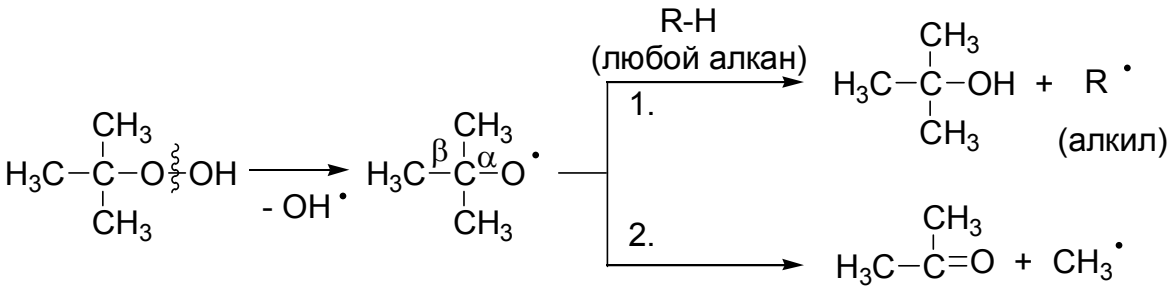
ю)



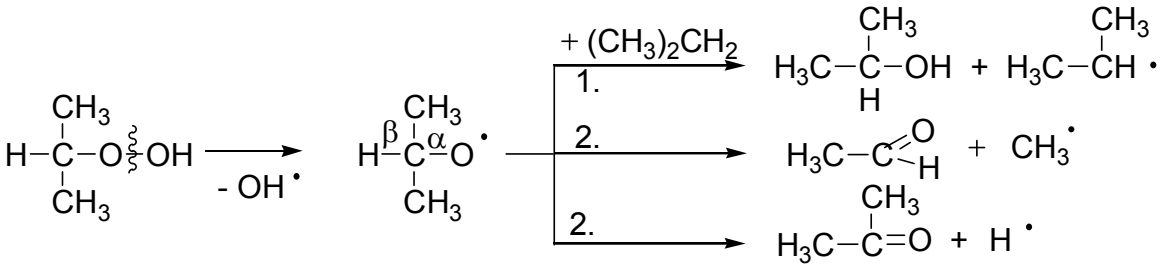
Задача 1.7.

Первая стадия распада гидроперекиси – диссоциация по связи О–О. Возникающие свободные кислородные радикалы либо отрывают водородные атомы от присутствующих в системе водородсодержащих частиц и дают спирты (направление 1), либо распадаются по β-связи и дают альдегиды или кетоны (направление 2).Также возможен процесс диспропорционирования (направление 3).

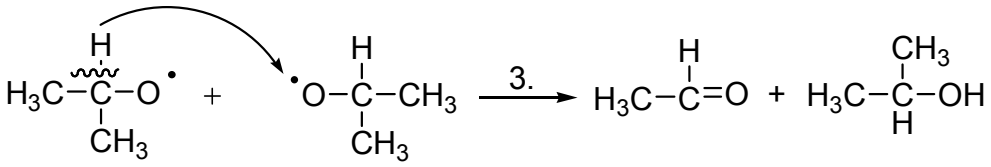
Третичные гидроперекиси образуют спирты или кетоны по схеме:



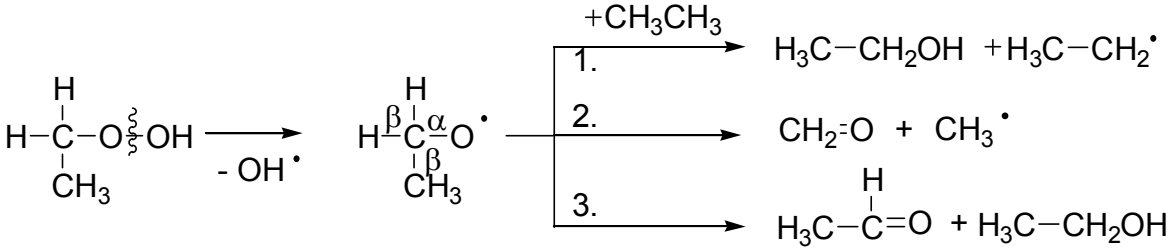
Гидроперекиси вторичных алкилов при низких температурах дают кетоны и спирты; при высоких – спирты и альдегиды:



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



Гидроперекиси первичных алкилов разлагаются подобным образом:



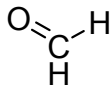
а)

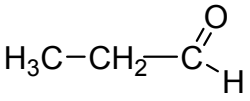
1. $H_3C-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ и алкильный радикал

2. $H_3C-\underset{\underset{O}{||}}{C}-CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ и $CH_3^{\cdot}$ или $H_3C-\underset{\underset{O}{||}}{C}-CH_3$ и $H_3C-H_2C-CH_2^{\cdot}$

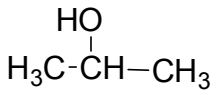
б)

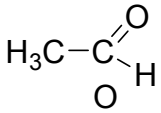
1. $H_3C-CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ и алкильный радикал

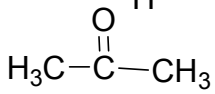
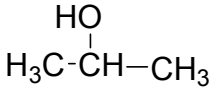
2.  и $CH_3^{\bullet}$

3.  и $H_3C-CH_2\cdot CH_2\cdot OH$

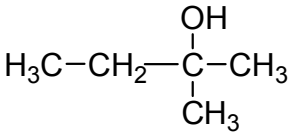
в)

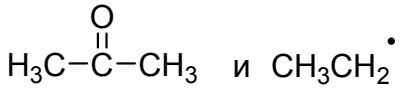
1.  и алкильный радикал

2.  и $CH_3^{\bullet}$

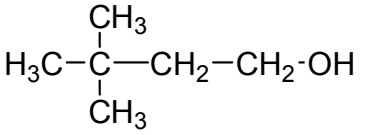
3.  и 

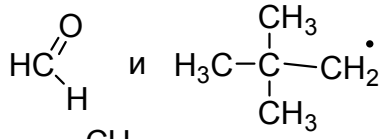
г)

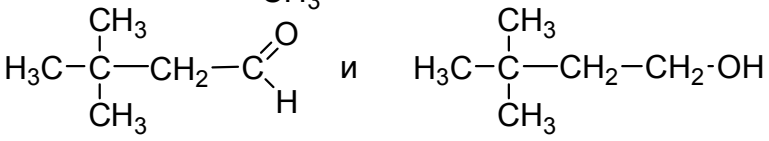
1.  и алкильный радикал

2. 

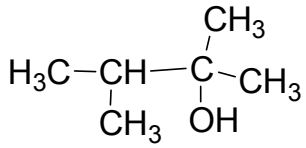
д)

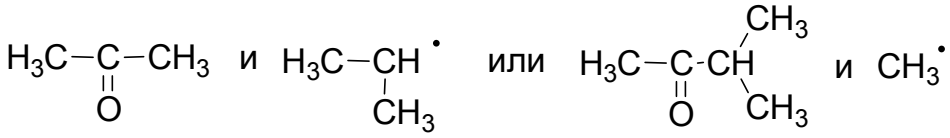
1.  и алкильный радикал

2. 

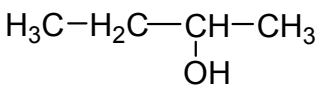
3. 

е)

1.  и алкильный радикал

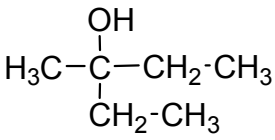
2. 

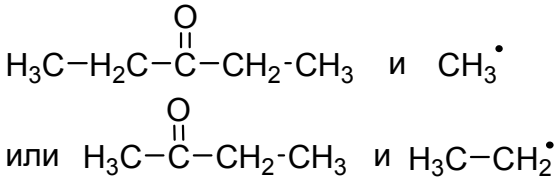
ж)

1.  и алкильный радикал

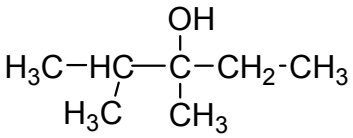
2. 

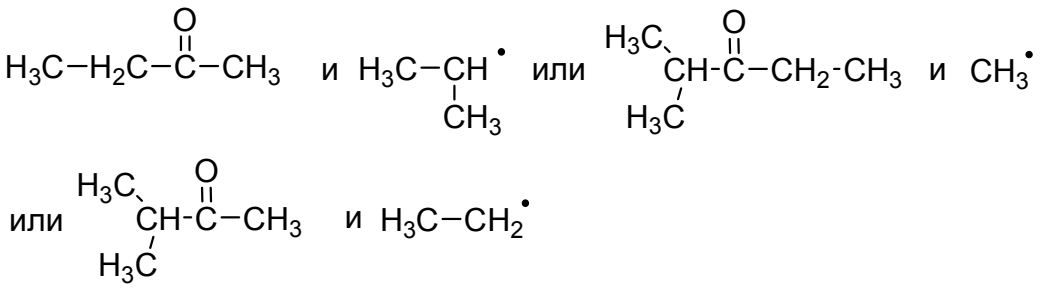
з)

1.  и алкильный радикал

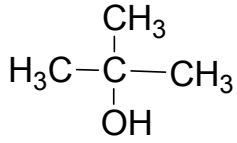
2. 

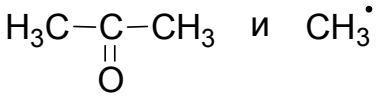
и)

1.  и алкильный радикал

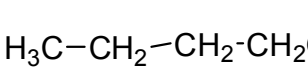
2. 

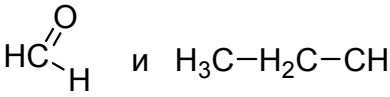
к)

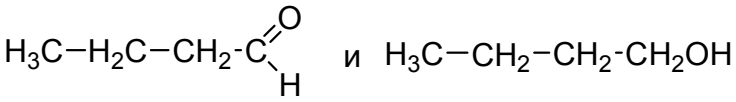
1.  и алкильный радикал

2. 

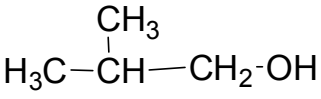
л)

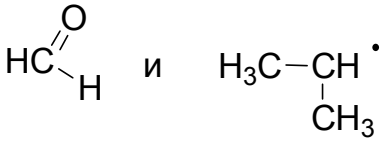
1.  и алкильный радикал

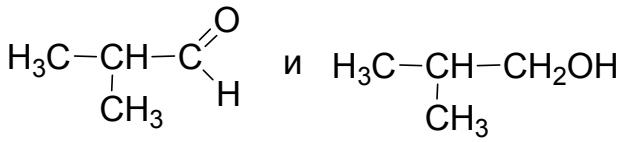
2. 

3. 

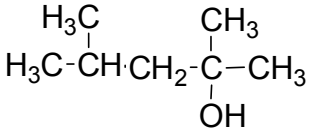
м)

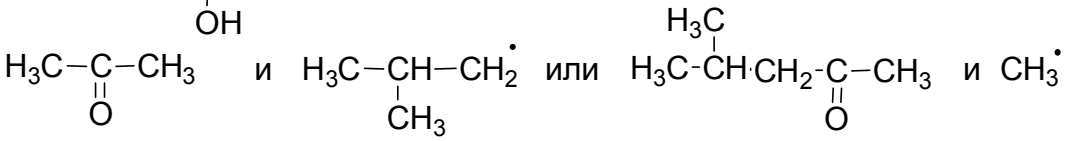
1.  и алкильный радикал

2. 

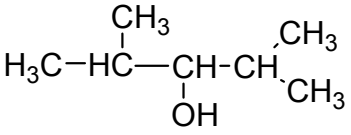
3. 

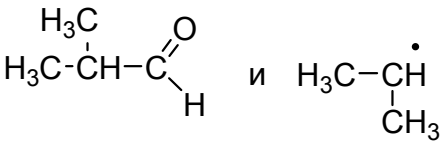
н)

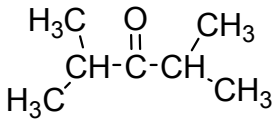
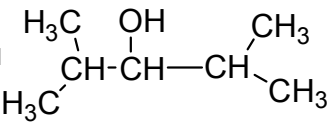
1.  и алкильный радикал

2. 

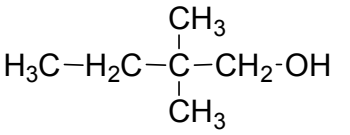
о)

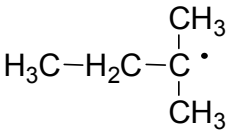
1.  и алкильный радикал

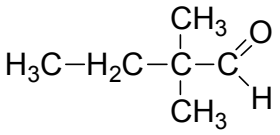
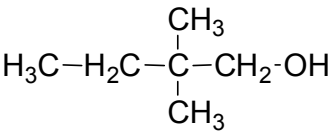
2. 

3.  и 

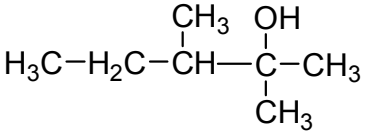
п)

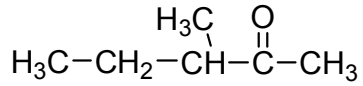
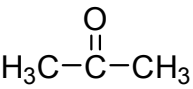
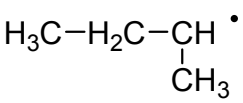
1.  и алкильный радикал

2.  и 

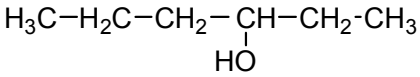
3.  и 

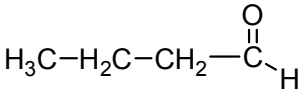
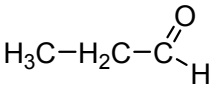
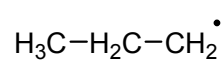
р)

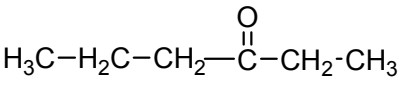
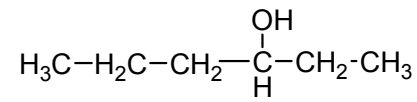
1.  и алкильный радикал

2.  и или  и 

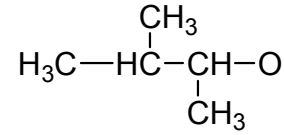
с)

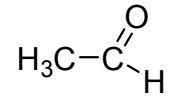
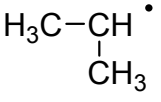
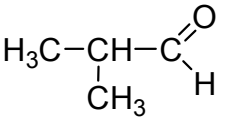
1.  и алкильный радикал

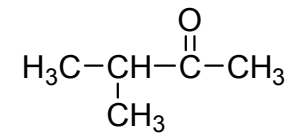
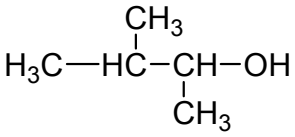
2.  и  или  и 

3.  и 

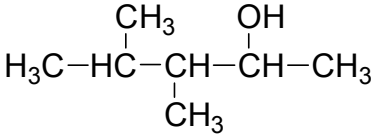
т)

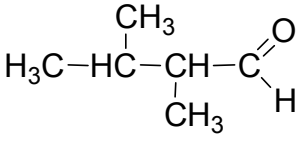
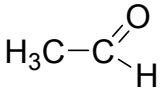
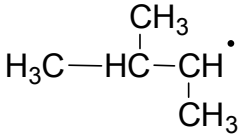
1.  и алкильный радикал

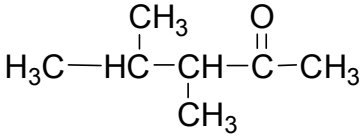
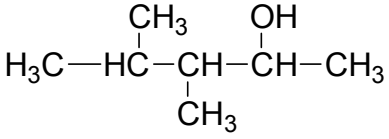
2.  и  или  и 

3.  и 

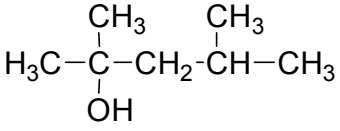
у)

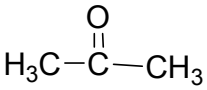
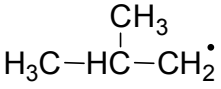
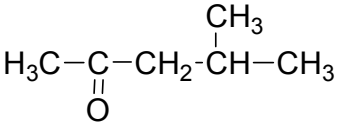
1.  и алкильный радикал

2.  и или  и 

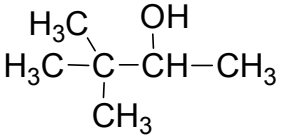
3.  и 

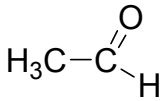
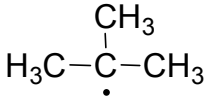
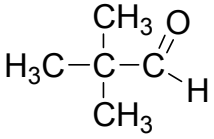
ф)

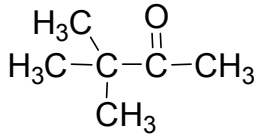
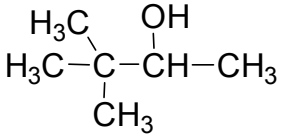
1.  и алкильный радикал

2.  и  или  и 

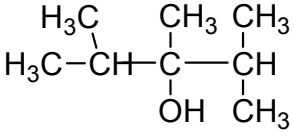
х)

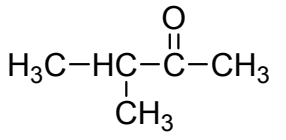
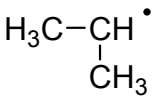
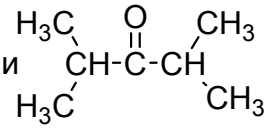
1.  и алкильный радикал

2.  и  или  и

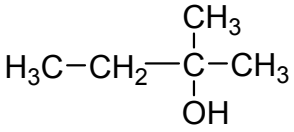
3.  и 

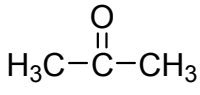
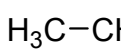
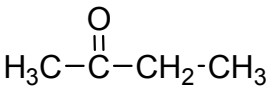
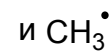
ц)

1.  и алкильный радикал

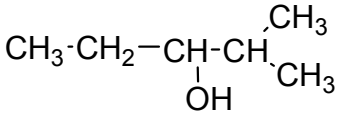
2.  и  или  и 

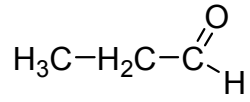
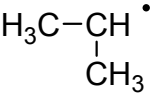
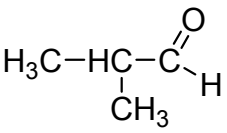
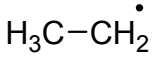
ч)

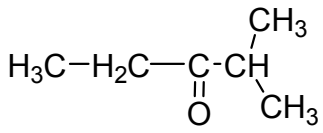
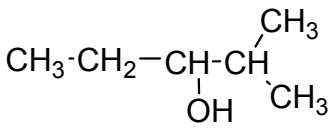
1.  и алкильный радикал

2.  и  или  и 

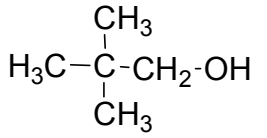
ш)

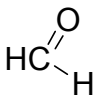
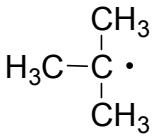
1.  и алкильный радикал

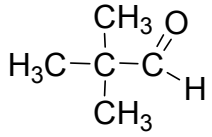
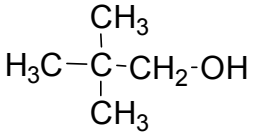
2.  и  или  и 

3.  и 

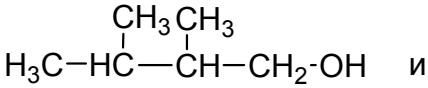
щ)

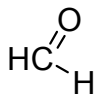
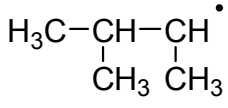
1.  и алкильный радикал

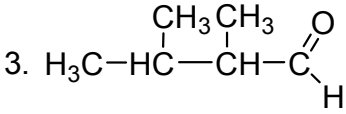
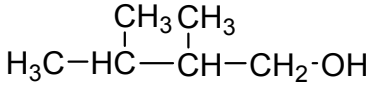
2.  и 

3.  и 

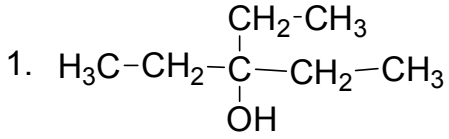
э)

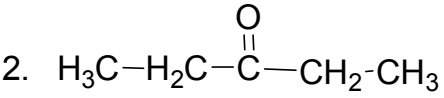
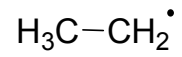
1.  и алкильный радикал

2.  и 

3.  и 

ю)

1.  и алкильный радикал

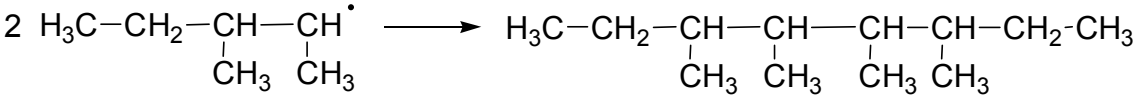
2.  и 

Задача 1.8.

Свободные радикалы способны к следующим основным химическим превращениям:

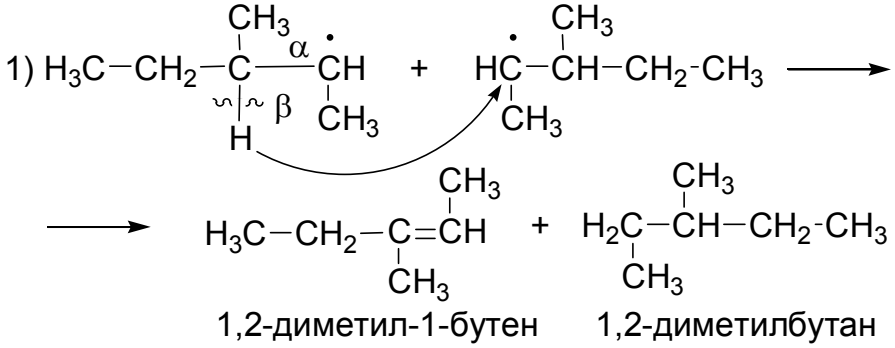
1) рекомбинация

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

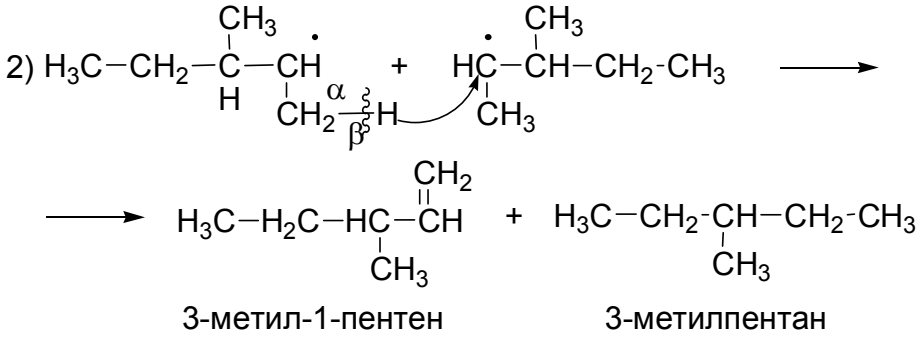


2) диспропорционирование

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

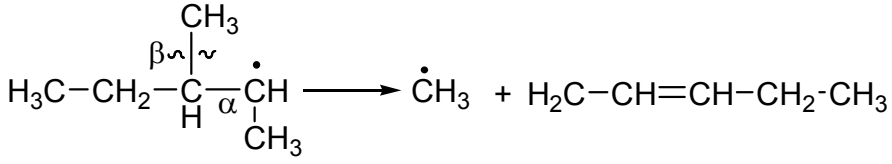


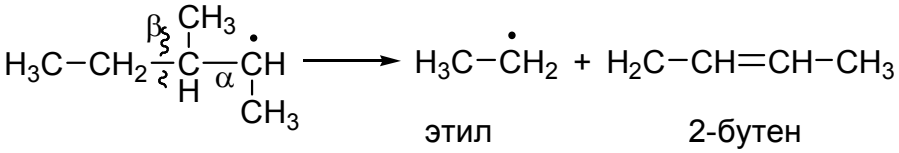
1,2-диметил-1-бутен 1,2-диметилбутан



3) распад

При распаде радикала по β-связи образуется другой радикал и алкен. Возникновение π-связи в алкене происходит при взаимодействии неспаренного электрона и одного из электронов σ-связи:





а)
1) декан
2) 1-пентен и пентан
3) пропил и этилен

б)
1) 4,5-диметилоктан
2) 2-пентен и пентан; 1-пентен и пентан
3) этил и пропилен

в)
1) 2,5-диметилгексан
2) 2-метилпропен и 2-метил-пропан
3) метил и пропилен

г)
1) гексан
2) пропилен и пропан
3) метил и этилен

е)
1) 3,8-диметилдекан
2) 3-метил-1-пентен и 3-метил-пентан
3) *втор*-бутил и этилен

ж)
1) 2,2,7,7-тетраметилоктан
2) 3,3-диметил-1-бутен и 3,3-диметилбутан
3) *трет*-бутил и этилен

з)
1) 3,3,4,4-тетраметилгексан
2) 2-метил-1-бутен и 2-метил-бутан; 2-метил-2-бутен и 2-метилбутан
3) метил и 2-метил-пропен

и)
1) 2,4,5,7-тетраметилоктан
2) 4-метил-2-пентен и 2-метил-пентан; 4-метил-1-пентен и 2-метилпентан
3) изопропил и пропилен

к)
1) 3,6-диметилоктан
2) 2-метил-1-бутен и 2-метил-бутан
3) метил и 1-бутен; радикал этил и пропилен

л)
1) 2,2,5,5-тетраметилгексан
2) диспропорционирования нет
3) метил и 2-метил-пропен

м)
1) 2,3,4,5-тетраметилгексан
2) 3-метил-1-бутен и 2-метил-бутан; 2-метил-2-бутен и 2-метилбутан
3) метил и 2-бутен

н)
1) 3,4-диэтилгексан
2) 2-пентен и пентан
3) метил и 1-бутен

о)
1) 2,3,5,6-тетраметилоктан
2) 2,3-диметил-1-бутен и 2,3-ди-метилбутан
3) изопропил и пропилен

п)
1) 3,3,4,4-тетраэтилгексан
2) 3-этил-2-пентен и 3-этилпентан
3) метил и 2-этил-1-бутен

р)
1) 3,4-диметилгексан
2) 2-бутен и бутан; 1-бутен и бутан
3) метил и пропилен

с)
1) 2,3,3,4,4,5-гексаметилгексан
2) 2,3-диметил-2-бутен 2,3-ди-метилбутан; 2,3-диметил-1-бутен 2,3-диметилбутан
3) метил и 2-метил-2-бутен

т)
1) 3,3,5,5-тетраметилоктан
2) диспропорционирования нет
3) этил и 2-метилпропен; метил и 2-метил-1-бутен

у)
1) 2,2,3,3-тетраметилбутан
2) 2-метилпропен и 2-метил-пропан
3) распада нет

ф)
1) 2,3-диметилбутан
2) пропилен и пропан
3) распада нет

х)
1) 2,7-диметилоктан
2) 3-метил-1-бутен и 2-метилбутан
3) изопропил и этилен

ц)
1) 3,6-диметилоктан
2) 2-метил-1-бутен и 2-метилбутан
3) этил и пропилен; метил и 1-бутен

ч)
1) 3,3,8,8-тетраметилдекан
2) 3,3-диметил-1-пентен и 3,3-диметилпентан
3) *трет*-амил и этилен

ш)
1) 3,4-диизопропил-2,5-диметилгексан
2) 2,4-диметил-2-пентен и 2,4-диметилпентан
3) метил и 4-метил-2-пентен

щ)
1) 2,2,3,4,5,5-гексаметилгексан
2) 3,3-диметил-1-бутен и 2,2-диметилбутан
3) метил и 2-метил-2-бутен

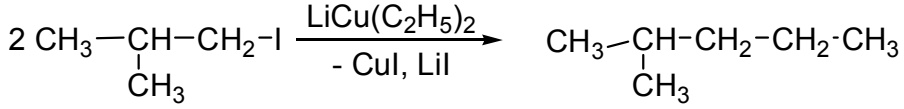
э)
1) 2,9-диметилдекан
2) 4-метил-1-пентен и 2-метилпентан
3) изобутил и этилен

ю)
1) 2,4,7,9-тетраметилдекан
2) 2,4-диметил-1-пентен и 2,4-диметилпентан
3) изобутил и пропилен; метил и 4-метил-1-бутен

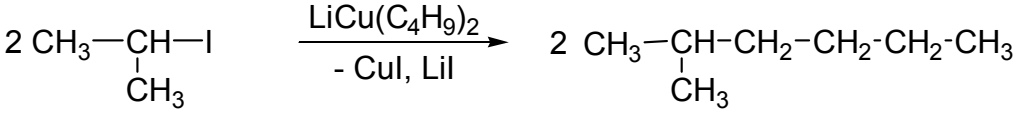
Задачи на установление строения и химические превращения алканов

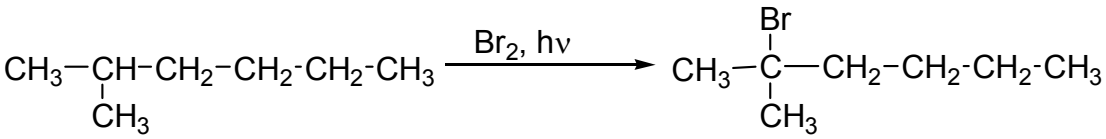
Задача 1.9.

а)

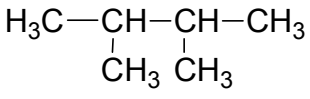


б)

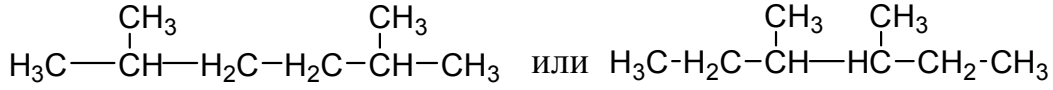




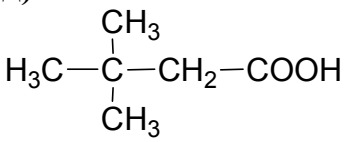
в) C_6H_{14}



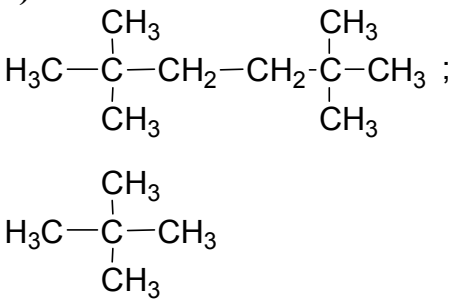
г) C_8H_{18}



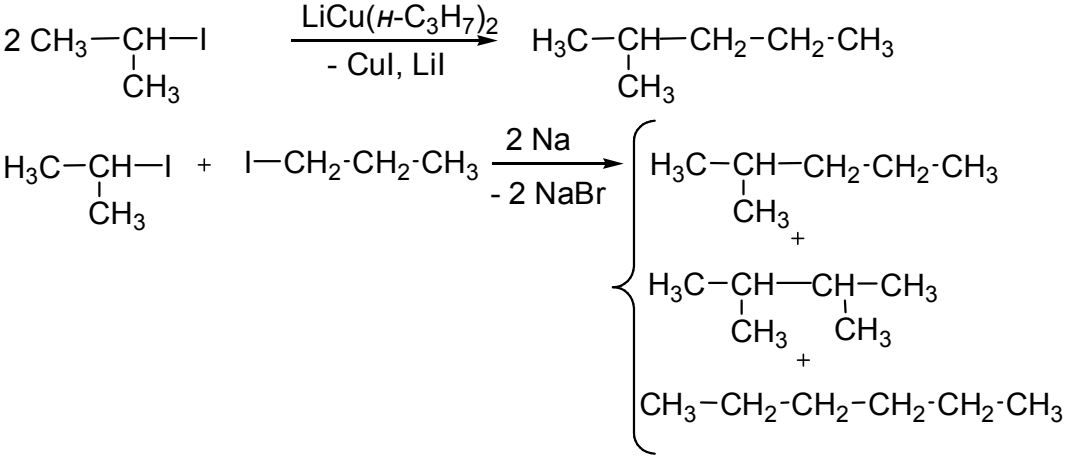
д)



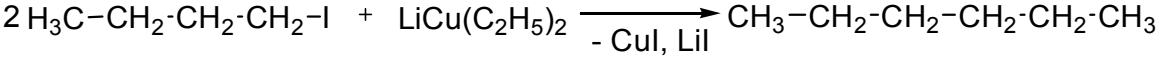
е)



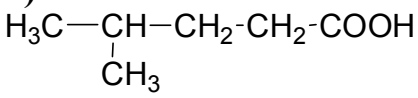
ж)



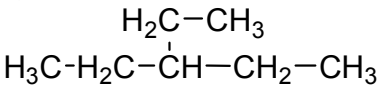
з)



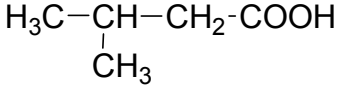
и)



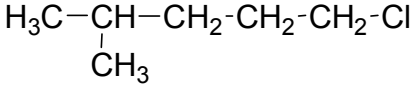
к)



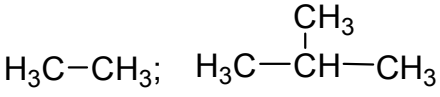
л)



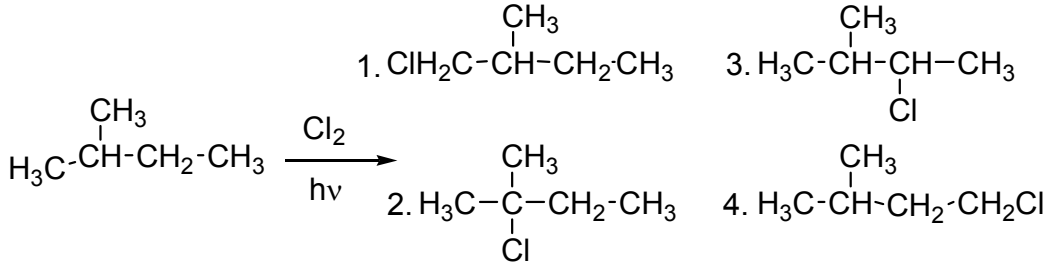
м)



н)

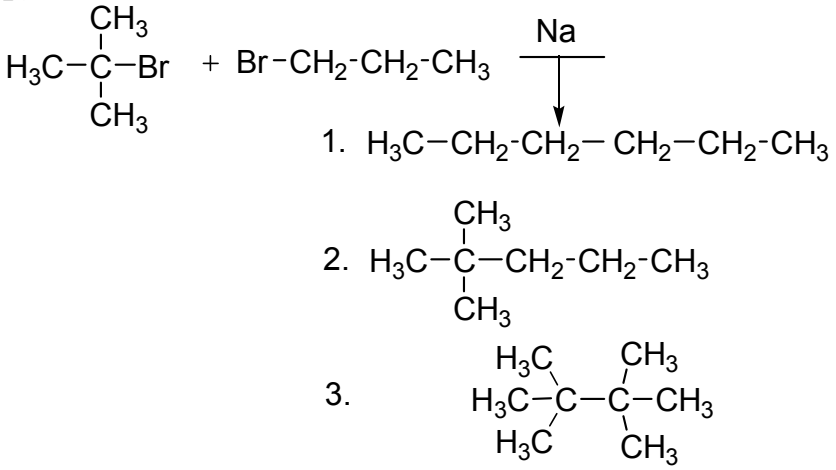


о)



п) 2-метилгептан (в), гептан (б), 2-метилгексан (д), 3,3-диметилпентан (а), пентан (г).

р)

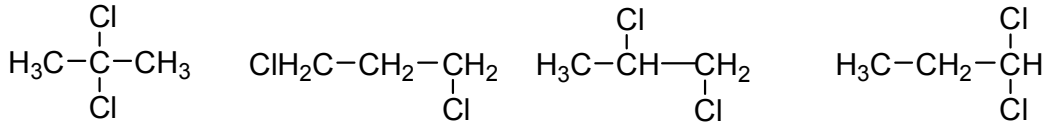


с)

а) реакция с NaOH (образование соли), сплавление со щелочью;
б) реакция с металлическим натрием (Вюрца–Шорыгина);
в) гидрирование;
г) реакция с HI.

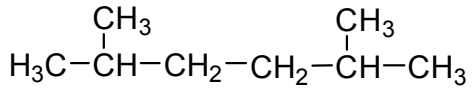
т) 2-метилпропан, 2,5-диметилгексан, 2,2,3,3-тетраметилбутан

у)

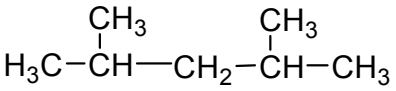


А Б В Г

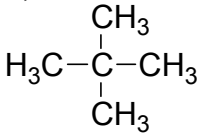
ф) C_8H_{18}, 2,5-диметилгексан



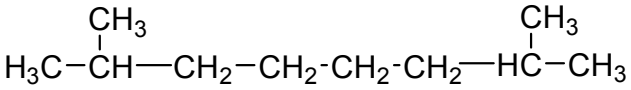
х) C_7H_{16}, 2,4-диметилпентан



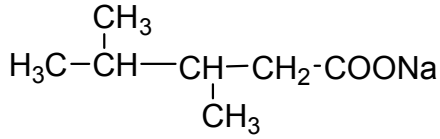
ц)



ч)

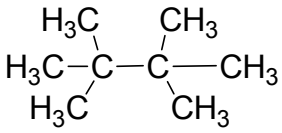


ш)

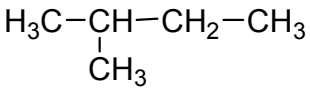


щ) 2-метилпентан + 2,3-диметил-бутан + гексан

э) C_8H_{18}



ю) C_6H_{14}



Задачи повышенной сложности

Задача 1.10.

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

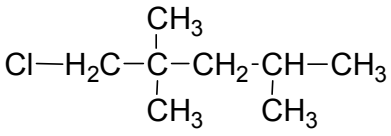
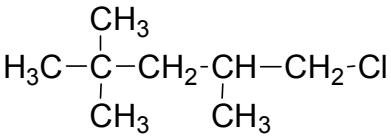
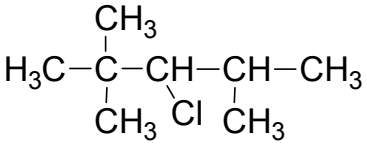
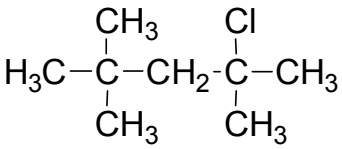
$C_{перв.}$–Н (30+15) : (6+3) = 5

$C_{втор.}$–Н 33 : 2= 16,5

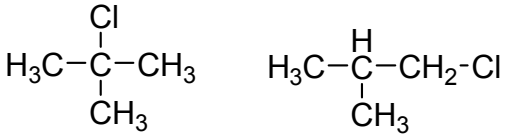
$C_{трет.}$–Н 22 : 1= 22

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

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

Образующиеся изомеры	Содержание, %
	$\frac{9 \cdot 1}{(15 \cdot 1) + (2 \cdot 3,3) + (1 \cdot 4,4)} \cdot 100 = 34,6\%$
	$\frac{6 \cdot 1}{26} \cdot 100 = 23\%$
	$\frac{2 \cdot 3,3}{26} \cdot 100 = 25,4\%$
	$\frac{1 \cdot 4,4}{26} \cdot 100 = 16,9\%$

в) Продукты хлорирования

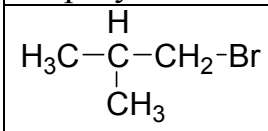
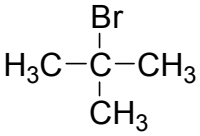


1 моль (33,34 %) 2 моля (66,66 %)

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

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

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

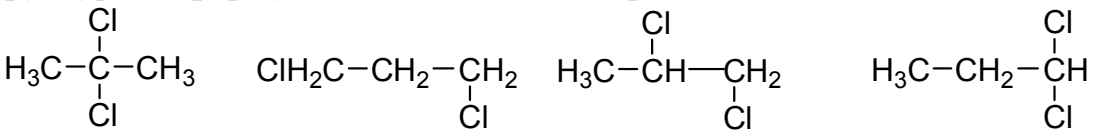
Образующиеся изомеры	Содержание, %
	$\frac{9 \cdot 1}{(9 \cdot 1) + (1 \cdot 1600)} \cdot 100 = 0{,}6\%$
	$\frac{1600 \cdot 1}{1609} \cdot 100 = 99{,}4\%$

е) Общая формула дихлоралкана – $C_xH_{2x}Cl_2$. Число атомов углерода в формуле (х):

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

молекулярная формула соединения – $C_3H_6Cl_2$.

Структурные формулы возможных изомеров –



2. ЭТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Способы получения

Задача 2.1.

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

а) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2OH$ **б)** $(CH_3)_2CHCH_2CH(OH)CH_3$

в) $(CH_3)_2CHCH(OH)CH_2CH_3$ **г)** $CH_3CH_2CH(CH_3)CH(OH)CH_2CH_3$

д) $(CH_3)_2CHCH(OH)CH_3$ **е)** $(CH_3)_2C(OH)CH_2CH_3$

ж) $(CH_3CH_2CH_2)_3COH$ **з)** $HOCH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$

и) $(CH_3)_2C(OH)CH_2CH_2CH_2CH_3$ **к)** $CH_3CH_2CH(OH)C–(CH_3)_3$

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

л) триметилэтилен **ф)** 1,2-диметил-1-этилэтилен

м) *симм*-метилизопропилэтилен **х)** 1-метил-1,2-диэтилэтилен

н) *несимм*-диметилэтилен **ц)** 1-метил-2-*трет*-бутилэтилен

о) циклогексен **ч)** 2,3-диметилэтилциклогексен

п) 1-этилциклогексен **ш)** 3-метил-2-гексен

р) изобутилен щ) 3-изопропилциклогексен

с) 2,3-диметил-1-пентен **э)** 2,4,4-триметил-2-гексен

т) 2,4,5-триметил-2-гексен **ю)** 2-метил-2-пентен

у) изопропилэтилен

Задача 2.2.

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

а) 2-бромпентан **б)** 2-хлор-3-метилгексан

в) 2-иодбутан **г)** 2-бромпентан

д) 2,3-диметил-2-бромбутан **е)** 2-иодгептан

ж) 2-хлор-2-метилбутан **з)** 2-хлор-3-изопропилгептан

и) 2,4-диметил-3-брompентан **к)** 2-метил-3-бромгексан

2) Получите следующие олефины из соответствующих моногалогенпроизводных. Укажите условия протекания реакций.

л) 2-гексен

м) 3-метил-2-гептен

н) 3,4-диметил-2-гексен

о) 3-метил-2-пентен

п) 2,5-диметил-3-гептен

р) 2,2,4-триметил-3-гексен

с) *симм*-диметил-этилен

т) 2-метил-4-изопропил-3-гептен

у) 2-метил-2-бутен

ф) 2,3-диметил-2-гексен

х) *симм*-дициклопропилэтилен

ц) 2-метилциклопентен

ч) *симм*-дициклогексилэтилен

ш) 2-метил-5-изопропил-3-гептен

щ) *несимм*-метилэтилэтилен

э) 2,3-диметил-2-бутен

ю) 2-метил-2-пентен

Химические свойства

Задача 2.3.

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

а) пропилен

в) метилвинилметан

д) бутилен

ж) аллилметан

и) диметилвинилметан

л) диэтилвинилметан

н) этилаллилметан

п) винилизопропилметан

с) изопропилаллилметан

у) изобутилен

х) диметилаллилметан

ч) метилэтилаллилметан

щ) этилизопропилвинилметан

ю) метилбутилвинилметан

б) этилвинилметан

г) винил-*трет*-бутилметан

е) циклогексен

з) винилпропилметан

к) метилэтилвинилметан

м) метилаллилметан

о) метилпропилаллилметан

р) винилизобутилметан

т) 1-метилциклогексен

ф) изобутилаллилметан

ц) метилбутилвинилметан

ш) метилциклопропилвинилметан

э) метилаллилметан

Задача 2.4.

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

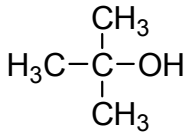
а) 3-метил-1-бутен
б) 2-метил-1-бутен
в) 2-метил-1-пентен
г) 3-метил-1-пентен
д) пропен
е) 1-бутен
ж) 2-метил-2-пентен
з) триметилэтилен
и) 2-метил-2-гексен
к) *несимм*-диметилэтилен
л) 2,3-диметил-1-бутен
м) 1-пентен
н) 2,4-диметил-1-пентен
о) 3-метил-2-гексен
п) 1-метилциклогексен
р) изопропилэтилен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

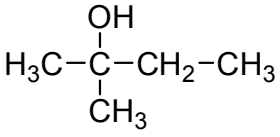
Задача 2.5.

1) Составьте уравнения реакций гидратации алкенов. Укажите условия и механизм протекания реакций. Исходные и полученные вещества назовите по ИЮПАК номенклатуре.

а) *трет*-бутилэтилен
б) пропилэтилен
в) неопентилэтилен
г) метилэтилен
д) изоамилэтилен
е) этилэтилен
ж) 1,1-диметил-2-этилэтилен
з) 1,1-диметил-2-пропилэтилен
и) 1,2-диметил-1-этилэтилен
к)1,2-диметил-1-*трет*-бутилэтилен
л) 1,2-диметил-1-изопропилэтилен
м) бутилэтилен
н) изопропилэтилен
о) изобутилэтилен
п) *втор*-изоамилэтилен
р) *несимм*-метилизопропилэтилен
с) триметилэтилен

2) Гидратацией каких алкенов можно получить следующие спирты. Напишите уравнения реакций, отразив условия и механизм их протекания. Исходные и полученные вещества назовите по ИЮПАК номенклатуре:

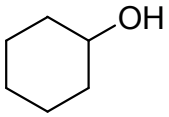
т) 

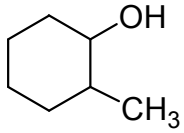
у) 

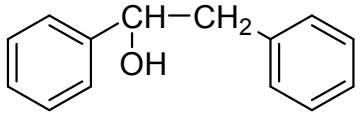
ф) $CH_3(CH_2)_2C(OH)CH_3$

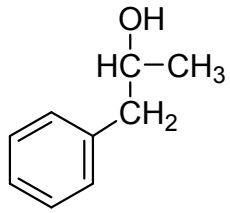
х) $CH_3CH_2CH(CH_3)C(OH)(CH_3)CH_3$

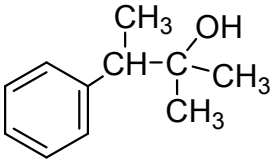
ц) $(CH_3)_2CHC(OH)(CH_3)_2$

ч) 

ш) 

щ) 

э) 

ю) 

Задача 2.6.

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

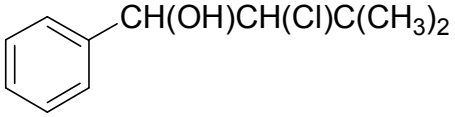
а) $CH_3CH_2CH(OH)CH(Cl)CH_3$

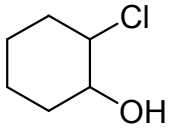
б) $(CH_3)_2C(Cl)C(OH)(CH_3)_2$

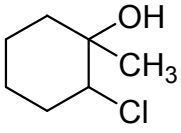
в) $(CH_3)_2C(OH)CH(Cl)CH_2CH_3$

г) $CH_2ClCH(OH)CH_3$

д) $C_6H_5CH(OH)CH(Cl)C_6H_5$

е) 

ж) 

з) 

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

и) пропилену
к) бутилену
л) изобутилену
м) изопропилэтилену
н) триметилэтилену
о) 1-пентену
п) изобутилэтилену
р) 2-метил-2-бутену
с) 1-гексену
т) 2-метил-1-бутену

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

у) этилену
ф) пропилэтилену
х) 2-метил-2-бутену
ц) 2-метил-1-бутену
ч) пропилену
ш) 1-бутену
щ) диметилэтилену
э) 2-бутену
ю) амилену

Задача 2.7.

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

а) 2-метил-1-пентен
б) 3-метил-1-пентен
в) 3-метил-1-бутен
г) 1-бутен
д) 2-метил-1-бутен
е) 3-октен
ж) триметил-этилен
з) 3,4-диметил-2-гексен
и) 2-пентен
к) 2-метил-2-пентен
л) циклопентен
м) 2-метил-3-этил-1-гексен
н) *несимм*-метилэтилэтилен
о) *симм*-метилэтилэтилен
п) 2,4-диметил-2-пентен
р) 3-метил-1-гексен
с) 2-метил-1-гексен
т) 2,4-диметил-1-пентен
у) *симм*-метилизопропилэтилен
ф) 2,4-диметил-2-гексен
х) *симм*-метилизобутилэтилен
ц) 3,5-диметил-2-гептен
ч) 3-этилциклогексен
ш) 2-метил-4-этил-2-гептен
щ) циклогексен
э) 2-метил-1-пентен
ю) 2-метил-2-пентен

Задача 2.8.

1) Напишите уравнения реакций озонолиза:

а) 3,6-диметил-3-гептен **б)** 2,3-диметил-3-гексен

в) 4,4-дибром-5-метил-2-гексен **г)** 2-метил-2-бутен

д) 1,4-дибром-2-бутен **е)** циклогексен

ж) 2,3-диметил-2-пентен **з)** 2-метил-3-изопропил-2-гептен

и) бутилен **к)** *втор*-изоамилэтилен

л) 2-пентен **м)** *несимм*-этилизопропилэтилен

н) *симм*-этилизобутилэтилен **о)** 2-метил-1-бутен

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

п) формальдегид CH_2O и метилуксусный альдегид CH_3CH_2CHO;

р) ацетон CH_3COCH_3 и пропионовый альдегид CH_3CH_2CHO;

с) метилизопропилкетон $CH_3COCH(CH_3)_2$ и формальдегид CH_2O;

т) уксусный альдегид CH_3CHO и формальдегид CH_2O;

у) ацетон и уксусный альдегид CH_3CHO;

ф) бромацетон $BrCH_2COCH_3$;

х) метилэтилкетон $CH_3CH_2COCH_3$ и хлоруксусный альдегид $ClCH_2CHO$;

ц) метилэтилкетон $CH_3CH_2COCH_3$ и формальдегид CH_2O;

ч) 1,6-гександиаль $OHCCH_2CH_2CH_2CH_2CHO$;

ш) диметилуксусный альдегид $(CH_3)_2CHCHO$ и метилпропилкетон $CH_3COCH_2CH_2CH_3$;

щ) метилпропилкетон и ацетон;

э) уксусный альдегид CH_3CHO и масляный альдегид $CH_3(CH_2)_2CHO$;

ю) метилпропилкетон $CH_3CH_2CH_2COCH_3$.

Определение структурной формулы

Задача 2.9.

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

б) При дегидратации двух изомерных спиртов (I) и (II) молекулярной формулы $C_8H_{18}O$ образуется один и тот же этиленовый углеводород. При энергичном окислении последнего получается смесь ацетона и валериановой кислоты $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2COOH$. Каковы структурные формулы (I) и (II)? Напишите уравнения всех реакций. Все соединения назовите.

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

г) Углеводород состава C_8H_{16} обесцвечивает бромную воду, растворяется в концентрированной серной кислоте, при гидрировании превращается в октан, при окислении концентрированным раствором $KMnO_4$ образует смесь CO_2 и $CH_3(CH_2)_5COOH$. Напишите структурную формулу и название углеводорода. Напишите уравнения всех реакций.

д) Озонолиз олефинового углеводорода (I) приводит к смеси метилизопропилкетона и соединения (II). Соединение (II) окисляют, обрабатывают NaOH и подвергают электролизу. При этом наблюдается выделение бутана. Идентифицируйте и назовите соединения (I) и (II). Напишите уравнения всех реакций.

е) Углеводород состава C_6H_{12} обесцвечивает раствор брома, растворяется в концентрированной серной кислоте, при гидрировании превращается в *н*-гексан, при энергичном окислении хромовой смесью образует смесь двух различных кислот неразветвленного строения. Определите структурную формулу углеводорода и напишите уравнения всех превращений.

ж) Спирт молекулярной формулы $C_6H_{14}O$ дегидратацией превратили в алкен C_6H_{12}, а при окислении последнего хромовой смесью получили ацетон $(CH_3)_2CO$. Какое строение имели алкен и исходный спирт?

з) При электролизе водного раствора соли кислоты RCOOH было получено соединение C_6H_{14}, которое образуется также при каталитическом гидрировании 2,3-диметил-2-бутена. Установите строение кислоты и напишите схемы реакций.

и) Два изомерных соединения состава C_8H_{16} с концентрированной бромистоводородной кислотой образуют одно и то же соединение, которое идентично главному продукту фотохимического бромирования 2,2,4-триметилпентана. Каково строение изомеров C_8H_{16}?

к) Соединение C_5H_{10} при каталитическом гидрировании образует 2-метилбутан. Если же на исходное соединение подействовать HBr в

присутствии перекиси, а затем полученный продукт нагреть с металлическим натрием, то образуется 2,7-диметилоктан. Установите строение соединения C_5H_{10}.

л) Напишите структурную формулу алкена, при озонолизе которого получается смесь ацетона и уксусного альдегида.

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

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

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

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

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

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

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

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

ф) Установите формулу алкена, зная, что при его окислении в жестких условиях образовались пропионовая кислота CH_3CH_2COOH, диоксид углерода и вода

х) Вещество имеет эмпирическую формулу C_1H_2 и молекулярную массу 84. Если это вещество подвергнуть жесткому окислению, то получается единственный продукт – кетон. Каково строение вещества?

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

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

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

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

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

ю) Присоединение HCl к алкену общей формулы $C_3H_3F_3$ приводит к образованию 1-хлор-2-триформетилэтана. Установите структуру алкена.

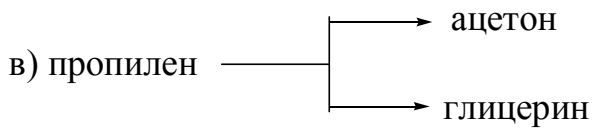
Задачи повышенной сложности

Задача 2.10.

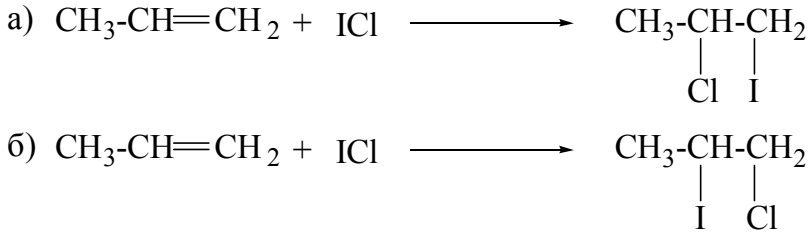
а) Осуществите следующие превращения:

а) стирол $\longrightarrow$ фенилацетилен;

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



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



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

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

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

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

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

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

и) Два изомера, имеющие брутто-формулу $C_{14}H_{12}$, присоединяют по 1 молю брома, при окислении и тот и другой образуют только бензойную

кислоту. Температура плавления одного изомера – 124 °С, другой – в обычных условиях жидкость (Т. пл. 6 °С). ИК–спектр первого соединения содержит интенсивную полосу поглощения в области 980 $см^{-1}$, ИК–спектр второго изомера содержит полосу в области 730 $см^{-1}$. Идентифицируйте эти соединения.

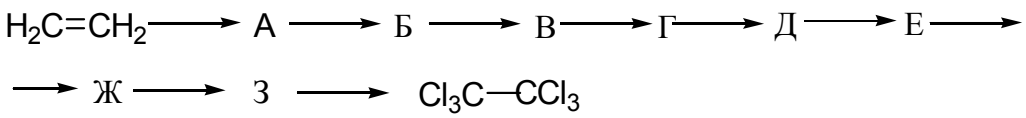
к) Смесь нескольких изомерных алкенов подвергли озонированию. После гидролиза озонидов получили ацетон и следующие альдегиды: муравьиный, уксусный, пропионовый и масляный. Плотность паров смеси по водороду равна 35. Из каких соединений состояла исследуемая смесь? Приведите структурные формулы и названия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

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

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

н) Почему присоединение HCl к $F_3C–CH=CH_2$ происходит формально против правила Марковникова?

о) Дана схема последовательных реакций:



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

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

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

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

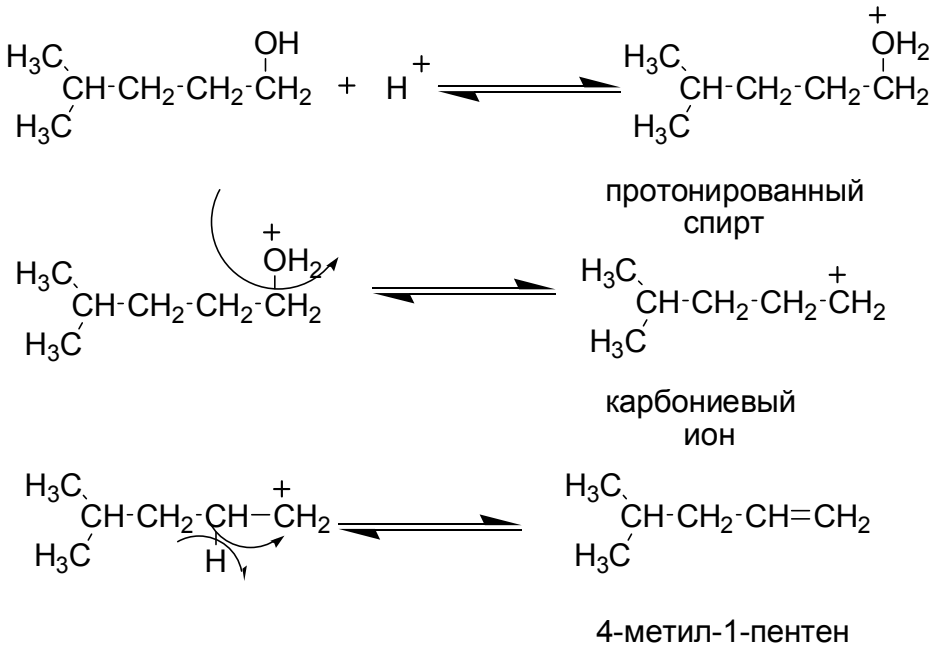
ОТВЕТЫ НА РАЗДЕЛ «ЭТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ»

Способы получения

Задача 2.1.

1)

а)



Отщепление происходит по правилу Зайцева;

б) 4-метил-2-пентен

в) 2-метил-2-пентен

г) 3-метил-3-гексен

ж) 4-пропил-3-гептен

з) 2-метил-1-бутен

и) 2-метил-2-гексен

д) 2-метил-2-бутен

е) 2-метил-2-бутен

к) 5,5-диметил-2-пентен

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

л) 2-бутанол

м) 4-метил-3-бутанол

н) 2-метил-2-пропанол

о) циклогексанол

п) 2-этилциклогексанол

р) 2-метил-2-пропанол

с) 2,3-диметил-2-пентанол

т) 2,4,5-триметил-3-гексанол

у) 3-метил-2-бутанол

ф) 3-метил-3-пентанол

х) 3-метил-3-гексанол

ц) 4,4-диметил-2-пентанол или 2,2-диметил-3-пентанол

ч) 1,2-диметил-циклогексанол

ш) 2-метил-3-гексанол или 2-метил-4-гексанол

щ) 2-изопропилциклогексанол или 3-изопропилциклогексанол

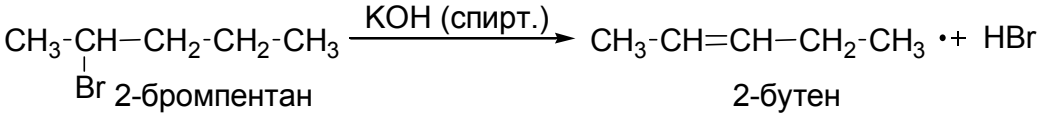
э) 2,4,4-триметил-2-гексанол

ю) 2-метил-2-пентанол

Задача 2.2.

1)

а) Отщепление галогеноводорода происходит по правилу Зайцева:



2-бромпентан — 2-бутен

б) 3-метил-2-гексен

в) 2-бутен

г) 2-пентен

д) 2-бутен

е) 2-гептен

ж) 3-метил-2-бутен

з) 3-изопропил-2-гептен

и) 2-метил-2-пентен

к) 2-метил-2-гексен

2) Присоединение галогеноводорода происходит по правилу Марковникова:

л) 2-бромгексан

м) 3-метил-3-хлоргептан

н) 3,4-диметил-3-хлоргексан

ф) 2,3-диметил-2-хлоргексан

х) 1,2-дициклопропил-1-хлорэтан

ц) 1-метил-1-хлорциклопентан

о) 3-метил-3-хлорпентан

п) 2,5-диметил-3-хлоргептан

р) 2,2,4-триметил-4-хлор-гексан

с) 2-бромбутан

т) 2-метил-4-изопропил-4-хлоргептан

у) 2-метил-2-хлорбутан

ч) 1,2-дициклогексил-1-хлорэтан

ш) 2-метил-5-изопропил-3-хлор-гептан

щ) 2-метил-2-хлорбутан

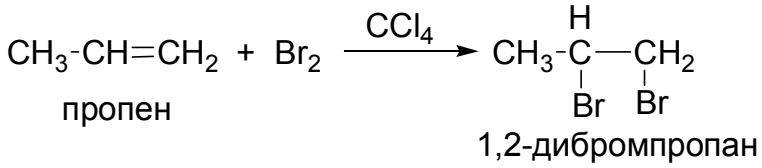
э) 2,3-диметил-2-хлорбутан

ю) 2-метил-2-хлорпентан

Химические свойства

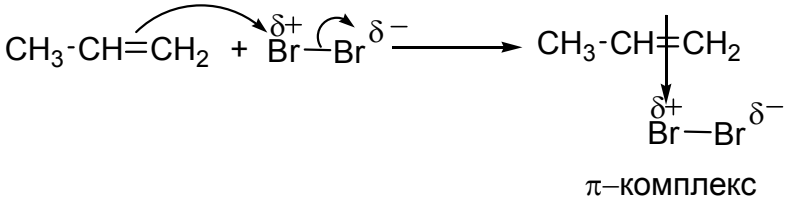
Задача 2.3.

а)

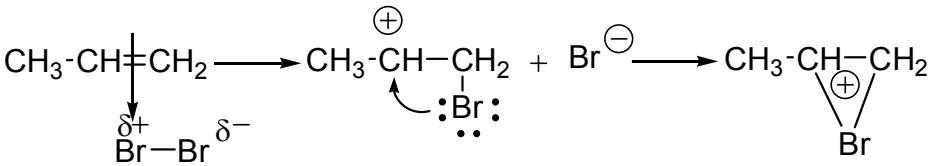


Механизм Ad_E (электрофильное присоединение):

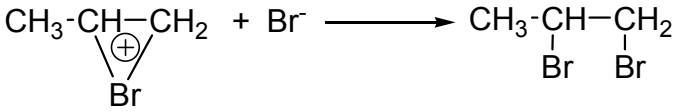
1) Молекула брома атакует двойную связь, захватывая электроны и образуя π-комплекс:



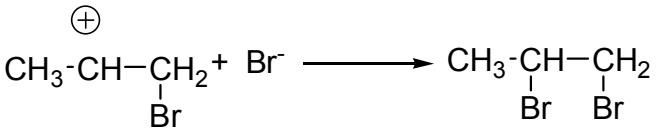
2) От π-комплекса отделяется отрицательный ион брома (Br^-) и образуется карбокатион (или ион бромония):



3) Нуклеофил Br^- атакует циклический ион бромония или карбокатион:



или



б) 1-пентен, 1,2-дибромпентан

в) 1-бутен, 1,2-дибромбутан

г) 4,4-диметил-1-пентен, 1,2-дибром-4,4-диметилпентан

д) 1-бутен, 1,2-дибромбутан

е) 1,2-дибромциклогексан

ж) 1-бутен, 1,2-дибромбутан

з) 1-гексен, 1,2-дибромгексан

и) 3-метил-1-бутен, 1,2-дибром-3-метилбутан

к) 3-метил-1-пентен, 1,2-дибром-3-метилпентан

л) 3-этил-1-пентен, 1,2-дибром-3-этилпентан

м) 1-пентен, 1,2-дибромпентан

н) 1-гексен, 1,2-дибромгексан

о) 4-метил-1-гептен, 1,2-дибром-4-метилгептан

п) 4-метил-1-пентен, 1,2-дибром-4-метилпентан

р) 5-метил-1-гексен, 1,2-дибром-5-метилгексан

с) 5-метил-1-гексен, 1,2-дибром-5-метилгексан

т) 1,2-дибром-1-метилциклогексан

у) 2-метилпропен, 1,2-дибром-2-метилпропан

ф) 5-метил-1-гексен, 1,2-дибром-5-метилгексан

х) 4-метил-1-пентен, 1,2-дибром-4-метилпентан

ц) 3-метил-1-гептен, 1,2-дибром-3-метилгептан

ч) 4-метил-1-гексен, 1,2-дибром-4-метилгексан

ш) 3-циклопропил-1-бутен, 1,2-дибром-3-циклопропилбутан

щ) 4-метил-3-этил-1-пентен, 1,2-дибром-4-метил-3-этил-пентан

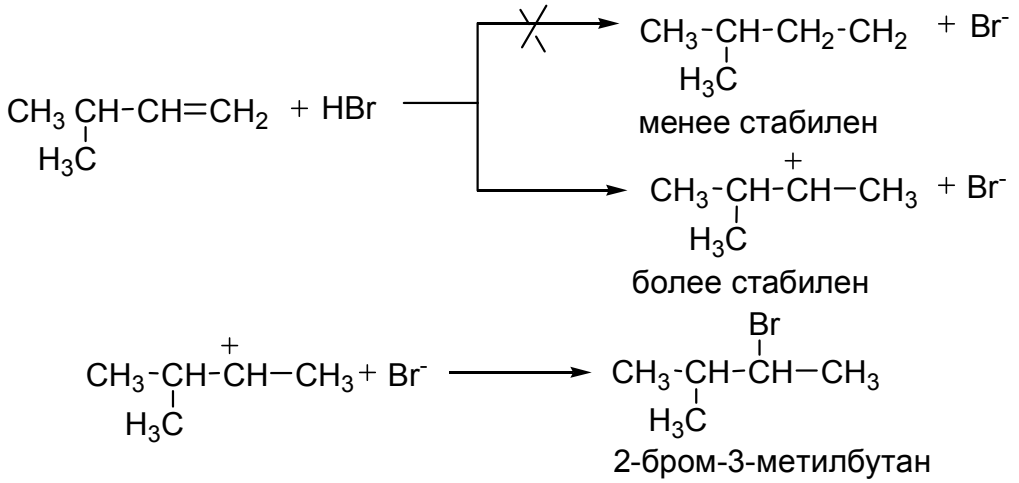
э) 1-пентен, 1,2-дибромпентан

ю) 3-метил-1-гептен, 1,2-дибром-3-метилгептан

Задача 2.4.

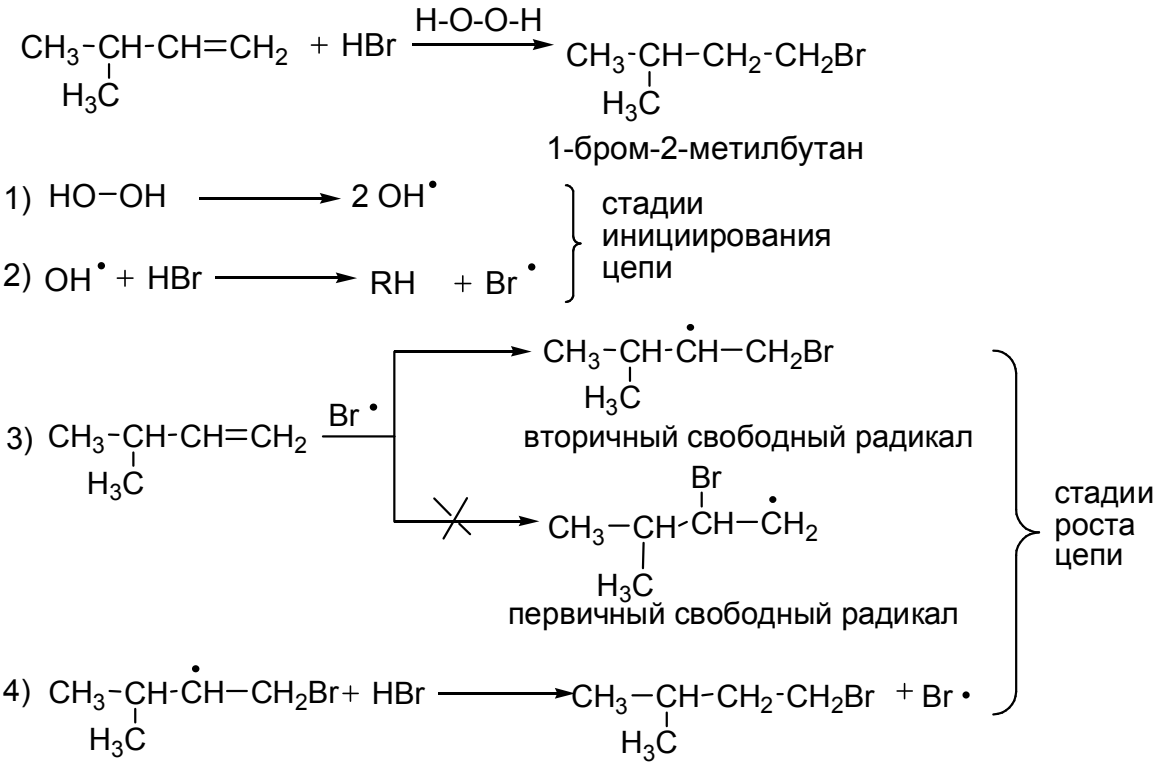
а) Электрофильное присоединение бромистого водорода к несимметричным алкенам происходит по правилу Марковникова.

Механизм Ad_E (электрофильное присоединение):



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

Механизм Ad_R (радикальное присоединение):



б) 2-бром-2-метилбутан (Ad_E),
1-бром-2-метилбутан (Ad_R)

п) 1-бром-1-метилциклогексан (Ad_E),
2-бром-1-метилциклогексан (Ad_R)

в) 2-бром-2-метилпентан (Ad_E),
1-бром-2-метилпентан (Ad_R)

г) 2-бром-3-метилпентан (Ad_E),
1-бром-3-метилпентан (Ad_R)

д) 2-бромпропан (Ad_E),
1-бромпропан (Ad_R)

е) 2-бромбутан (Ad_E),
1-бромбутан (Ad_R)

ж) 2-бром-2-метилпентан (Ad_E),
3-бром-2-метилпентан (Ad_R)

з) 2-бром-2-метилбутан(Ad_E),
2-бром-3-метилбутан (Ad_R)

и) 2-бром-2-метилгексан (Ad_E),
3-бром-2-метилгексан (Ad_R)

к) 2-бром-2-метилпропан (Ad_E),
1-бром-2-метилпропан (Ad_R)

л) 2-бром-2,3-диметилбутан (Ad_E),
1-бром-2,3-диметилбутан (Ad_R)

м) 2-бромпентан (Ad_E),
1-бромпентан (Ad_R)

н) 2-бром-2,4-диметилпентан (Ad_E),
1-бром-2,4-диметилпентан (Ad_R)

о) 3-бром-3-метилгексан (Ad_E),
2-бром-3-метилгексан (Ad_R)

р) 2-бром-3-метилбутан (Ad_E),
1-бром-3-метилбутан (Ad_R)

с) 2-бромбутан (Ad_E),
1-бромбутан (Ad_R)

т) 2-бром-4-метилпентан (Ad_E),
1-бром-4-метилпентан (Ad_R)

у) 2-бромгексан (Ad_E),
1-бромгексан (Ad_R)

ф) 2-бром-2-этилбутан (Ad_E),
1-бром-2-этилбутан (Ad_R)

х) 2-бромпентан (Ad_E),
1-бромпентан (Ad_R)

ц) 3-бром-3-метилпентан (Ad_E),
2-бром-3-метилпентан (Ad_R)

ч) 3-бром-3-метилгексан (Ad_E),
3-бром-4-метилгексан (Ad_R)

ш) 2-бром-2-метилбутан (Ad_E),
1-бром-2-метилбутан (Ad_R)

щ) 2-бромпропан (Ad_E),
1-бромпропан (Ad_R)

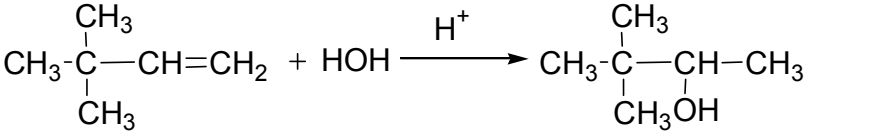
э) 2-бромпентан (Ad_E),
3-бромпентан (Ad_R)

ю) 2-бром-3-метилпентан (Ad_E),
1-бром-3-метилпентан (Ad_R)

Задача 2.5.

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

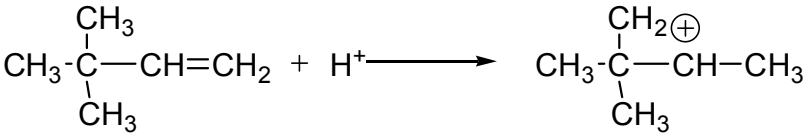
а)



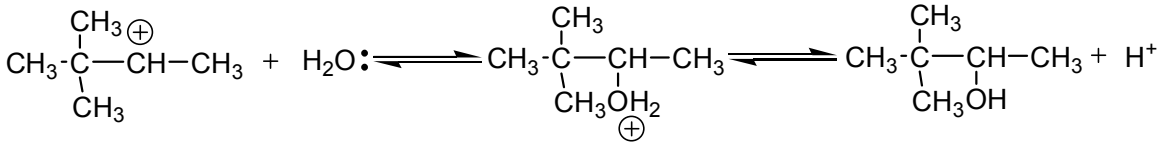
3,3-диметил-1-бутен 3,3-диметил-2-бутанол

Механизм Ad_E:

1) Протонирование алкена



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



б) 1-пентен, 2-пентанол

в) 4,4-диметил-1-пентен, 4,4-диметил-2-пентанол

г) пропен, 2-пропанол

д) 5-метил-1-гексен, 5-метил-2-гексанол

е) 1-бутен, 2-бутанол

ж) 2-метил-2-пентен, 2-метил-2-пентанол

з) 2-метил-2-гексен, 2-метил-2-гексанол

и) 3-метил-2-пентен, 3-метил-3-пентанол

к) 3,4,4-триметил-2-пентен, 3,4,4-триметил-3-пентанол

л) 3,4-диметил-2-пентен, 3,4-диметил-3-пентанол

м) 1-гексен, 2-гексанол

н) 3-метил-1-бутен, 3-метил-2-бутанол

о) 4-метил-1-пентен, 4-метил-2-пентанол

п) 3,4-диметил-1-пентен, 3,4-диметил-2-пентанол

р) 2,3-диметил-1-бутен, 2,3-диметил-2-бутанол

с) 2-метил-2-бутен, 2-метил-2-бутанол

2)

т) 2-метил-2-пропанол, 2-метилпропен

у) 2-метил-2-бутанол 2-метил-1-бутен

ф) 3-метил-3-пентанол 2-этил-1-бутен

х) 2,3-диметил-2-пентанол, 2,3-диметил-2-пентен

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

ч) циклогексанол, циклогексен

ш) 2-метилциклогексанол, 1-метилциклогексен

щ) 1,2-дифенил-1-этанол, 1,2-дифенилэтен

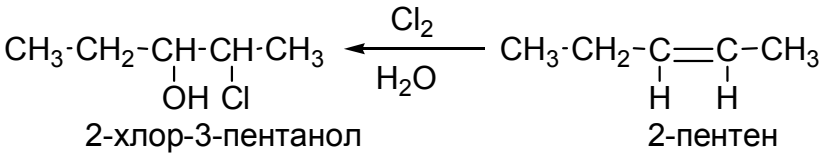
э) 1-фенил-2-пропанол, 3-фенил-1-пропен

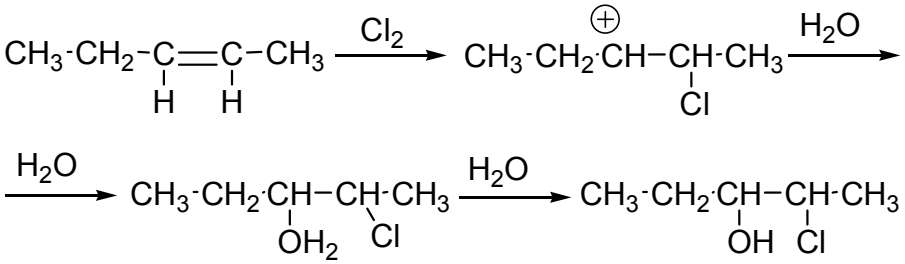
ю) 1,2-диметил-1-фенил-2-пропанол, 2,3-диметил-3-фенил-1-пропен

Задача 2.6.

1)

а)





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

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

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

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

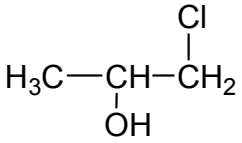
е) 3-метил-1-фенил-2-бутен (исходный)
3-метил-1-фенил-2-хлорбутанол

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

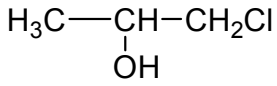
з) 2-метилциклогексен (исходный),
1-метил-2-хлорциклогексанол

2)

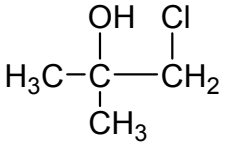
и)



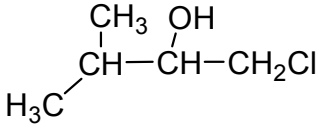
к)



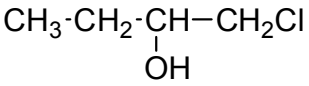
л)



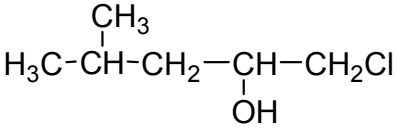
м)



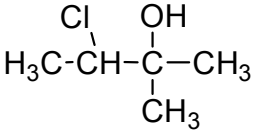
о)



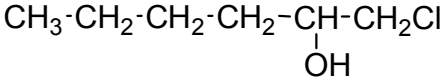
п)

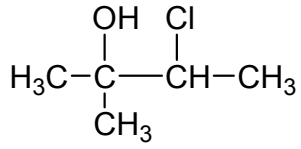


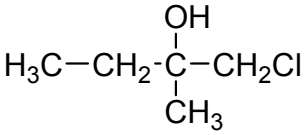
р)



с)

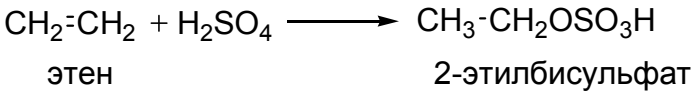


н) 

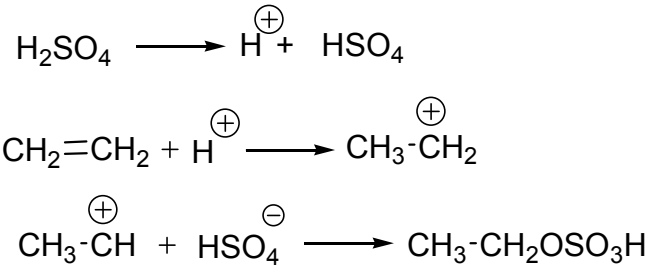
т) 

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

у)



Механизм Ad_E:



ф) 2-пентилбисульфат

х) 2-бутилбисульфат

ц) 2-метил-2-бутилбисульфат

ч) 2-пропилбисульфат

ш) 2-бутилбисульфат

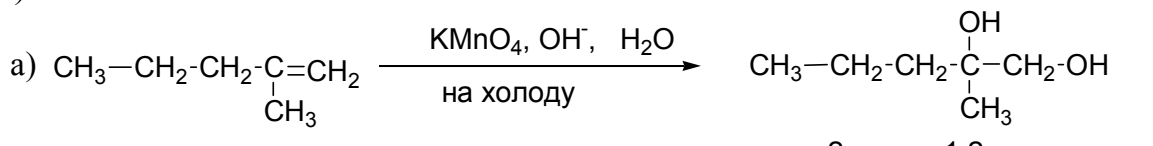
щ) 2-бутилбисульфат

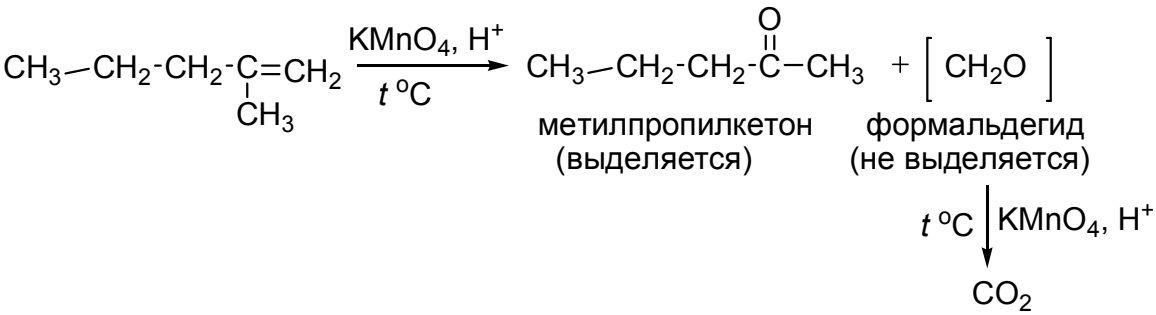
э) 2-бутилбисульфат

ю) 2-пентилбисульфат

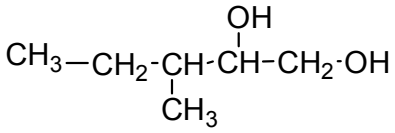
Задача 2.7.

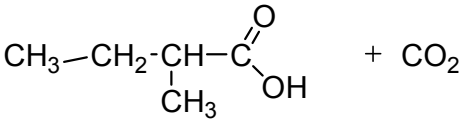
а)



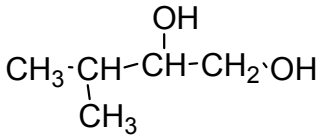


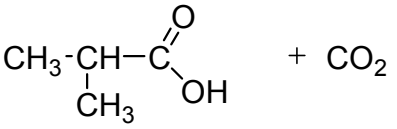
б)

а) 

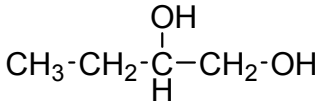
б) 

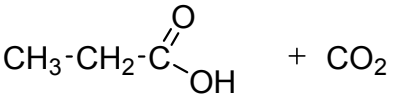
в)

а) 

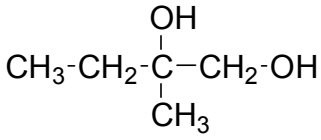
б) 

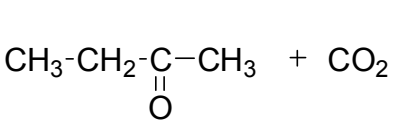
г)

а) 

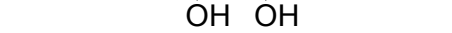
б) 

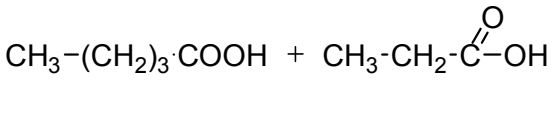
д)

а) 

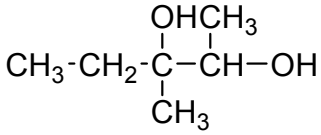
б) 

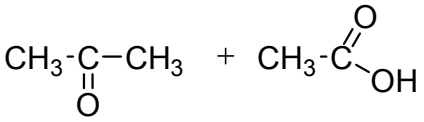
е)

а) 

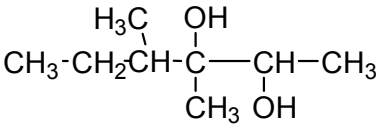
б) 

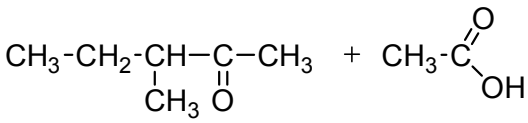
ж)

а) 

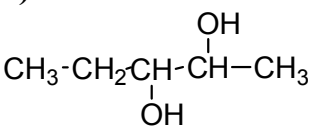
б) 

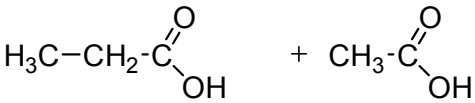
з)



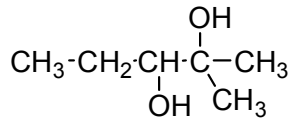
б) 

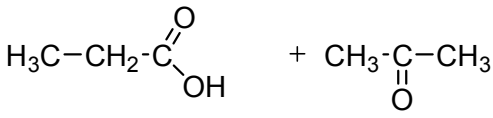
и)



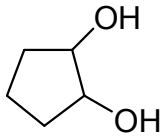
б) 

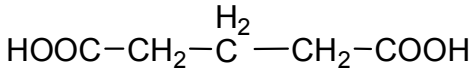
к)

а) 

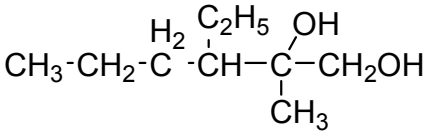
б) 

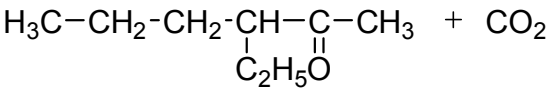
л)

а) 

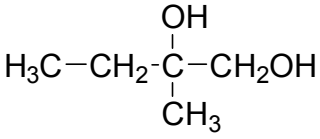
б) 

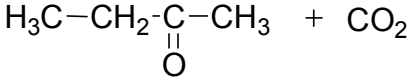
м)

а) 

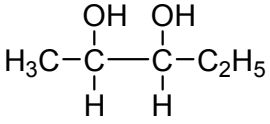
б) 

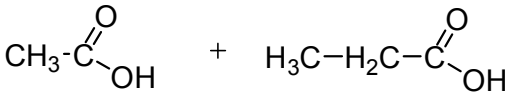
н)

а) 

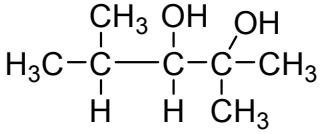
б) 

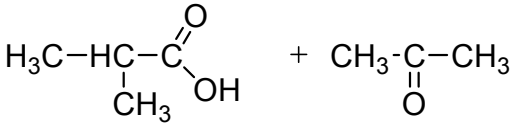
о)

а) 

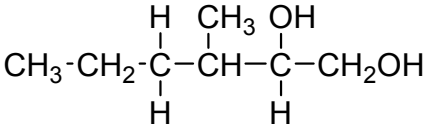
б) 

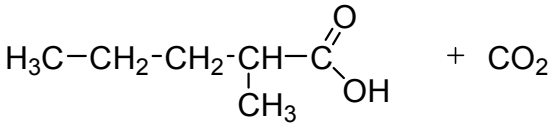
п)

а) 

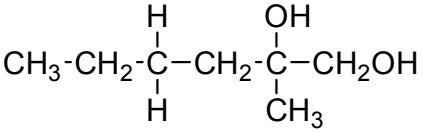
б) 

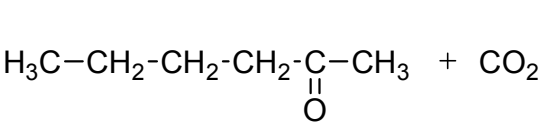
р)

а) 

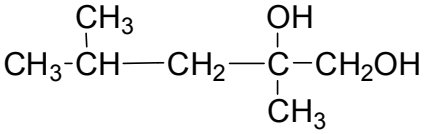
б) 

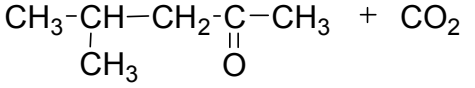
с)

а) 

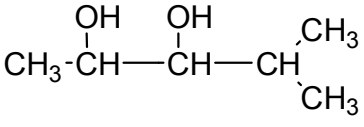
б) 

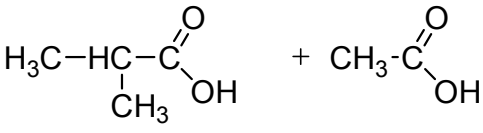
т)

а) 

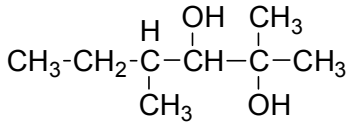
б) 

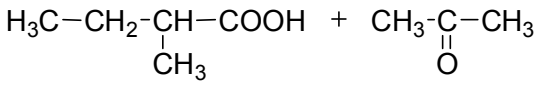
у)

а) 

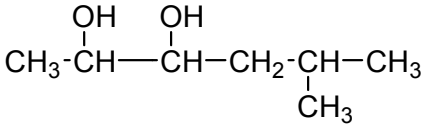
б) 

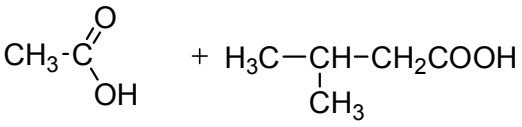
ф)

а) 

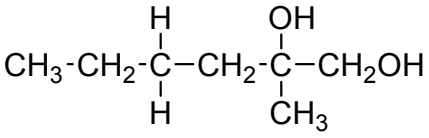
б) 

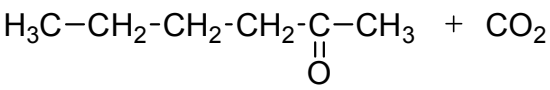
х)

а) 

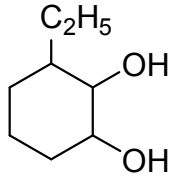
б) 

ц)

а) 

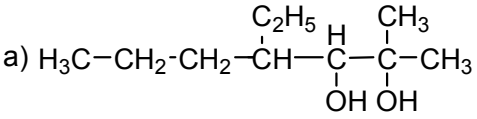
б) 

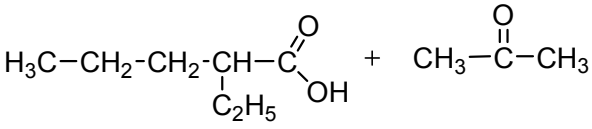
ч)

а) 

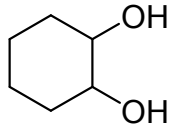
б) $HOOCCH_2CH(C_2H_5)CH_2COOH$

ш)

а) 

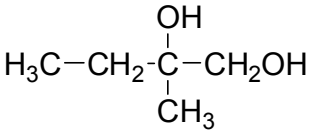
б) 

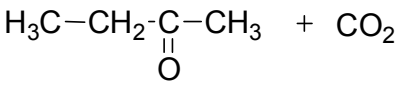
щ)

а) 

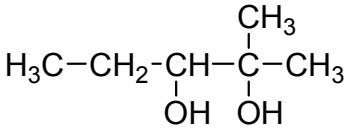
б) $HOOCCH_2CH_2CH_2CH_2COOH$

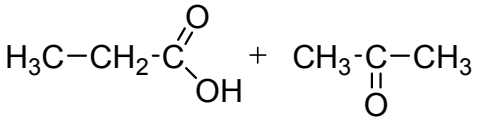
э)

а) 

б) 

ю)

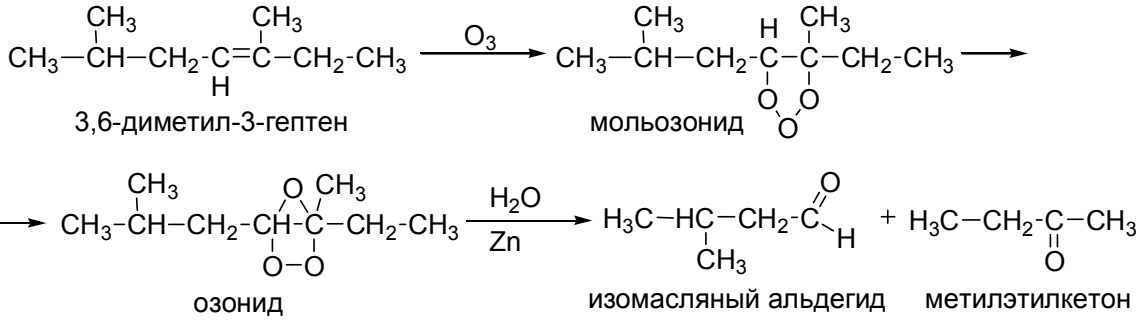
а) 

б) 

Задача 2.8.

1)

а)



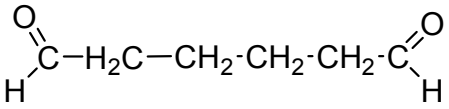
б) пропаналь и метилизопропилкетон

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

г) уксусный альдегид и ацетон

д) 2 молекулы бромуксусного альдегида

е)



ж) метилэтилкетон и ацетон

з) бутилизопропилкетон и ацетон

и) пропионовый альдегид и формальдегид

к) формальдегид и 2,3-бутаналь

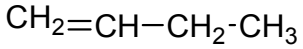
л) пропионовый альдегид и уксусный альдегид

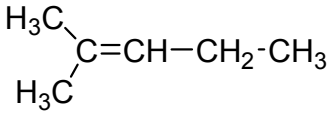
м) формальдегид и этилизопропилкетон

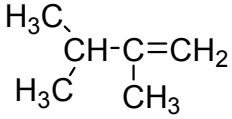
н) пропаналь и 3-метилбутаналь

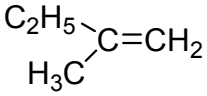
о) метилэтилкетон и формальдегид

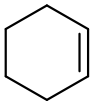
2)

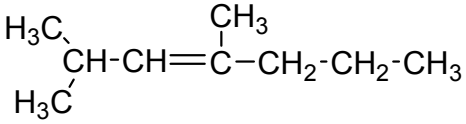
п) 

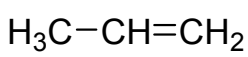
р) 

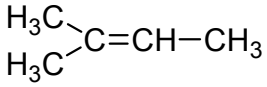
с) 

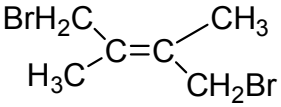
ц) 

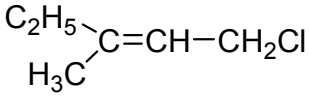
ч) 

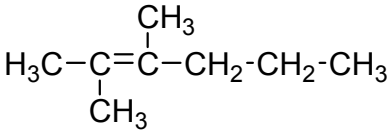
ш) 

т) 

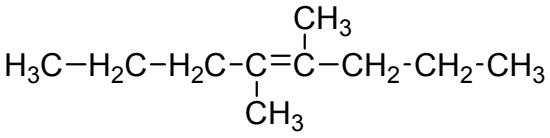
у) 

ф) 

х) 

щ) 

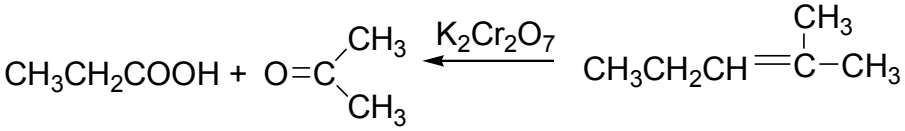
э)

ю) 

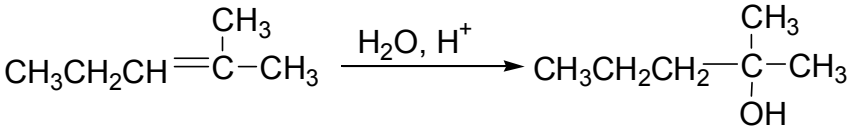
Определение структурной формулы

Задача 2.9.

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

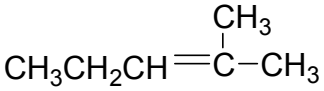


При гидратации образует третичный спирт:



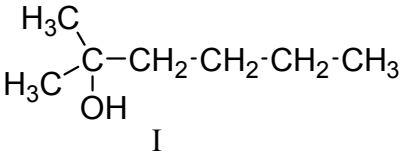
2-метил-2-пентанол
(третичный спирт)

Отсюда следует, что структурная формула C_6H_{12}



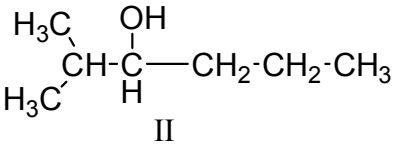
2-метил-2-пентен

б)



I

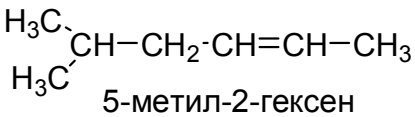
2-метил-2-гептанол



II

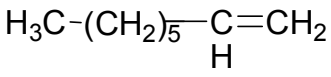
2-метил-3-гептанол

в)



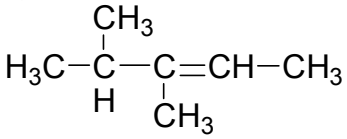
5-метил-2-гексен

г) C_8H_{16}



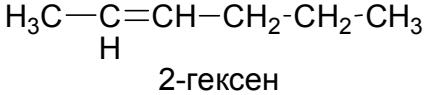
1-октен

д)



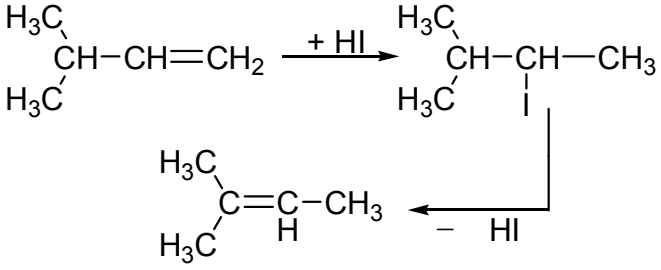
3,4-диметил-2-пентен

е) C_6H_{12}

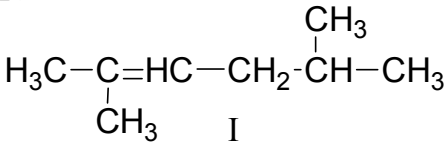


2-гексен

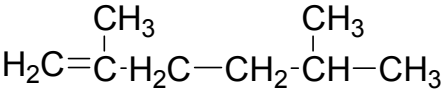
п)



р) C_8H_{16}

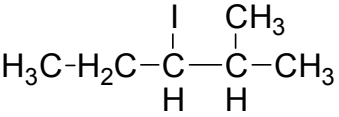


I



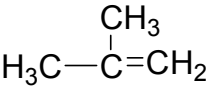
II

с)



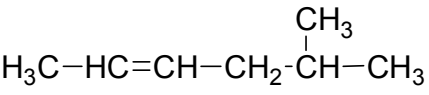
3-иод-4-метилпентан

т)



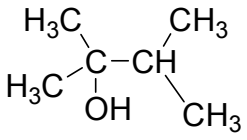
изобутилен

у) C_7H_{14}

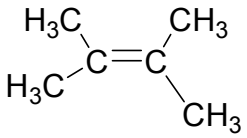


5-метил-2-гексен

ж) $C_6H_{14}O$, C_6H_{12}

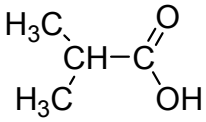


2,3-диметил-2-бутанол



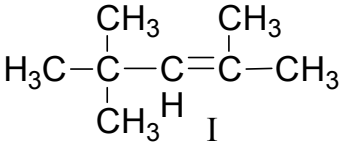
2,3-диметил-2-бутен

з)

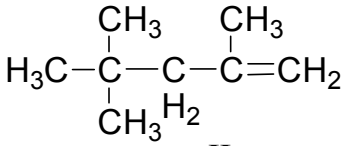


2-метилпропановая кислота

и) C_8H_{16}

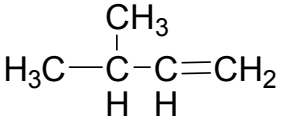


I



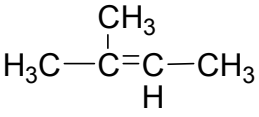
II

к) C_5H_{10}



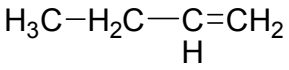
3-метил-1-бутен

л)



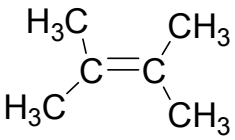
3-метил-2-бутен

ф)



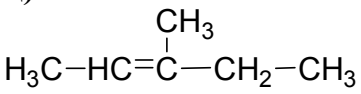
1-бутен

х)



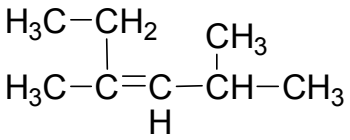
2,3-диметил-2-бутен

ц)



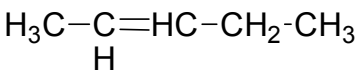
3-метил-2-пентен

ч) C_8H_{16}



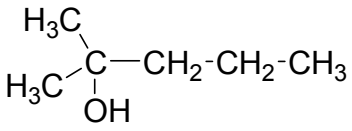
2,4-диметил-3-гексен

ш) C_5H_{10}



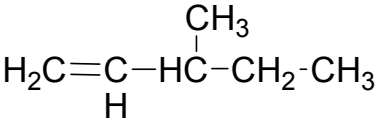
2-пентен

м) $C_6H_{13}Br$



2-бром-2-метилпентан

щ)



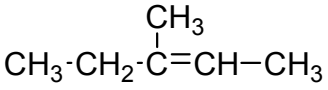
3-метил-1-пентен

н) C_6H_{12}



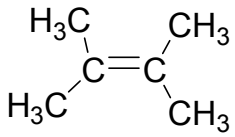
3-гексен

э) C_6H_{12}



3-метил-2-пентен

о) C_6H_{12}



2,3-диметил-2-бутен

ю) $C_3H_3F_3$



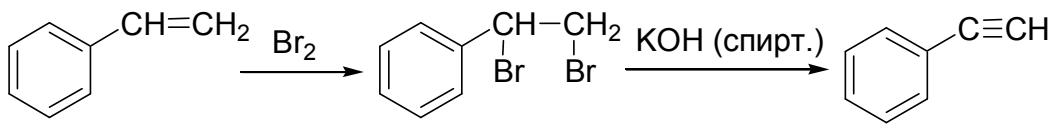
трифторметилэтен

Задачи повышенной сложности

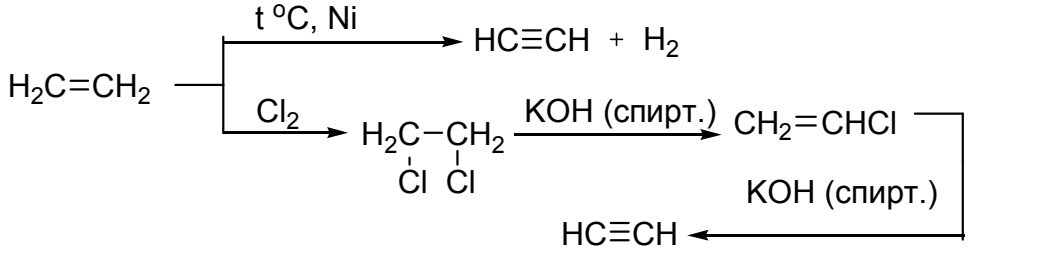
Задача 2.10.

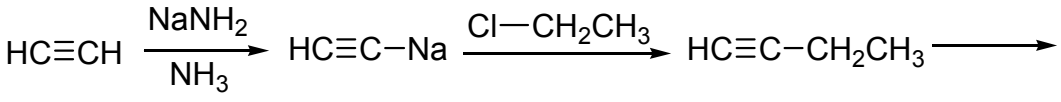
а)

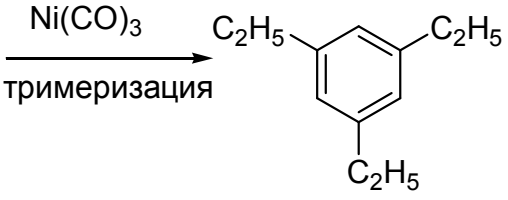
а)

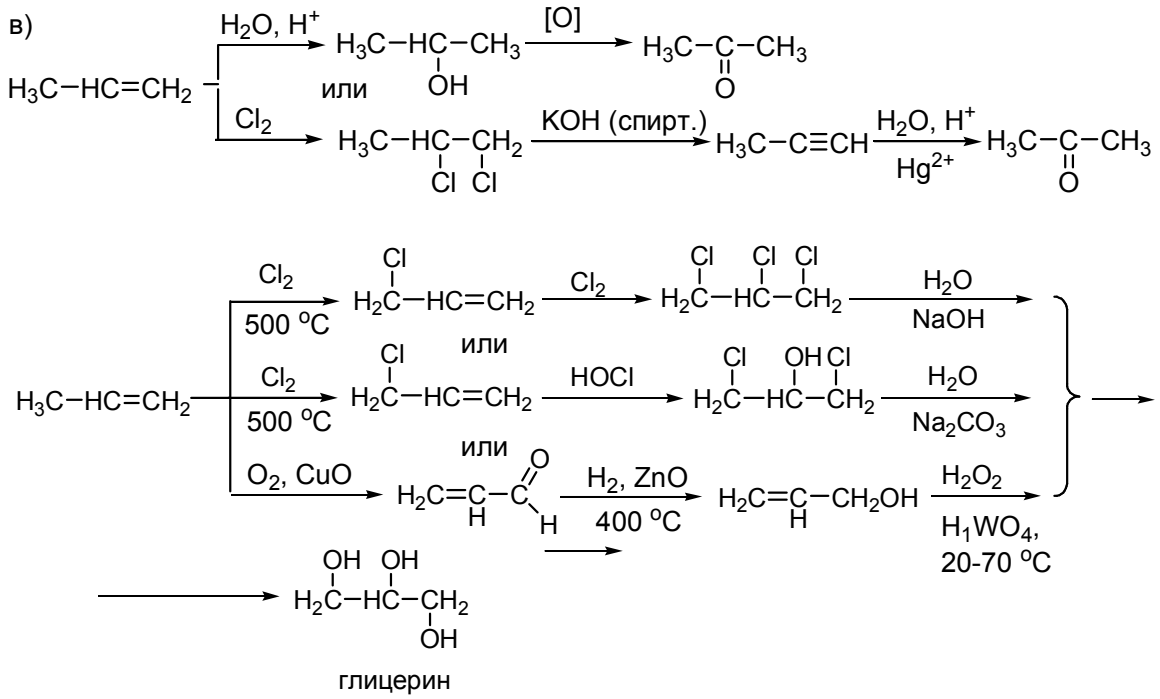


б)

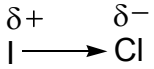




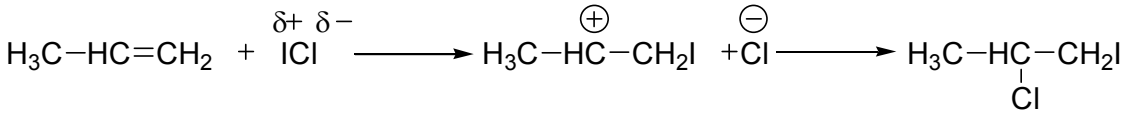




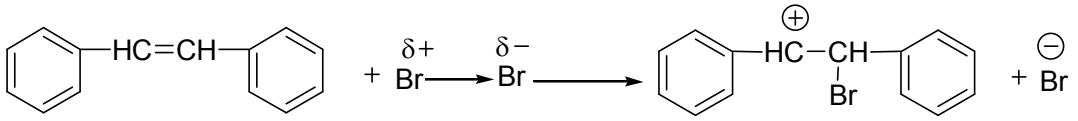
б) Хлористый иод реагирует с алкенами по механизму Ad_E. Хлор электроотрицательнее иода, поэтому молекулы ICl поляризуются таким образом, что частичный положительный заряд несет атом иода:



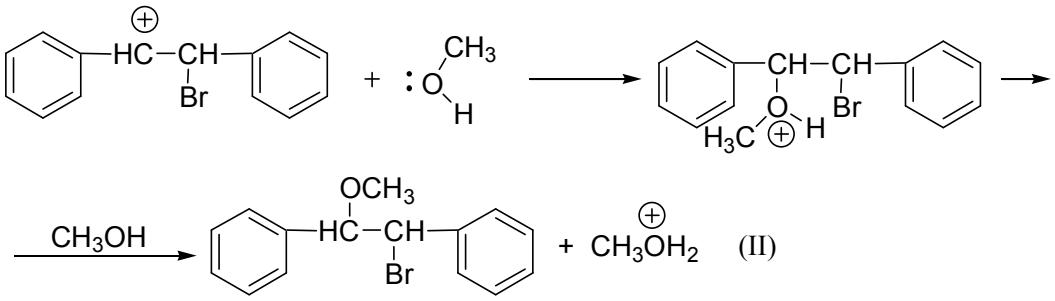
Полярная молекула атакует пропилен по двойной связи с образованием наиболее стабильного карбокатиона:



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



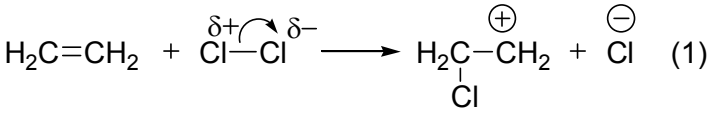
Образовавшийся карбокатион реагирует как с Br^- (реакция I), так и с метанолом, который предоставляет свою пару электронов для образования новой σ-связи C–O (реакция II):



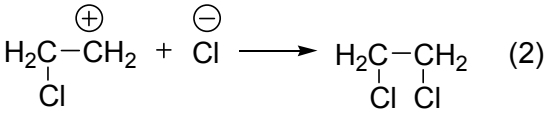
В среде метанола концентрация полярных молекул CH_3OH во много раз больше, чем концентрация анионов Br^-, поэтому в среде чистого растворителя реакция (II) преобладает.

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

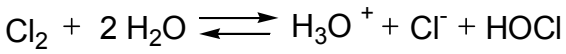
г) Присоединение хлора по двойной связи относится к реакциям Ad_E. Молекула хлора атакует π-связь и поляризуется под действием последней. Эта медленная стадия завершается образованием карбокатиона и аниона Cl^-:



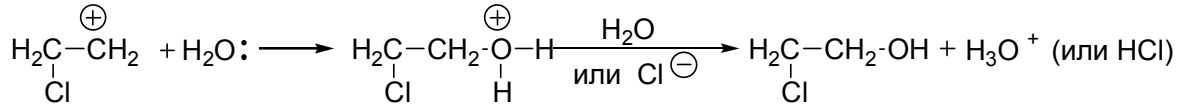
Образовавшийся карбокатион быстро реагирует с анионом:



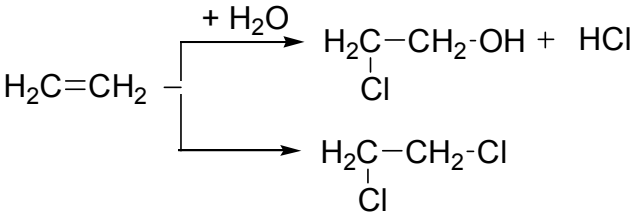
а) В водном растворе хлора концентрация молекул воды во много раз превосходит концентрацию ионов Cl^-, образующихся как на стадии (1), так и в результате реакции:



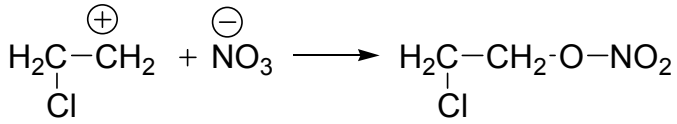
Молекула воды предоставляет пару электронов карбокатиону, что приводит к образованию 2-хлорэтанола:



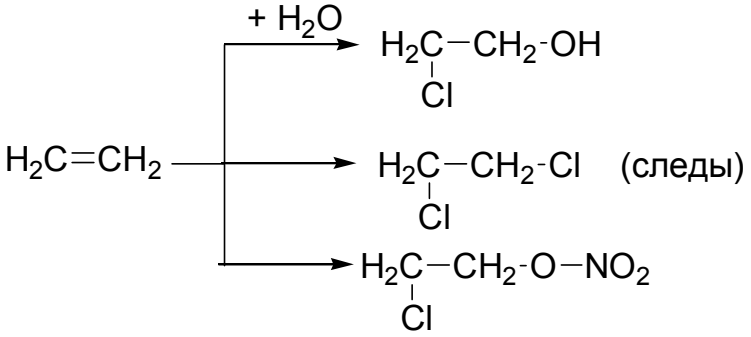
Таким образом, в водной среде преимущественно образуется этиленхлоргидрин (2-хлорэтанол), и в меньших количествах – 1,2-дихлорэтан:



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

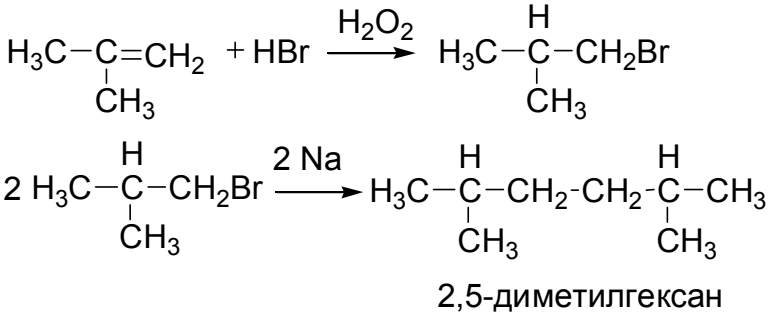


Следовательно, если реакцию хлорирования этилена проводить в водном растворе $NaNO_3$, наряду с небольшими количествами 1,2-дихлорэтана образуются 2-хлорэтанол и его нитрат:



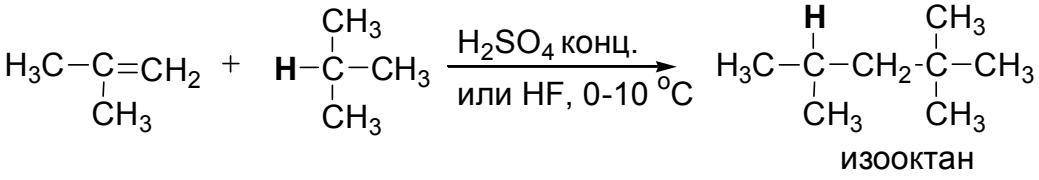
д)

1)



2,5-диметилгексан

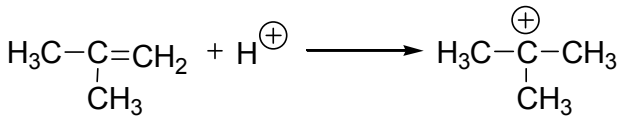
2) Изооктан можно получить реакцией присоединения изобутана к изобутилену в присутствии кислого катализатора:



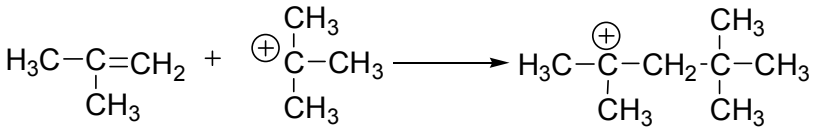
изооктан

Механизм реакции:

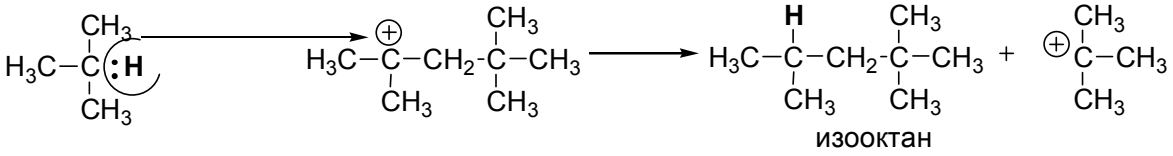
1. Протонирование алкена:



2. Присоединение *трет*-бутилкарбокатиона к изобутилену:

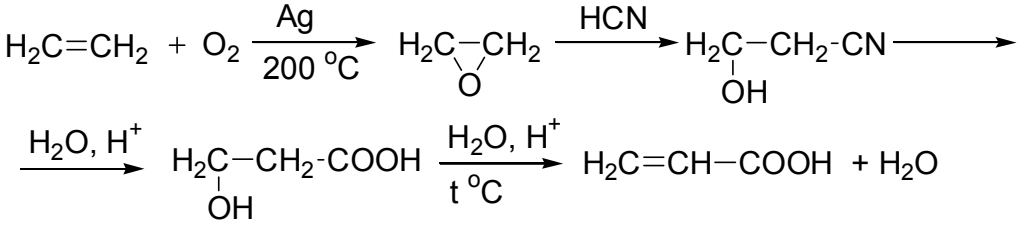


3. Отрыв гидрид-иона от алкана



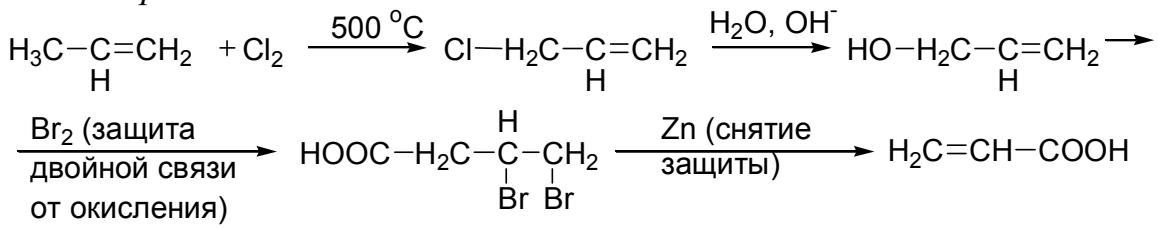
е) Получение акриловой кислоты:

а) из этилена:

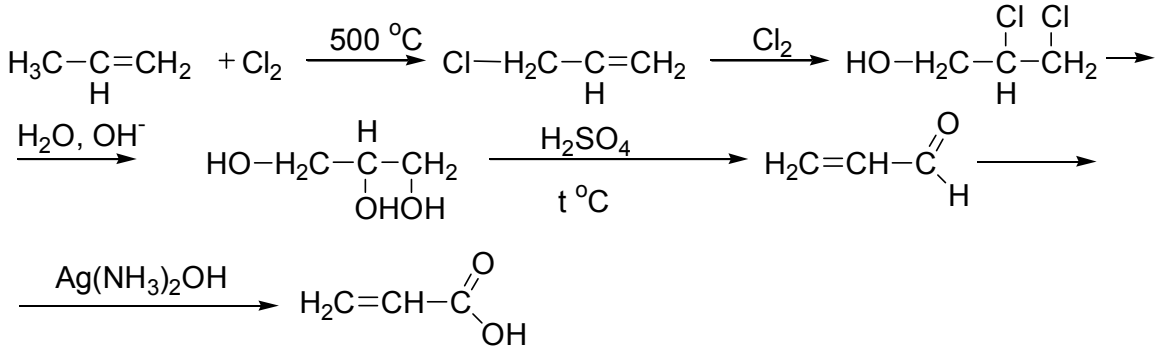


б) из пропилена:

Первый способ:

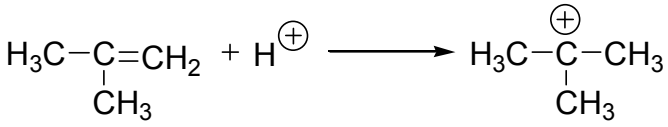


Второй способ:

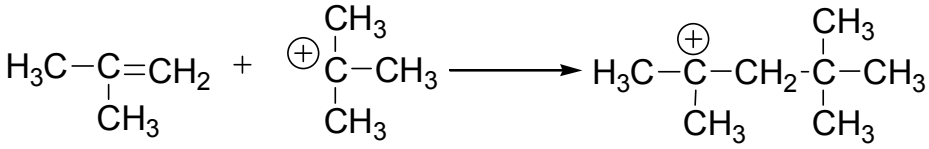


ж) Реакция димеризации изобутилена катализируется кислотой, поэтому можно предложить следующий механизм образования двух изомерных алкенов:

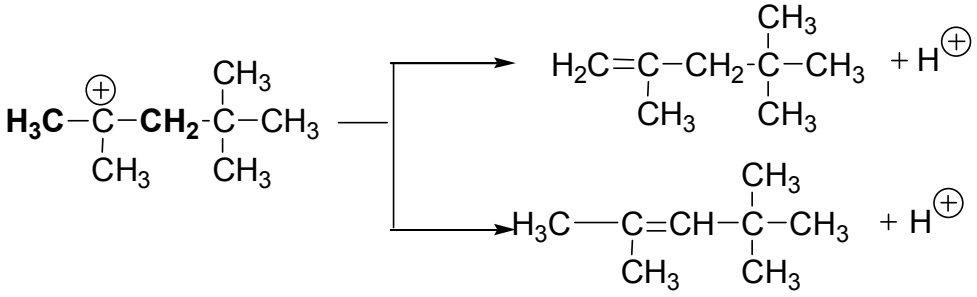
1. Присоединение протона к изобутилену с образованием более устойчивого третичного карбониевого иона:



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



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



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

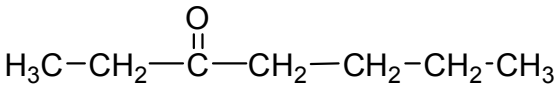
$$102 - (12 + 16 \cdot 2 + 1) = 102 - 45 = 57$$

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

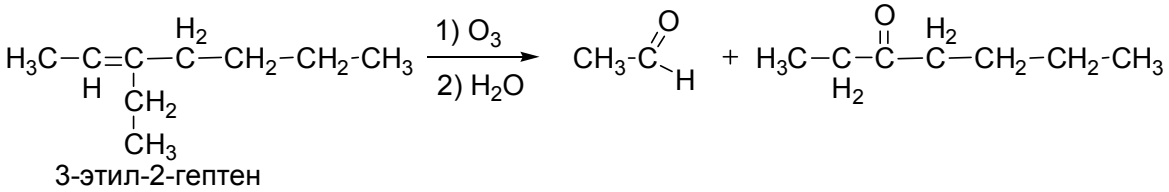
$$C_nH_{2n+1} = 57$$

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

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

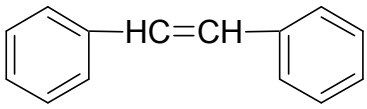


Тогда исходное вещество А имело строение :



3-этил-2-гептен

и) Так как продуктом окисления является бензойная кислота, то углеводород имеет строение



стильбен или 1,2-дифенилэтилен

Это вещество может существовать в виде двух геометрических изомеров. *транс*-Стильбен – твердое вещество с Т. пл. 124 ^{o}C, имеет в ИК-спектре полосу поглощения 980 см$^{-1}$, соответствующую транс-изомерам. *цис*-Стильбен – жидкость, ему в ИК-спектре соответствует полоса в области 730 см$^{-1}$.

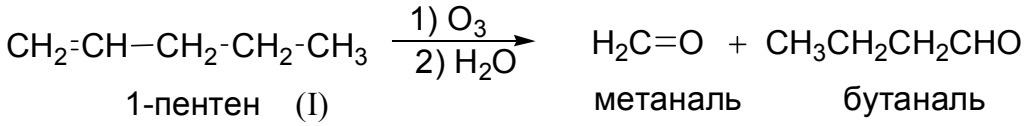
к) Определим брутто-формулу одного из изомерных алкенов:

$$D_{H_2} = \frac{M_{алкена}}{M_{H_2}}, \qquad M_{алкена} = D_{H2} \cdot M_{H2} = 35 \cdot 2 = 70$$

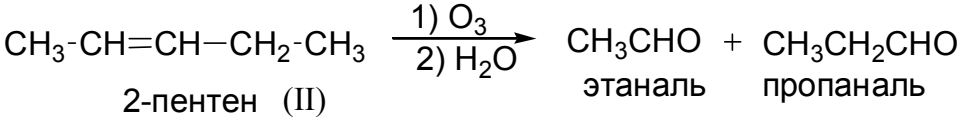
$$C_nH_{2n} = 70; \quad 12n + 2n = 70; \; 14n = 70; \Rightarrow n = 5$$

Следовательно, это пентены.

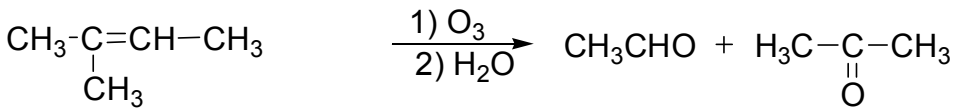
Напишем возможные изомеров и продукты их озонолиза:



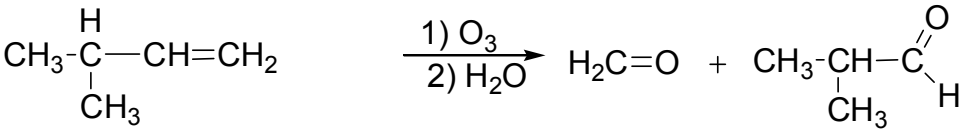
1-пентен (I)



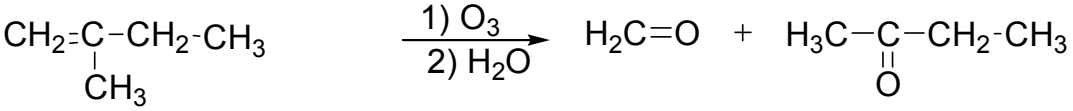
2-пентен (II)



2-метил-2-бутен (III)



3-метил-1-бутен (IV) метаналь 2-метилпропаналь (VI)



2-метил-1-бутен (V) метаналь бутанон (VII)

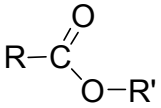
Поскольку бутанон (VII) и изомасляный альдегид (VI) отсутствуют в продуктах озонирования, алкены (IV) и (V) не входили в состав смеси.

л)

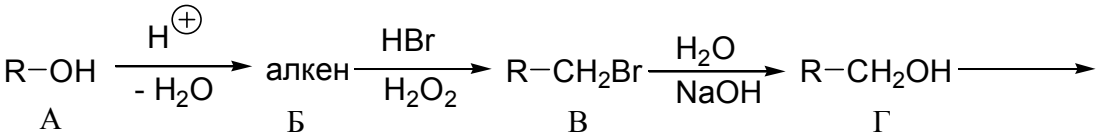
Определим молекулярную массу эфира:

$$M_{эфира} = 58 \cdot 2 = 116$$

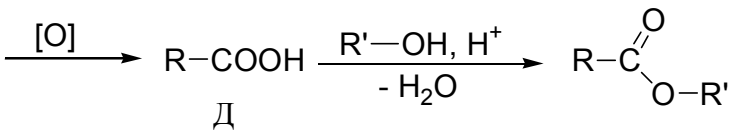
Его общая формула:



Представим схему получения эфира:



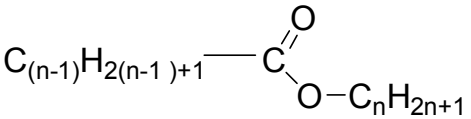
А Б В Г



Д

Из схемы следует, что число атомов углерода в спирте (А и в кислоте Д) одинаково. Таким образом, алкильный остаток R содержит на один атом углерода меньше, чем R’ и алкильные группы – насыщенные.

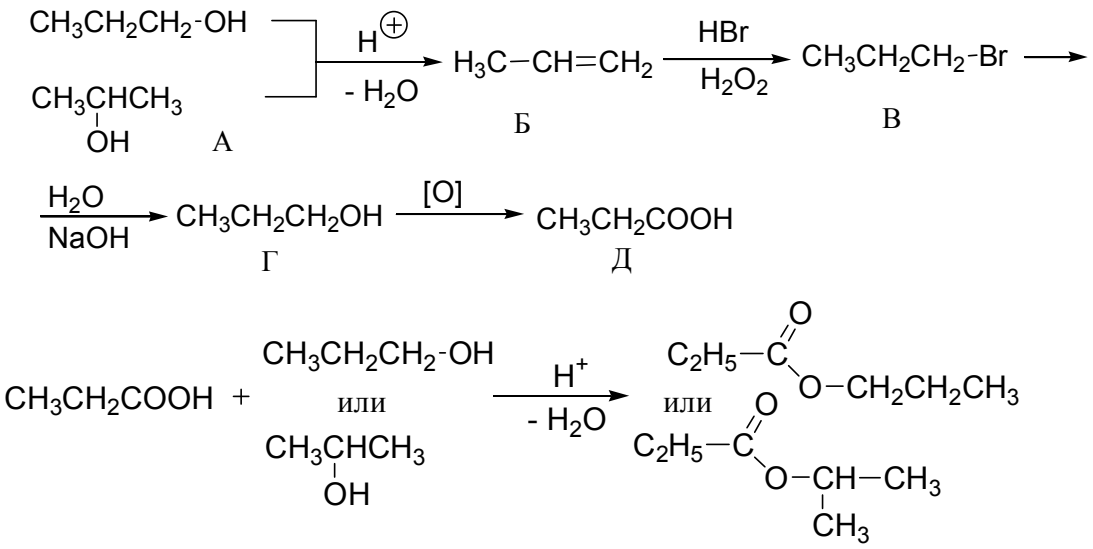
Число атомов углерода в исходном соединении можно посчитать, представив формулу эфира в виде:



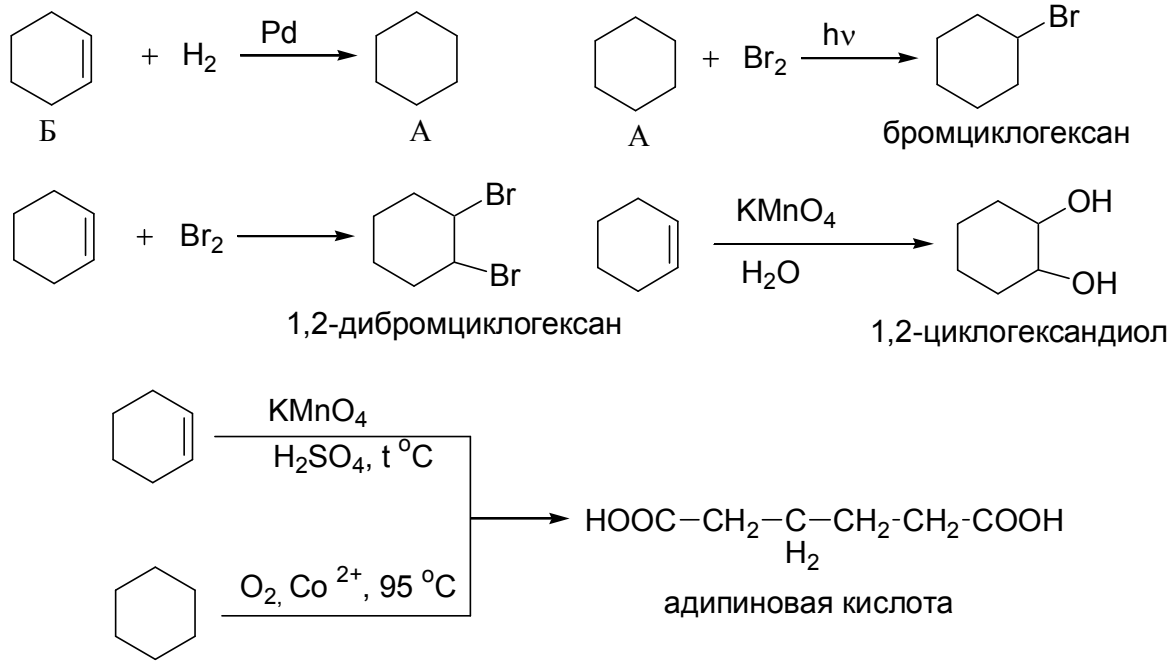
Откуда n: $12(n–1)+1[(2(n–1)+1]+12+32+12n+2n+1 = 116$

$$28n = 84,\ n = 3$$

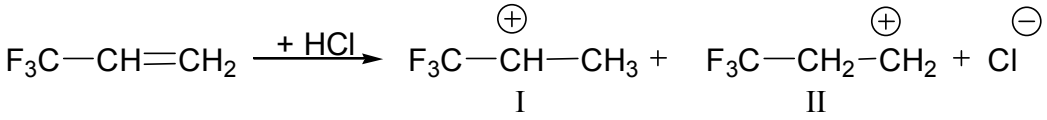
Следовательно, исходный спирт может быть либо 1-пропанолом, либо 2-пропанолом.



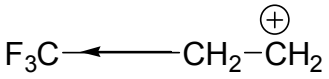
м) Из условий задачи следует, что вещество А – насыщенный углеводород, Б – ненасыщенный углеводород. Так как А и Б при окислении образуют адипиновую кислоту, то они содержат 6 атомов углерода, т. е. А – это циклогексан, Б – циклогексен.



н) На первой стадии Ad_E присоединение HCl к трифторметилэтену возможно образование двух карбокатионов:

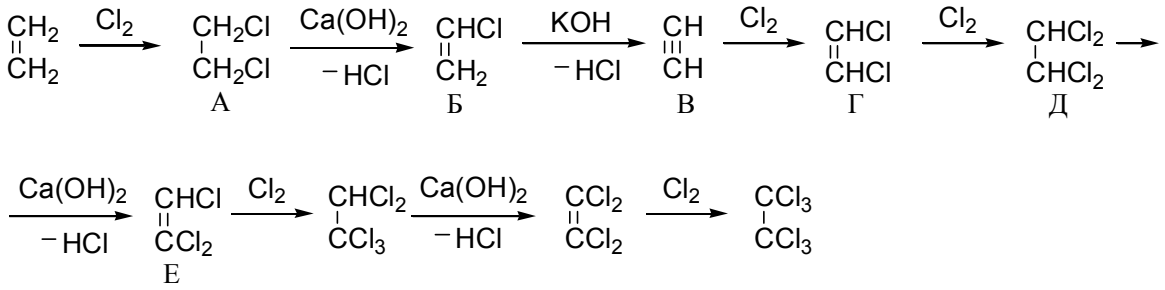


Реакции, как правило, протекают через образование наиболее стабильных интермедиатов. Карбокатион (II)

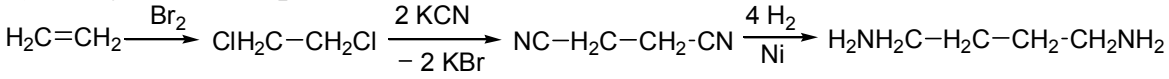


более устойчив, т. к. влияние электроноакцепторной группы $-CF_3$ на положительный центр меньше из-за удаленности акцептора. Во втором возможном катионе (I) катионный центр непосредственно связан с акцепторной группой, что приводит к уменьшению стабильности катиона.

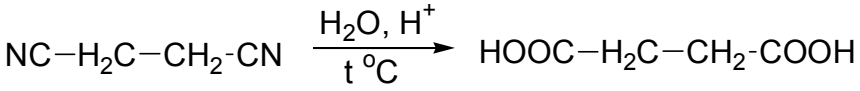
о)



п) Получение тетраметилендиамина:

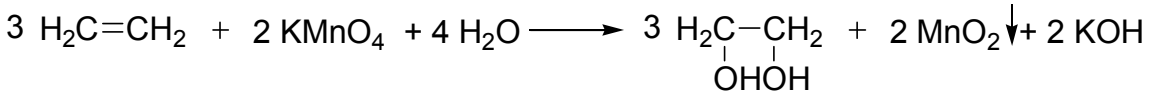


Получение янтарной кислоты:

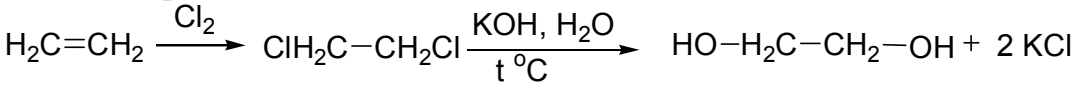


Получение этиленгликоля:

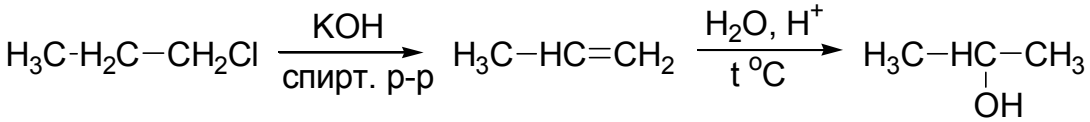
Первый способ (реакция Вагнера):

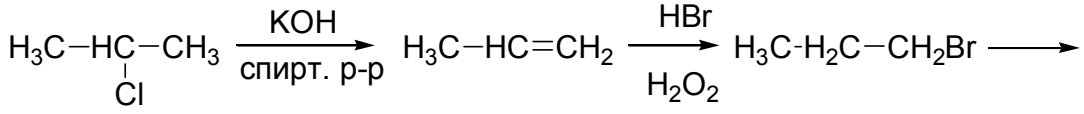


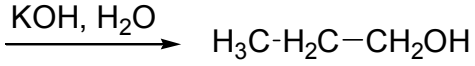
Второй способ:



р)

а) 

б) 



в) $H_2C{=}CH_2 \xrightarrow{HBr} H_3C{-}CH_2Br \xrightarrow{KCN}$

$\longrightarrow H_3C{-}CH_2\text{-}CN \xrightarrow[t\ ^oC]{H_2O,\ H^+} H_3C{-}CH_2\text{-}COOH$

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

$M = D_{возд.} \cdot 29$;

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

Из процентного состава углеводородов можно определить их формулу C_xH_y, где

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

простейшая формула вещества CH_2, а молекулярные формулы – $(CH_2)_n$.

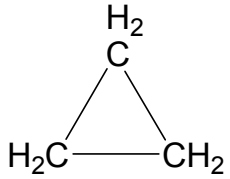
$M_{CH2} = 14$; Первый из углеводородов – этилен –

$28:14 = 2$, $n = 2$; $CH_2{=}CH_2$ – изомеров не имеет;

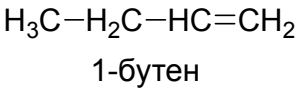
Второй: $42:14 = 3$; C_3H_6 – пропен,

$$H_3C{-}HC{=}CH_2$$

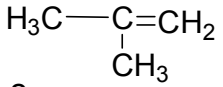
изомером пропена является циклопропан



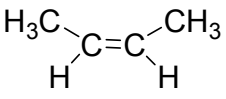
Третий: $56:14 = 4$; C_4H_8 – бутен. Его изомеры:



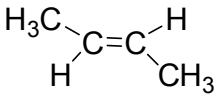
1-бутен



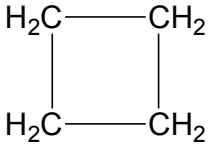
2-метилпропен



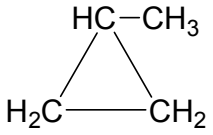
цис-2-бутен



транс-2-бутен



циклобутан



2-метилциклопропан

3. ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Способы получения и химические свойства

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

а) 1,4-дибромбутана

б) $HOH_2C-CH_2-CH_2-CH_2OH$

в) $H_2C=CH-CH_2-CH_2Cl$

г) $H_2C=CH-CH(OH)-CH_3$

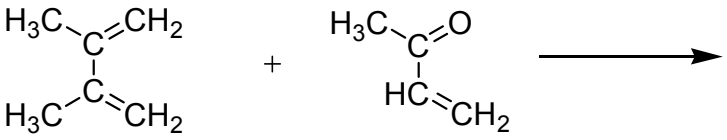
д) 1-бутена

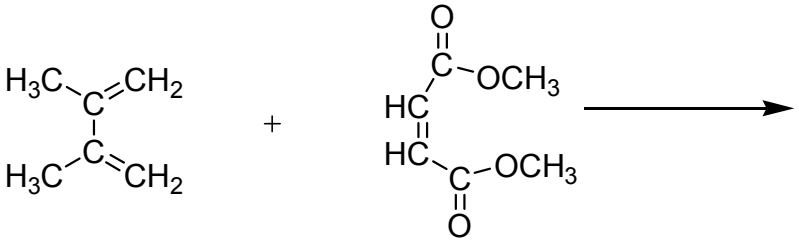
е) бутана

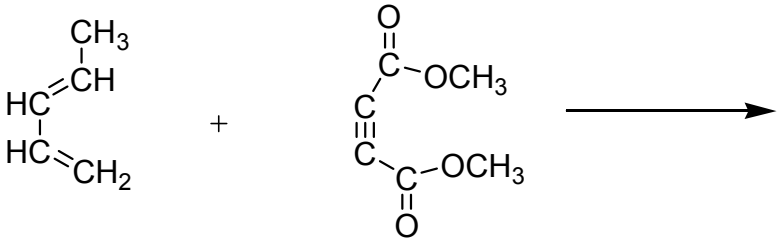
ж) циклогексена (по методу Зелинского Н. Д.)

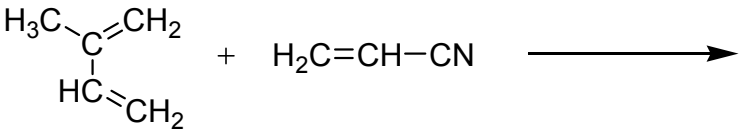
з) по методу Лебедева С. В.

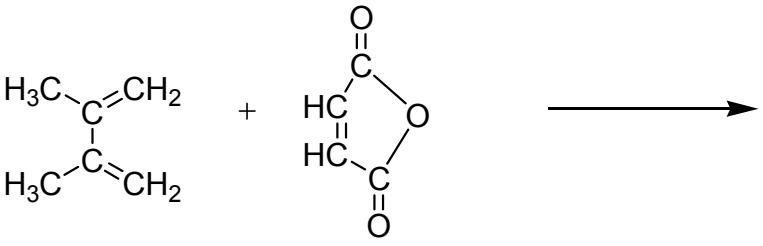
Задача 3.2. Напишите продукт реакции Дильса–Альдера:

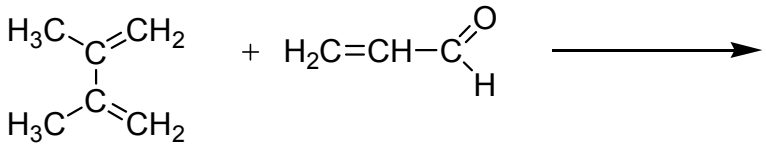
а) 

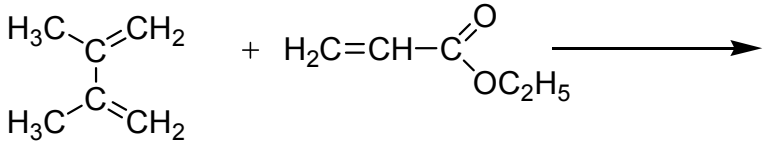
б) 

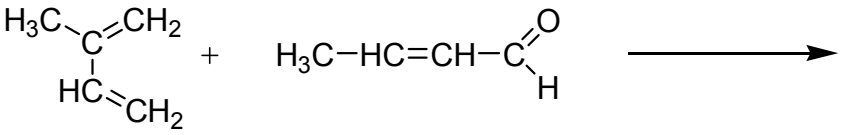
в) 

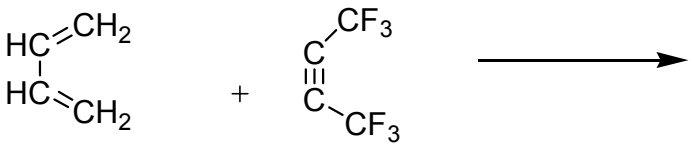
г) 

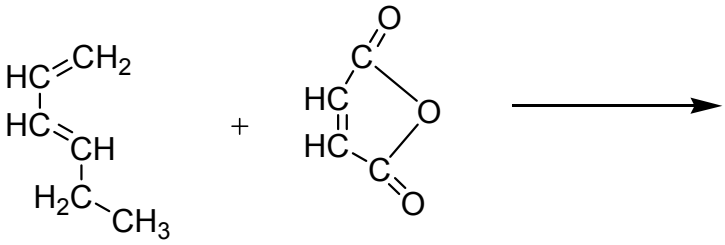
д) 

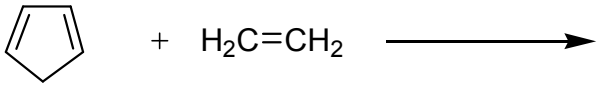
е) 

ж) 

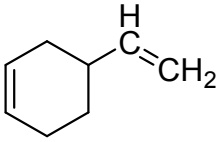
з) 

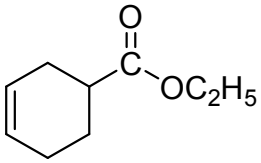
и) 

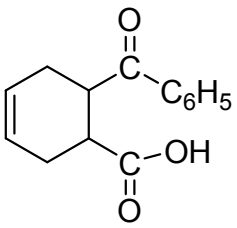
к) 

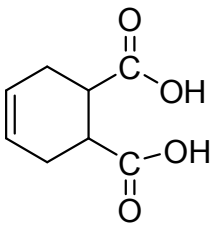
л) 

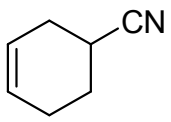
Задача 3.3. Предложите структуры и названия диенов и диенофилов, возможных предшественников следующих соединений, и приведите реакции диенового синтеза:

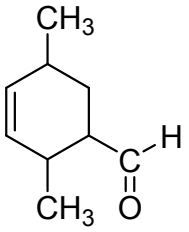
а) 

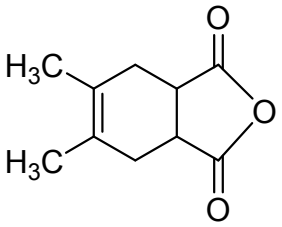
б) 

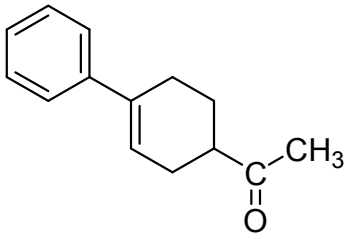
в) 

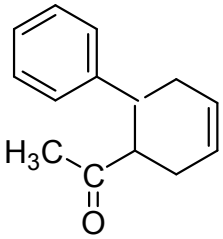
г) 

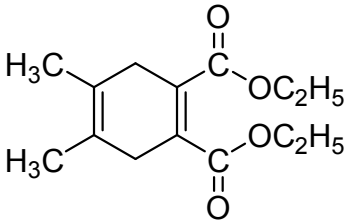
д) 

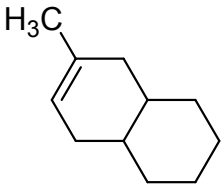
е) 

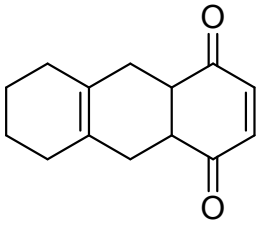
ж) 

з) 

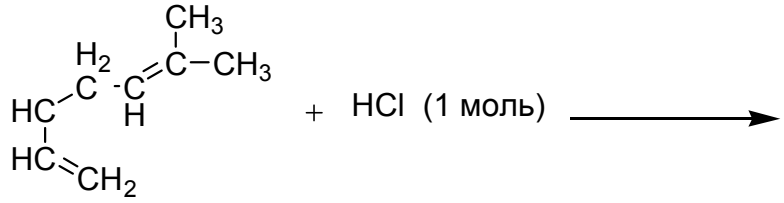
и) 

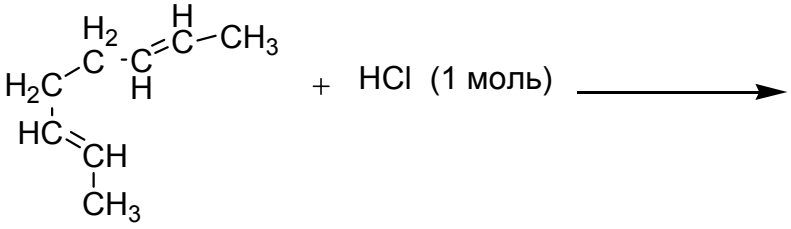
к) 

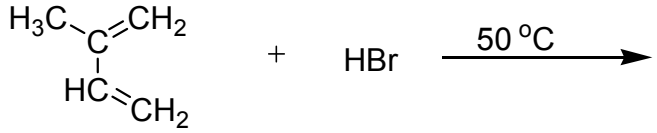
л) 

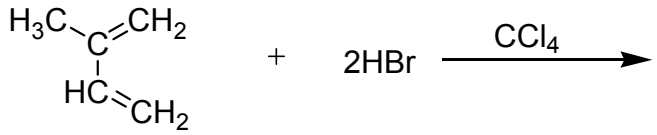
м) 

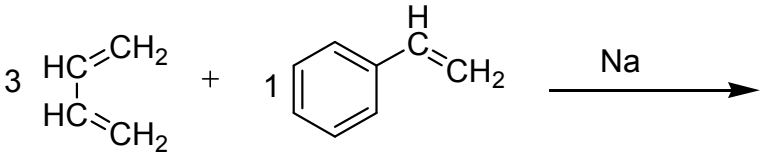
Задача 3.4. Напишите продукты следующих реакций:

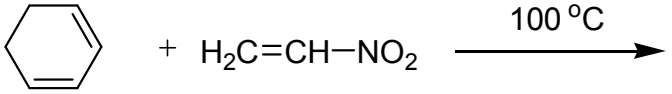
а) 

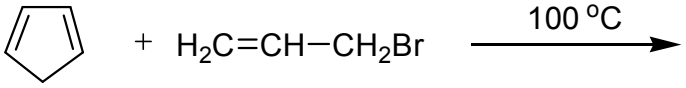
б) 

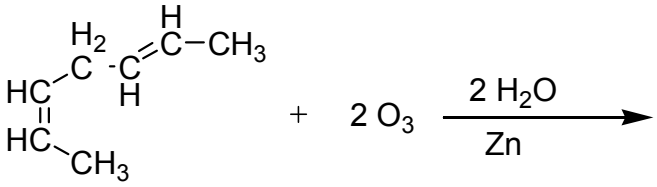
в) 
H3C
C
CH2
HC
CH2
+
HBr
50 °C

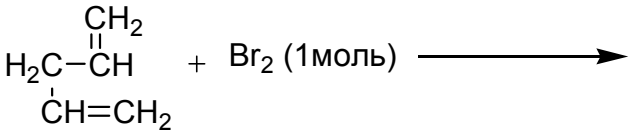
г) 
H3C
C
CH2
HC
CH2
+
2HBr
CCl4

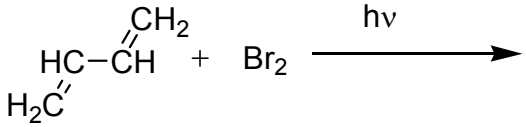
д) 
3
HC
CH2
HC
CH2
+
1
H
C
CH2
Na

е) 
+
H2C=CH−NO2
100 °C

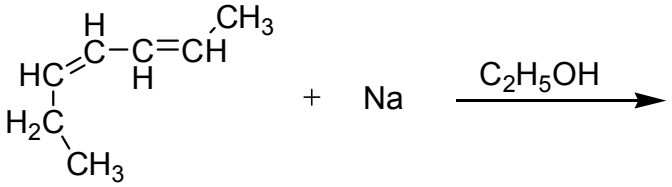
ж) 
+
H2C=CH−CH2Br
100 °C

з) 
H2
C
C
H
H
C−CH3
HC
HC
CH3
+
2 O3
2 H2O
Zn

и) 
CH2
H2C−CH
CH=CH2
+
Br2 (1моль)

к) 
CH2
HC−CH
H2C
+
Br2
hν

л) 
HC
CH2
HC
CH2
+
HBr
ROOR

м) 
H
C−C=CH
CH3
H
HC
H2C
CH3
+
Na
C2H5OH

Задача 3.5.

а) Какова структурная формула углеводорода C_6H_{10}, который при озонолизе образует смесь диацетила $CH_3COCOCH_3$ и формальдегида?

б) При добавлении 1,3-бутадиена к раствору тетрацианэтилена в тетрагидрофуране выделяется бесцветный кристаллический продукт состава $C_{10}H_6N_4$. Установите строение этого соединения.

в) Какое строение имеет диен C_5H_8, если при его озонолизе образуются формальдегид CH_2O, уксусный альдегид CH_3CHO и глиоксаль OHC–CHO?

г) При озонолизе диена состава C_6H_{10} образовались формальдегид CH_2O и янтарный альдегид $OHC–CH_2–CH_2–CHO$. Напишите структурную формулу исходного углеводорода и назовите его.

д) В результате действия брома на диеновый углеводород образовался 2,5-дибромгексен-3. Какова формула исходного углеводорода? В какие положения прошло присоединение?

е) Продукт присоединения двух атомов брома к 1,3-бутадиену при окислении в жестких условиях дает бромуксусную кислоту $BrCH_2COOH$. Как прошло присоединение брома к диену?

ж) Продукт 1,4-присоединения брома к алкадиену при озонолизе дает бромацетон $BrCH_2–CO–CH_3$. Какое строение имеет исходный углеводород?

з) Углеводород $C_{11}H_{20}$ при каталитическом гидрировании поглощает 2 моля водорода, а в результате энергичного окисления образует следующие вещества: $CH_3–CH_2–CO–CH_3$, $HOOC–CH_2–CH_2–COOH$ и $CH_3–CH_2–COOH$. Напишите его структуру, название и схемы всех превращений.

и) Какова структура углеводорода C_7H_{10}, который при гидрировании присоединяет 3 моля водорода, образуя соединение состава C_7H_{16}, а при окислении в жестких условиях дает $CH_3–CO–CH_2–CH_3$ и HOOC–COOH? Напишите уравнения всех реакций и назовите продукты.

к) Соединение C_3H_5Br при нагревании с металлическим натрием дает углеводород C_6H_{10}, при окислении которого $KMnO_4$ в кислой среде образуется янтарная кислота $HOOC–CH_2–CH_2–COOH$. Установите строение исходного соединения. Приведите схемы реакций.

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

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

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

ОТВЕТЫ НА РАЗДЕЛ «ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ»

Способы получения и химические свойства

Задача 3.1.

а) $BrH_2C-CH_2-CH_2\text{-}CH_2Br \xrightarrow{KOH\ (спирт.)} H_2C{=}HC-CH{=}CH_2 + 2\ HBr$

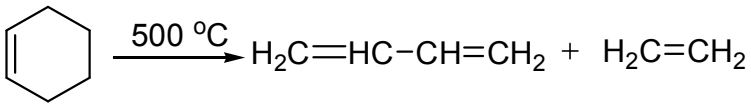
б) $HOH_2C-CH_2-CH_2\text{-}CH_2OH \xrightarrow{Al_2O_3,\ t\ ^oC} H_2C{=}HC-CH{=}CH_2 + 2\ H_2O$

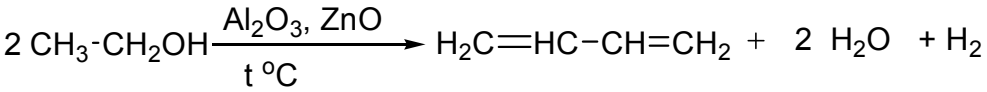
в) $H_2C{=}HC-CH_2\text{-}CH_2Cl \xrightarrow{KOH\ (спирт.)} H_2C{=}HC-CH{=}CH_2 + HCl$

г) $H_2C{=}HC-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \xrightarrow[t\ ^oC]{Al_2O_3} H_2C{=}HC-CH{=}CH_2 + H_2O$

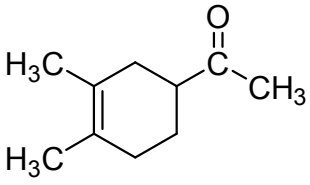
д) $H_2C{=}HC-CH_2\text{-}CH_3 \xrightarrow[t\ ^oC]{Al_2O_3/Cr_2O_3} H_2C{=}HC-CH{=}CH_2 + H_2$

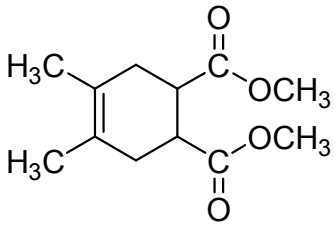
е) $H_3C-H_2C-CH_2\text{-}CH_3 \xrightarrow[t\ ^oC]{Al_2O_3/Cr_2O_3} H_2C{=}HC-CH{=}CH_2 + 2\ H_2$

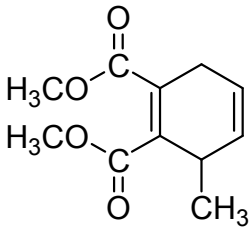
ж) 

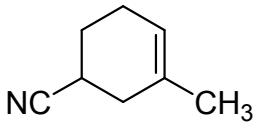
з) 

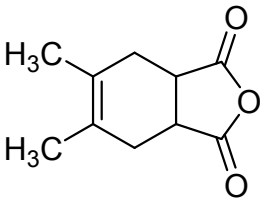
Задача 3.2.

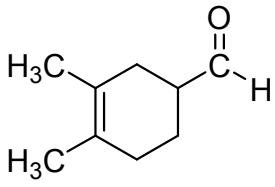
а) 

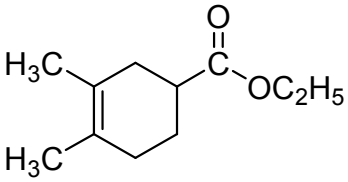
б) 

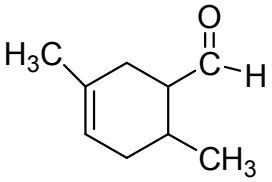
в) 

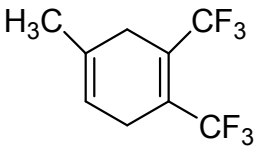
г) 

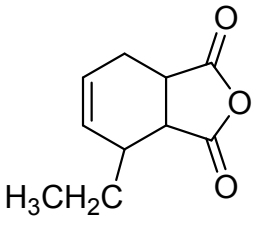
д) 

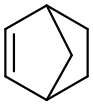
е) 

ж) 

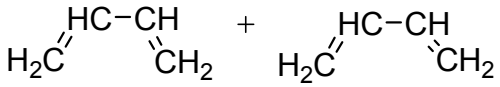
з) 

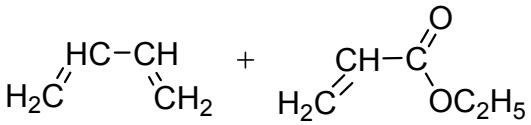
и) 

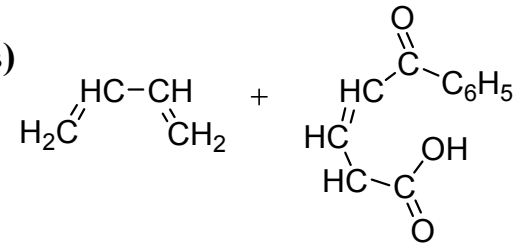
к) 

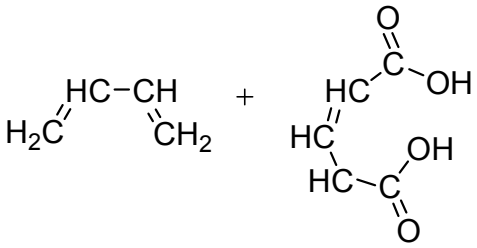
л) 

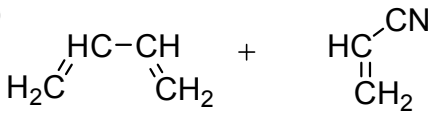
Задача 3.3.

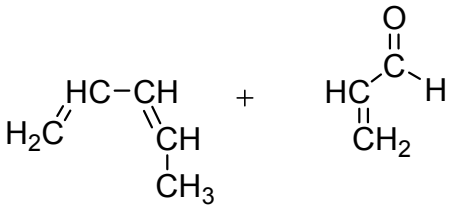
а) 

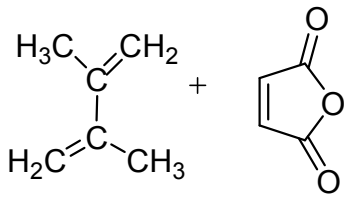
б) 

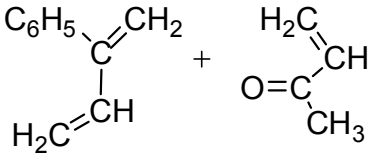
в) 

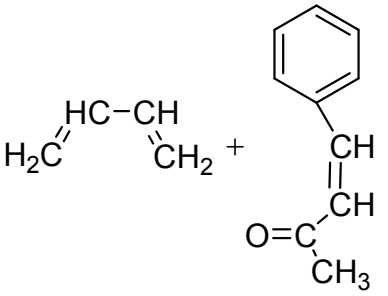
г) 

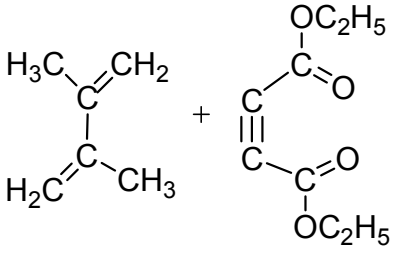
д) 

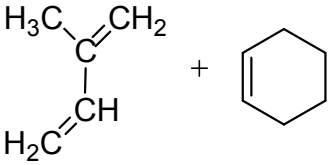
е) 

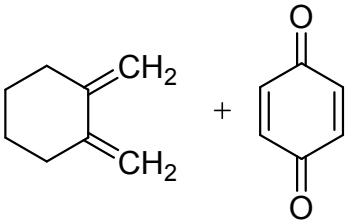
ж) 

з) 

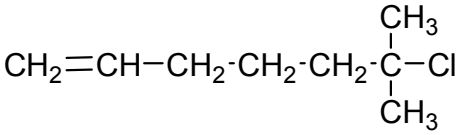
и) 

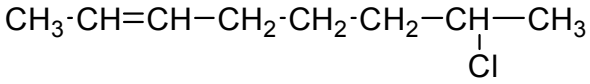
к) 

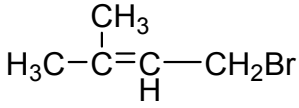
л) 

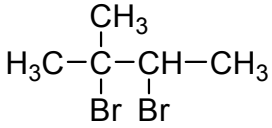
м) 

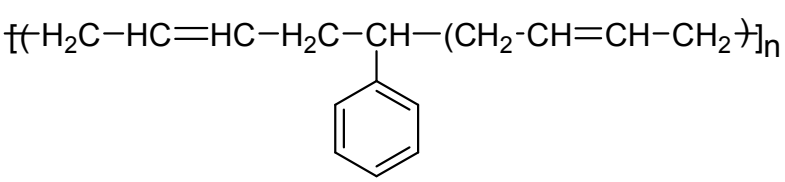
Задача 3.4.

а) 

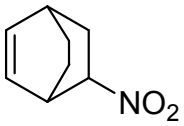
б) 

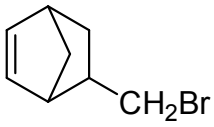
в) 

г) 

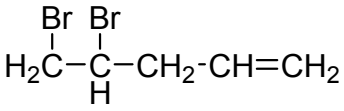
д) 

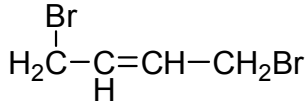
синтетический каучук Буна

е) 

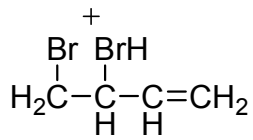
ж) 

з) 

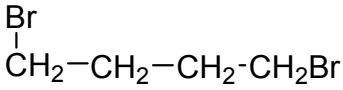
и) 

к) 

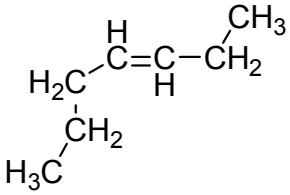
основной продукт



побочный продукт

л) 

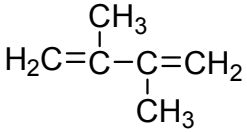
основной продукт

м) 

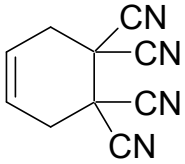
Определение структурной формулы

Задача 3.5.

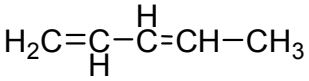
а) C_6H_{10}



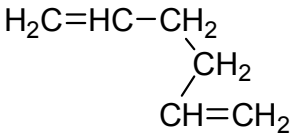
б) $C_{10}H_6N_4$



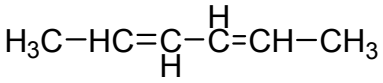
в) C_5H_8



г) C_6H_{10}

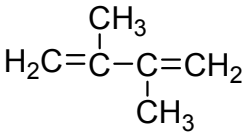


д) C_5H_8

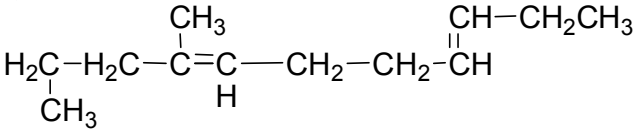


е) 1,4-присоединение

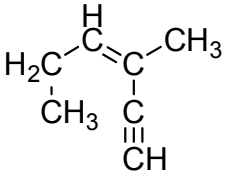
ж)



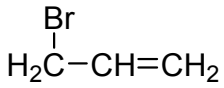
з) $C_{11}H_{20}$



и) C_7H_{10}



к) C_3H_5Br



л)

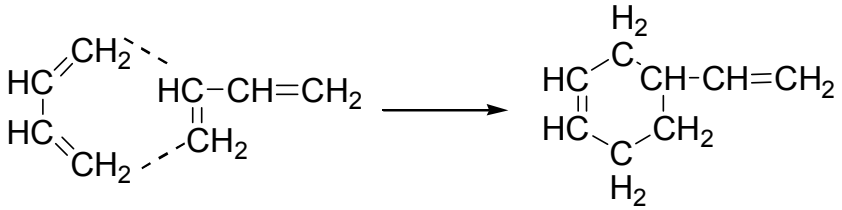
а) 2,3-дибромпропановая кислота и CO_2

б) бромуксусная кислота

м) Из анализа данных задачи следует, что:

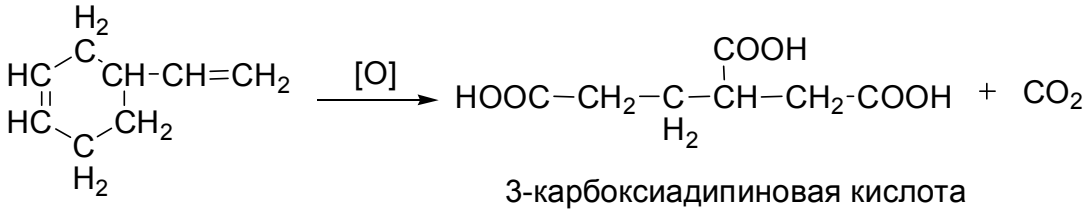
а) димер содержит шестичленный цикл (т. к. дает при гидрировании этилциклогексен);

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



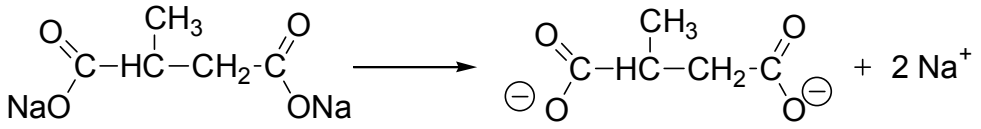
4-винил-1-циклогексен

Окисление димера приводит к образованию карбоксиадипиновой кислоты и CO_2:

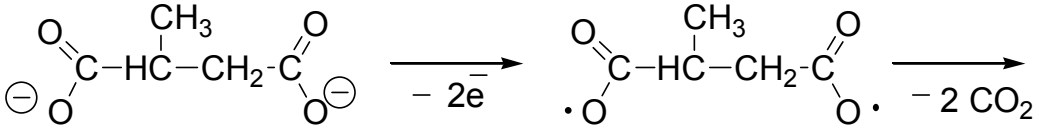


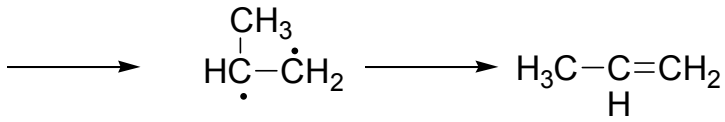
3-карбоксиадипиновая кислота

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

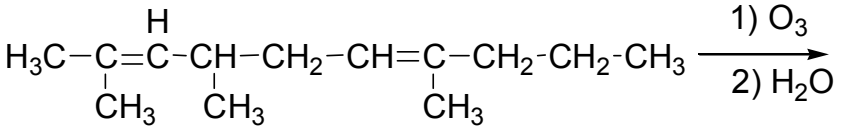


Анод:

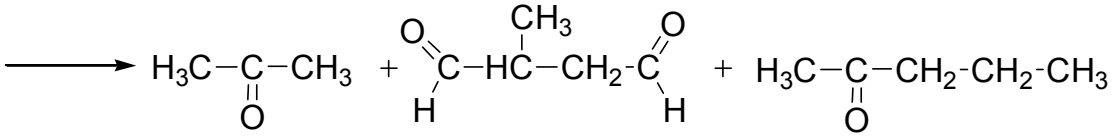




На основании продуктов озонолиза представим формулу олефина (I):



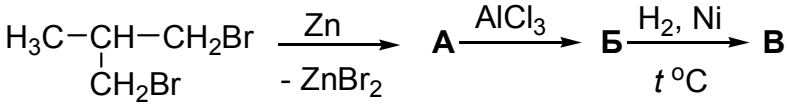
2,7-диметил-2,6-декадиен



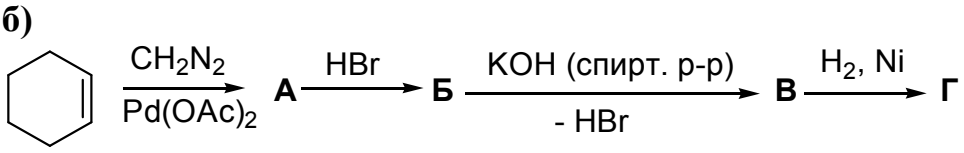
4. ЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Задача 4.1. Осуществите следующие превращения:

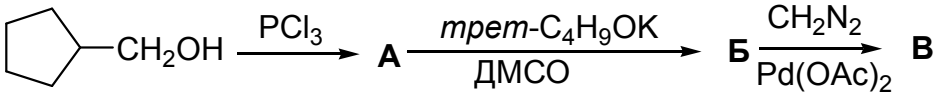
а)



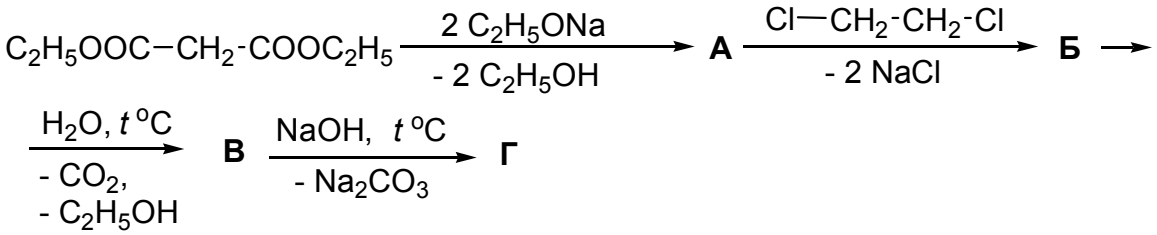
б)



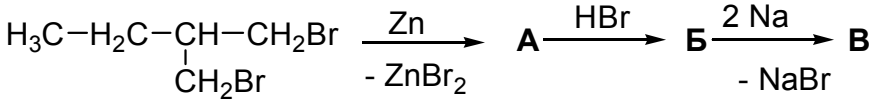
в)



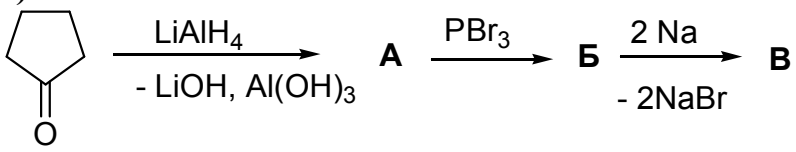
г)



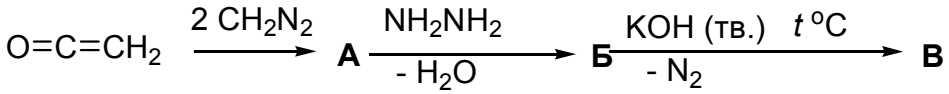
д)



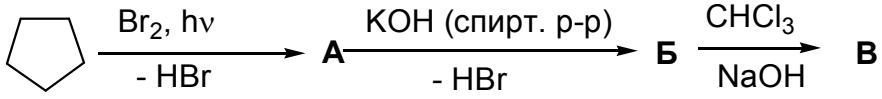
е)



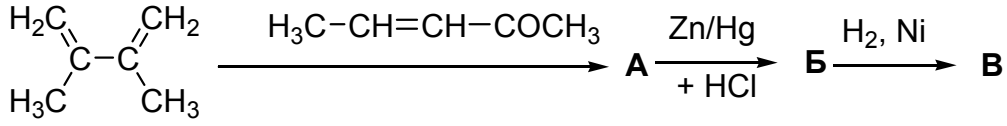
ж)



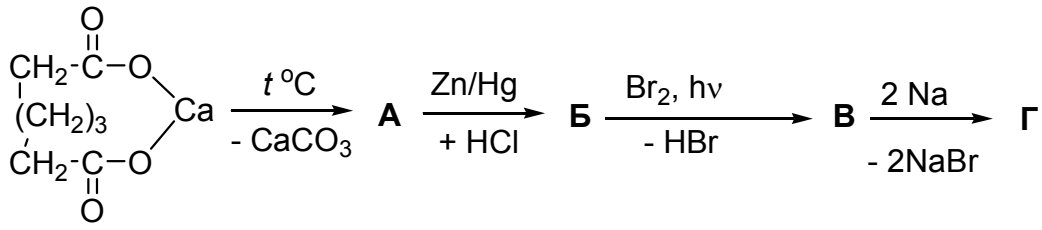
з)



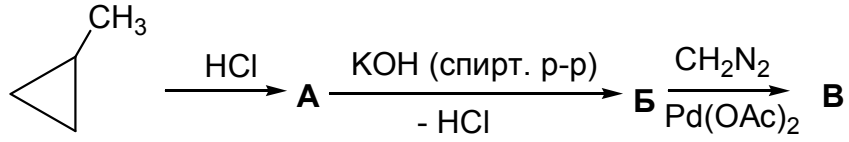
и)


H2C
CH2
C
C
H3C
CH3
H3C−CH=CH−COCH3
А
Zn/Hg
+ HCl
Б
H2, Ni
В

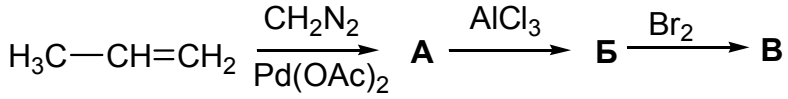
к)


O
CH2-C−O
(CH2)3
CH2-C−O
O
Ca
t °C
- CaCO3
А
Zn/Hg
+ HCl
Б
Br2, hν
- HBr
В
2 Na
- 2NaBr
Г

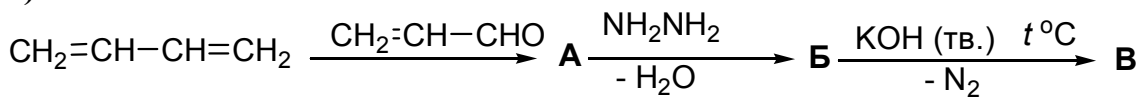
л)


CH3
HCl
А
KOH (спирт. р-р)
- HCl
Б
CH2N2
Pd(OAc)2
В

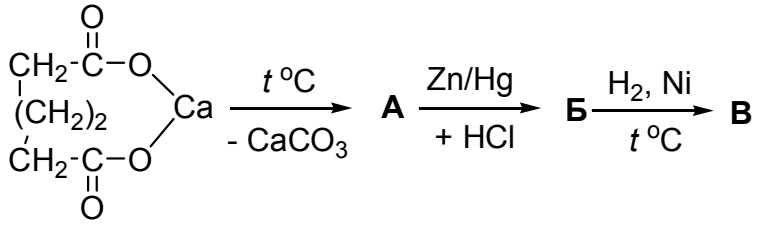
м)


H3C—CH=CH2
CH2N2
Pd(OAc)2
А
AlCl3
Б
Br2
В

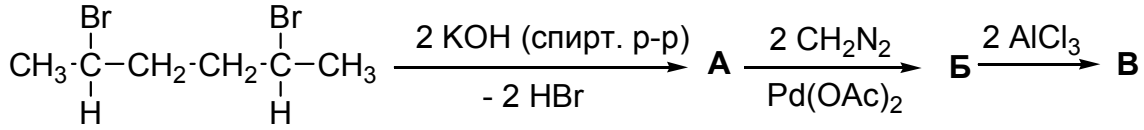
н)


CH2=CH−CH=CH2
CH2=CH−CHO
А
NH2NH2
- H2O
Б
KOH (тв.)
t °C
- N2
В

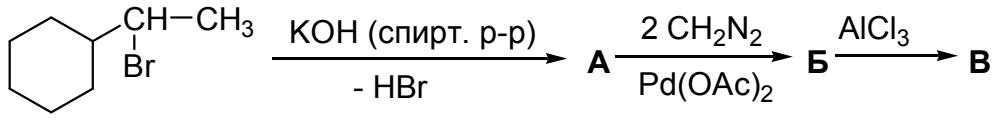
о)


O
CH2-C−O
(CH2)2
CH2-C−O
O
Ca
t °C
- CaCO3
А
Zn/Hg
+ HCl
Б
H2, Ni
t °C
В

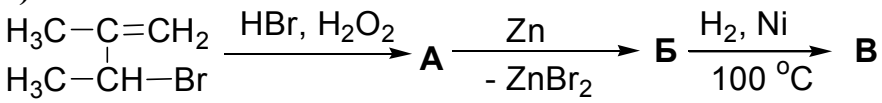
п)


Br
CH3-C−CH2-CH2-C−CH3
H
Br
H
2 KOH (спирт. р-р)
- 2 HBr
А
2 CH2N2
Pd(OAc)2
Б
2 AlCl3
В

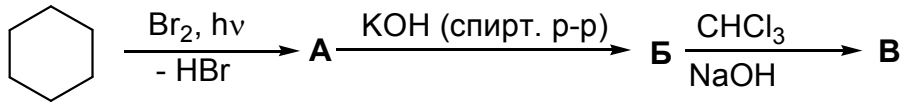
р)


CH−CH3
Br
KOH (спирт. р-р)
- HBr
А
2 CH2N2
Pd(OAc)2
Б
AlCl3
В

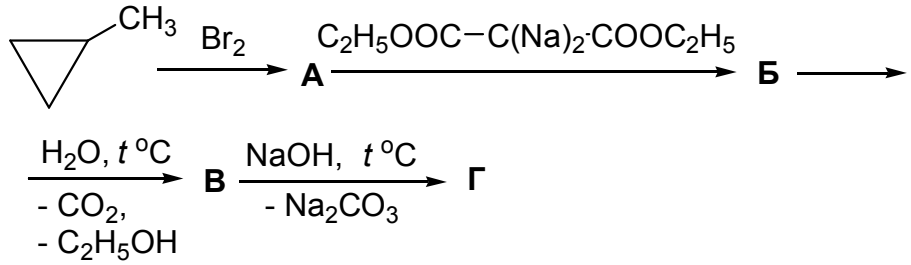
с)


H3C–C=CH2
H3C–CH–Br
HBr, H2O2
А
Zn
- ZnBr2
Б
H2, Ni
100 °C
В

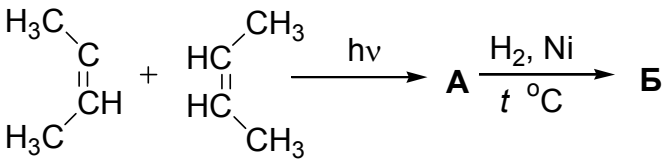
т)


Br2, hν
- HBr
А
KOH (спирт. р-р)
Б
CHCl3
NaOH
В

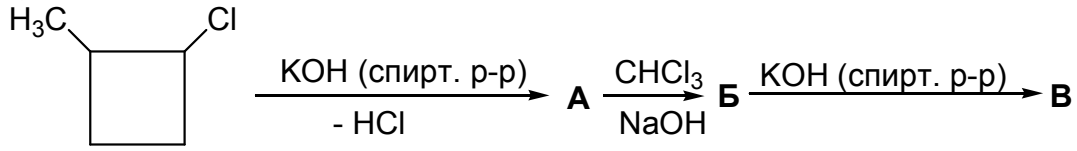
у)


CH3
Br2
А
C2H5OOC–C(Na)2·COOC2H5
Б
H2O, t °C
- CO2,
- C2H5OH
В
NaOH, t °C
- Na2CO3
Г

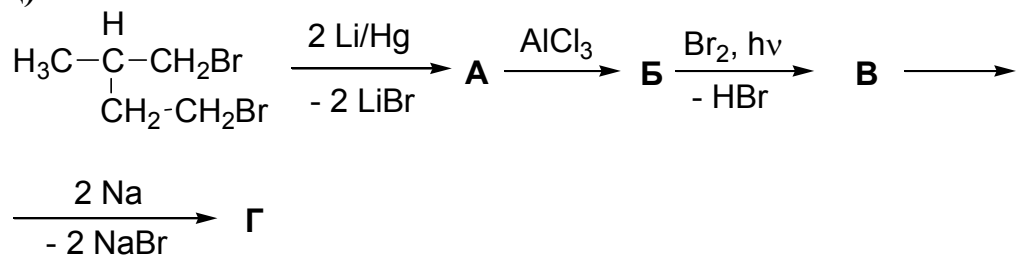
ф)


H3C
C
CH
H3C
+
HC
CH3
HC
CH3
hν
А
H2, Ni
t °C
Б

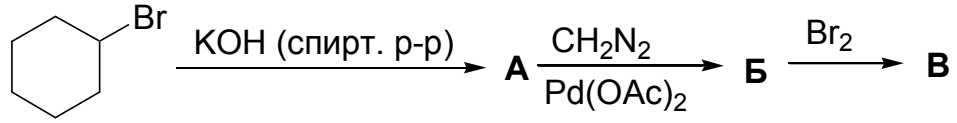
х)


H3C
Cl
KOH (спирт. р-р)
- HCl
А
CHCl3
NaOH
Б
KOH (спирт. р-р)
В

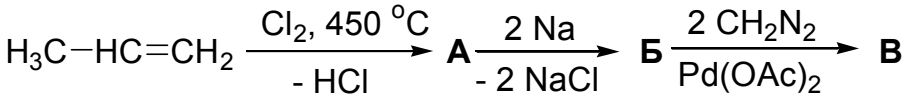
ц)


H
H3C–C–CH2Br
CH2-CH2Br
2 Li/Hg
- 2 LiBr
А
AlCl3
Б
Br2, hν
- HBr
В
2 Na
- 2 NaBr
Г

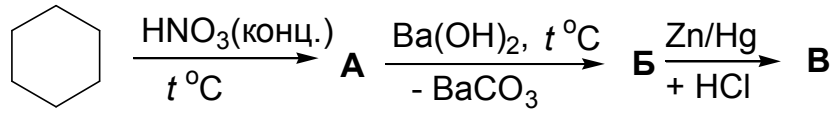
ч)


Br
KOH (спирт. р-р)
А
CH2N2
Pd(OAc)2
Б
Br2
В

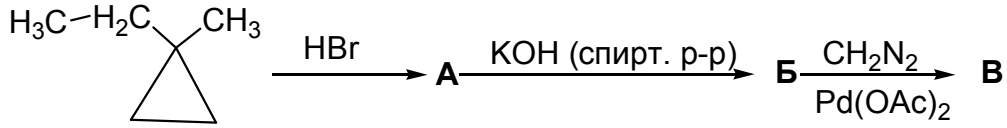
ш)



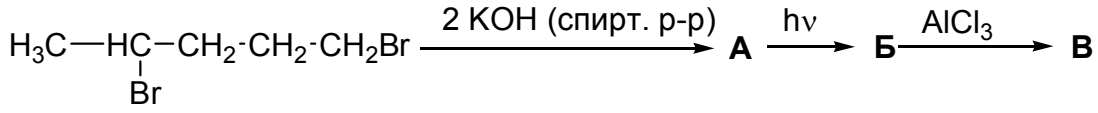
щ)



э)



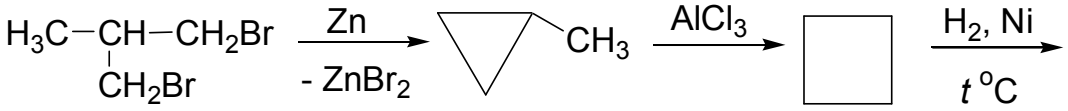
ю)

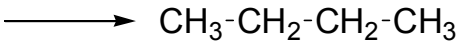


ОТВЕТЫ НА РАЗДЕЛ «ЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ»

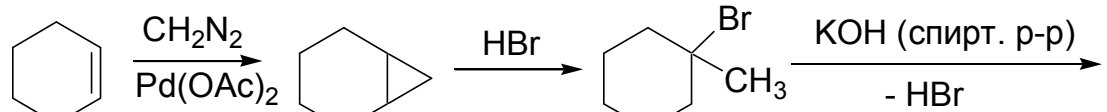
Задача 4.1.

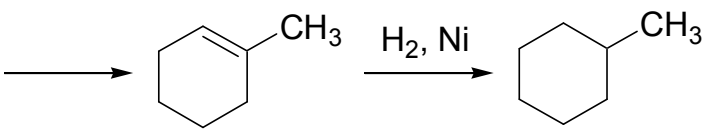
а)



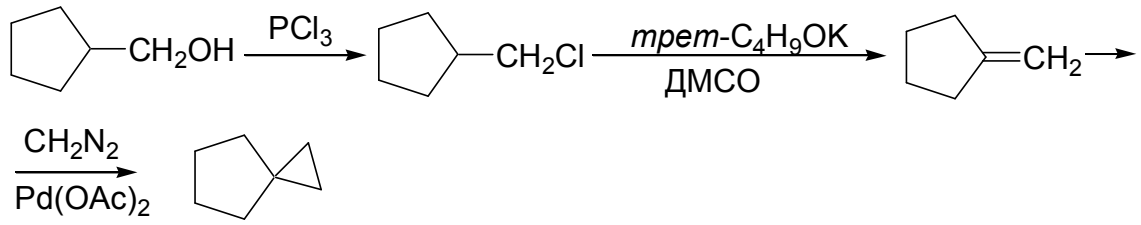


б)

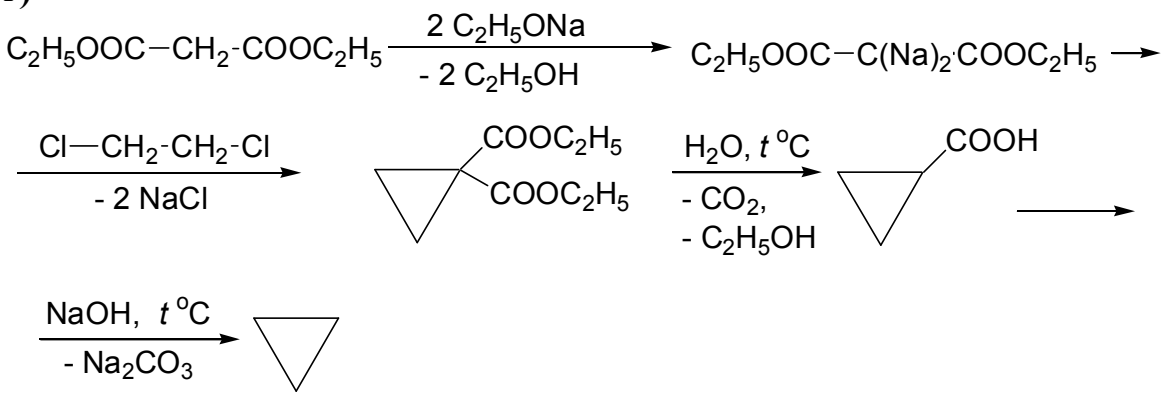




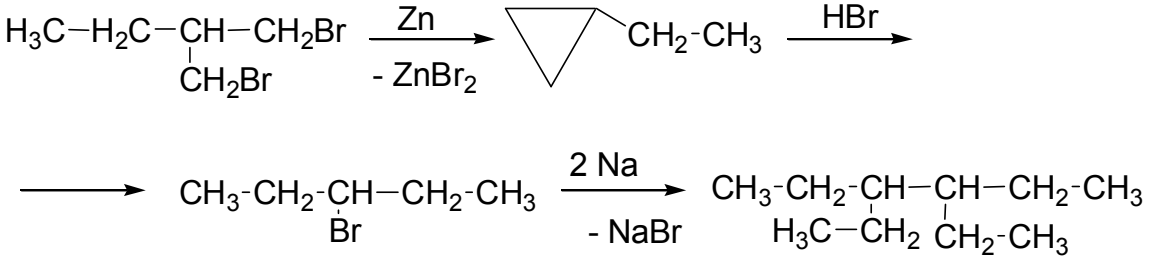
в)


CH2OH
PCl3
CH2Cl
трет-C4H9OK
ДМСО
CH2
CH2N2
Pd(OAc)2

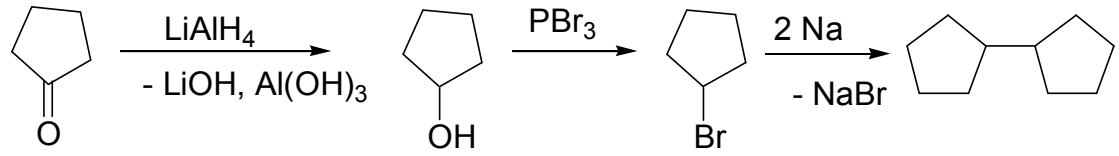
г)


C2H5OOC–CH2-COOC2H5
2 C2H5ONa
- 2 C2H5OH
C2H5OOC–C(Na)2·COOC2H5
Cl–CH2-CH2-Cl
- 2 NaCl
COOC2H5
COOC2H5
H2O, t °C
- CO2,
- C2H5OH
COOH
NaOH, t °C
- Na2CO3

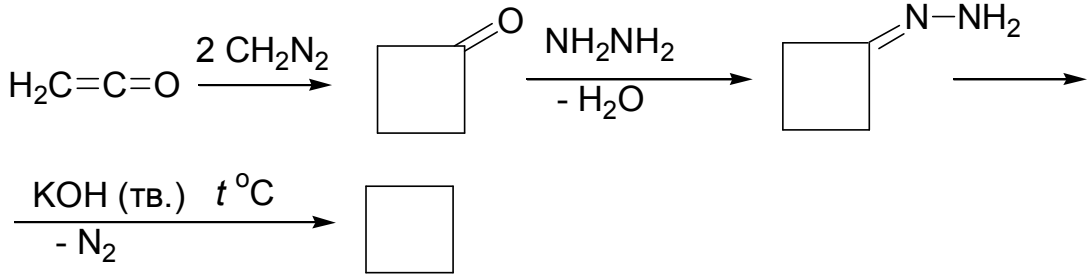
д)


H3C–H2C–CH–CH2Br
CH2Br
Zn
- ZnBr2
CH2-CH3
HBr
CH3-CH2-CH–CH2-CH3
Br
2 Na
- NaBr
CH3-CH2-CH–CH–CH2-CH3
H3C–CH2
CH2-CH3

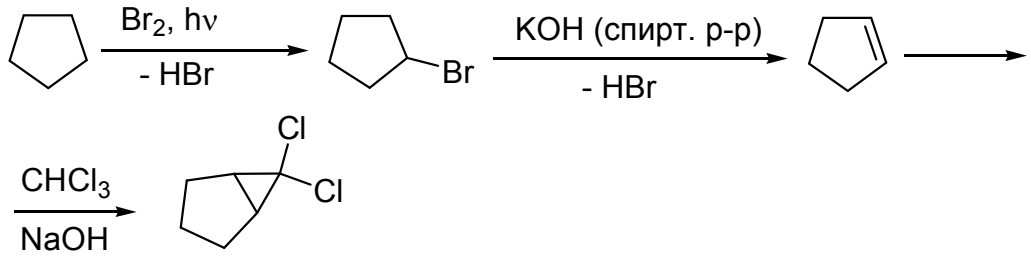
е)


O
LiAlH4
- LiOH, Al(OH)3
OH
PBr3
Br
2 Na
- NaBr

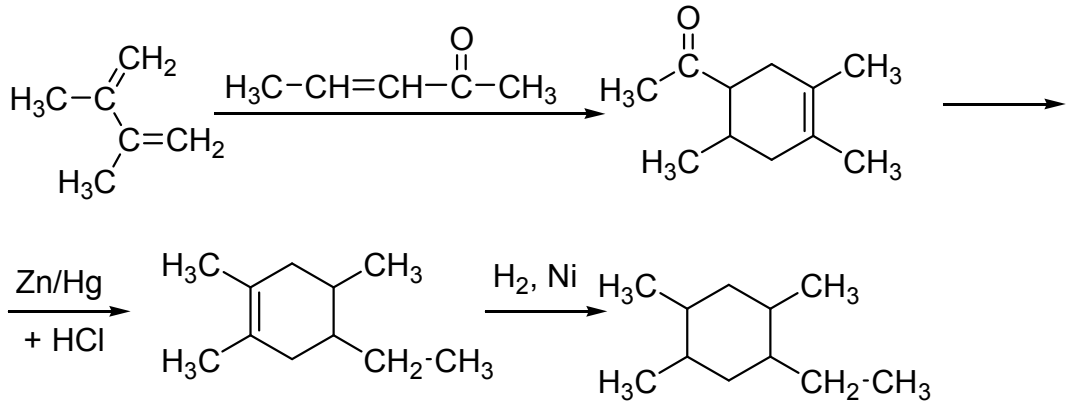
ж)


H2C=C=O
2 CH2N2
O
NH2NH2
- H2O
N–NH2
KOH (тв.) t °C
- N2

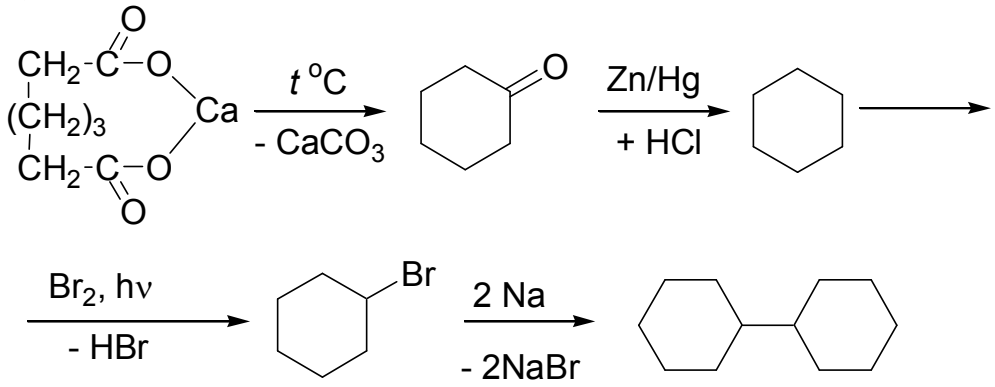
з)


Br2, hν
- HBr
Br
KOH (спирт. р-р)
- HBr
CHCl3
NaOH
Cl
Cl

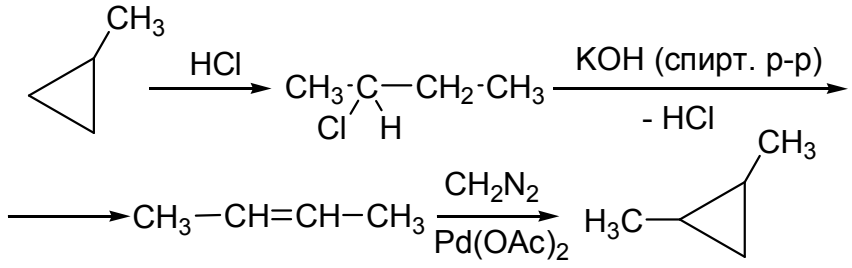
и)


H3C–C
CH2
C=CH2
H3C
H3C–CH=CH–C–CH3
O
H3C
CH3
H3C
CH3
Zn/Hg
+ HCl
H3C
CH3
H3C
CH2-CH3
H2, Ni
H3C
CH3
H3C
CH2-CH3

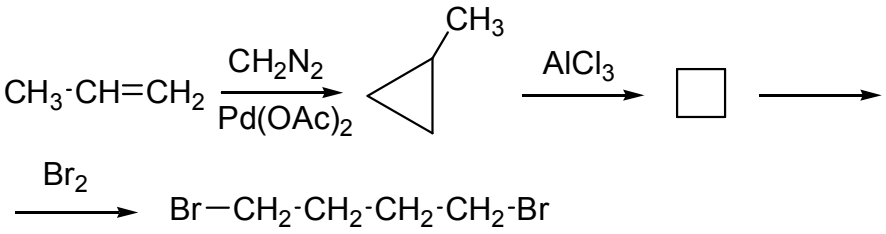
к)


CH2-C–O
(CH2)3
CH2-C–O
O
O
Ca
O
t °C
- CaCO3
O
Zn/Hg
+ HCl
Br2, hν
- HBr
Br
2 Na
- 2NaBr

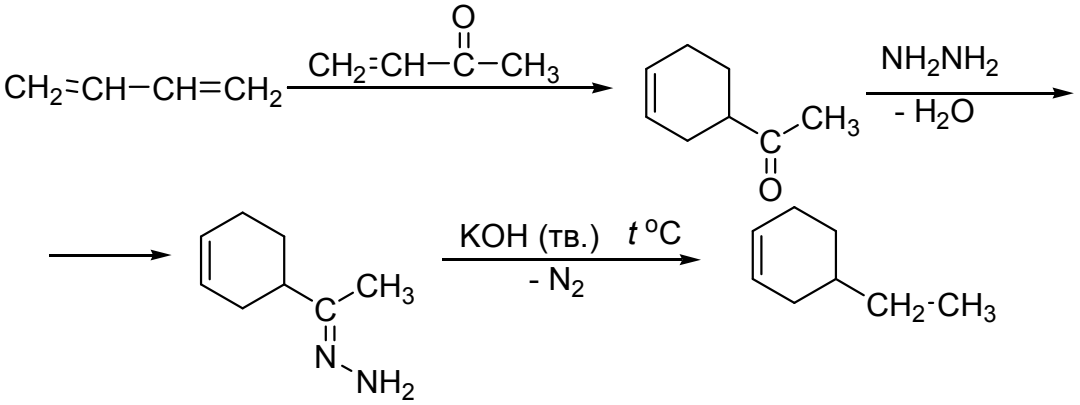
л)


CH3
HCl
CH3-C–CH2-CH3
Cl H
KOH (спирт. р-р)
- HCl
CH3–CH=CH–CH3
CH2N2
Pd(OAc)2
H3C
CH3

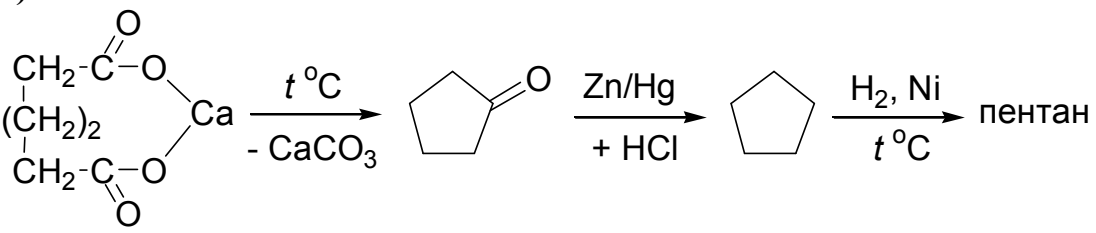
м)


CH3-CH=CH2
CH2N2
Pd(OAc)2
CH3
AlCl3
Br2
Br—CH2-CH2-CH2-CH2-Br

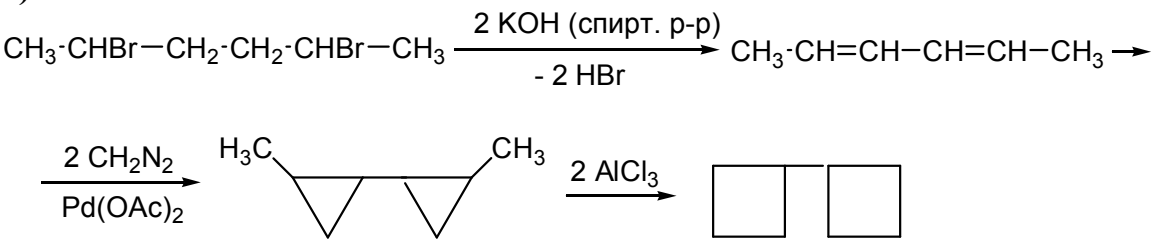
н)


CH2=CH—CH=CH2
CH2=CH—C—CH3
O
NH2NH2
- H2O
CH3
C
O
N
NH2
KOH (тв.) t °C
- N2
CH2-CH3

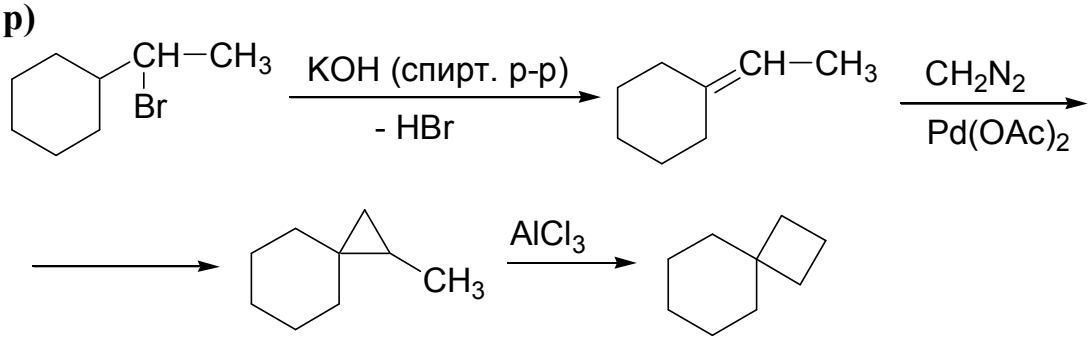
о)


CH2-C—O
(CH2)2
CH2-C—O
O
Ca
t °C
- CaCO3
O
Zn/Hg
+ HCl
H2, Ni
t °C
пентан

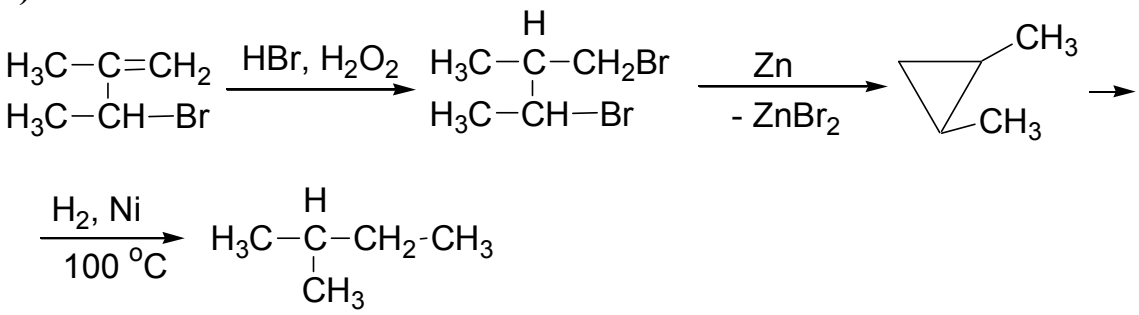
п)


CH3-CHBr—CH2-CH2-CHBr—CH3
2 KOH (спирт. р-р)
- 2 HBr
CH3-CH=CH—CH=CH—CH3
2 CH2N2
Pd(OAc)2
H3C
CH3
2 AlCl3

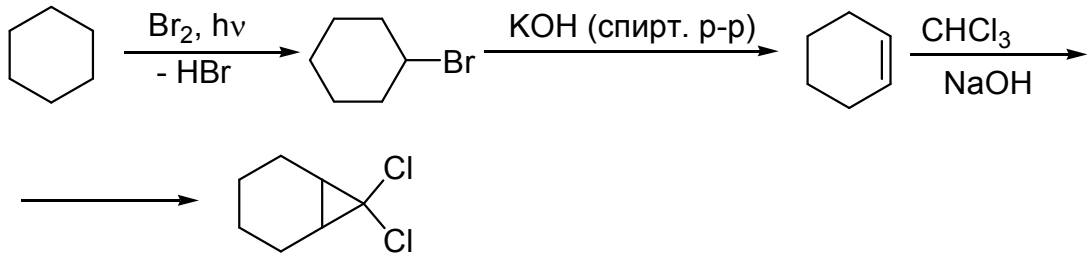
р)


CH—CH3
Br
KOH (спирт. р-р)
- HBr
CH—CH3
CH2N2
Pd(OAc)2
CH3
AlCl3

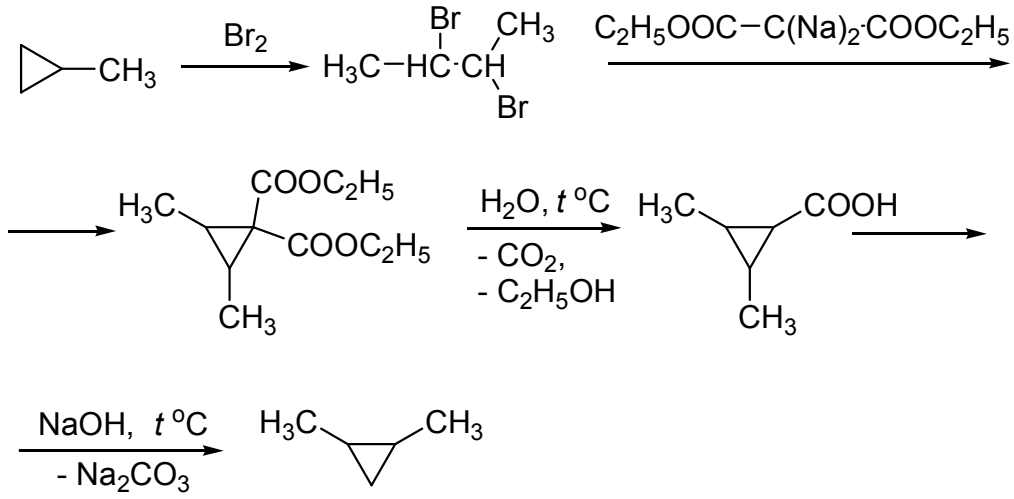
с)


H3C–C=CH2
H3C–CH–Br
HBr, H2O2
H3C–C–CH2Br
H3C–CH–Br
H
Zn
- ZnBr2
CH3
CH3
H2, Ni
100 °C
H3C–C–CH2-CH3
H
CH3

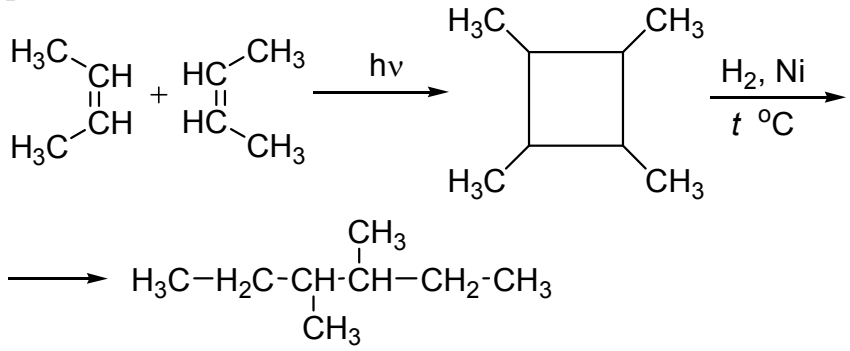
т)


Br2, hν
- HBr
Br
KOH (спирт. р-р)
CHCl3
NaOH
Cl
Cl

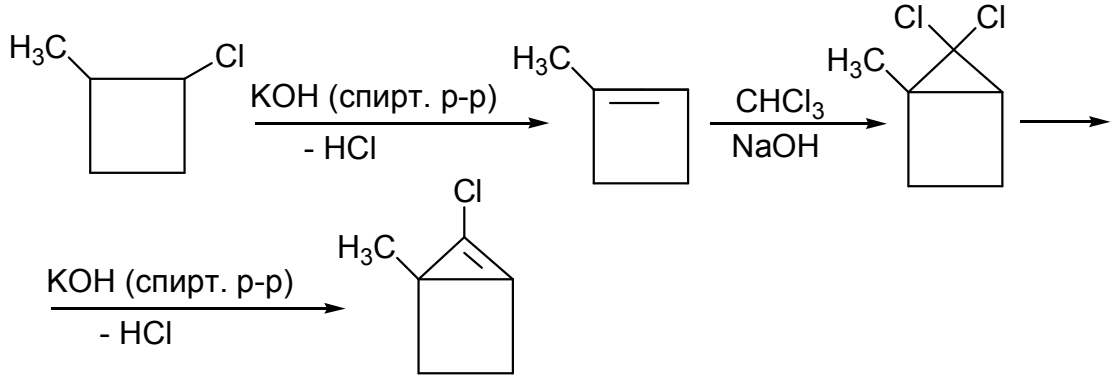
у)


CH3
Br2
Br
CH3
H3C–HC-CH
Br
C2H5OOC–C(Na)2-COOC2H5
H3C
COOC2H5
COOC2H5
CH3
H2O, t °C
- CO2,
- C2H5OH
H3C
COOH
CH3
NaOH, t °C
- Na2CO3
H3C
CH3

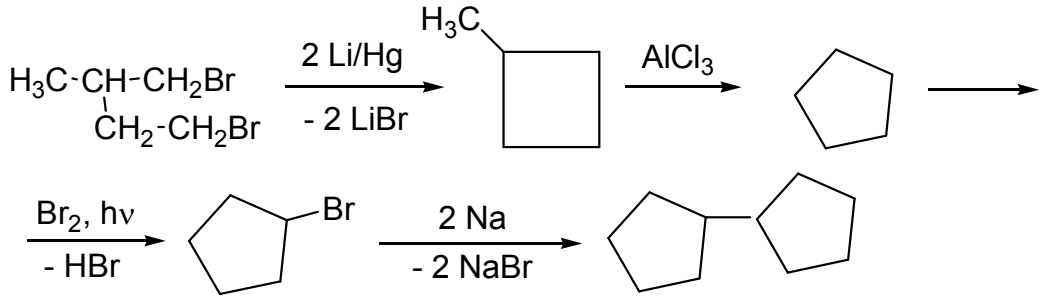
ф)


H3C
CH
CH
H3C
+
HC
CH3
HC
CH3
hν
H3C
CH3
H3C
CH3
H2, Ni
t °C
CH3
H3C–H2C-CH-CH–CH2-CH3
CH3

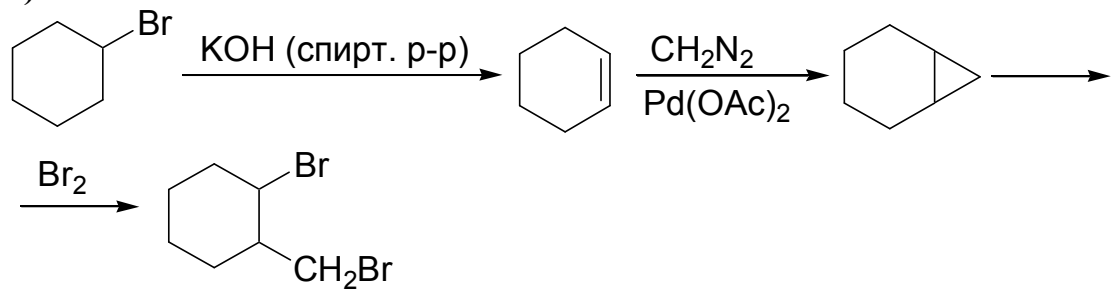
х)


H3C
Cl
KOH (спирт. р-р)
- HCl
H3C
CHCl3
NaOH
Cl
Cl
H3C
KOH (спирт. р-р)
- HCl
Cl
H3C

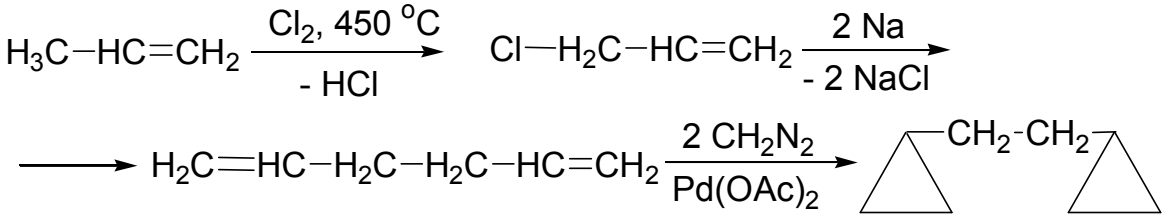
ц)


H3C-CH-CH2Br
CH2-CH2Br
2 Li/Hg
- 2 LiBr
H3C
AlCl3
Br2, hν
- HBr
Br
2 Na
- 2 NaBr

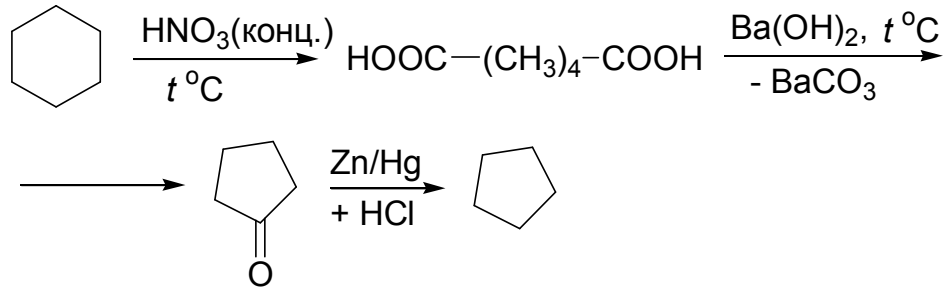
ч)


Br
KOH (спирт. р-р)
CH2N2
Pd(OAc)2
Br2
Br
CH2Br

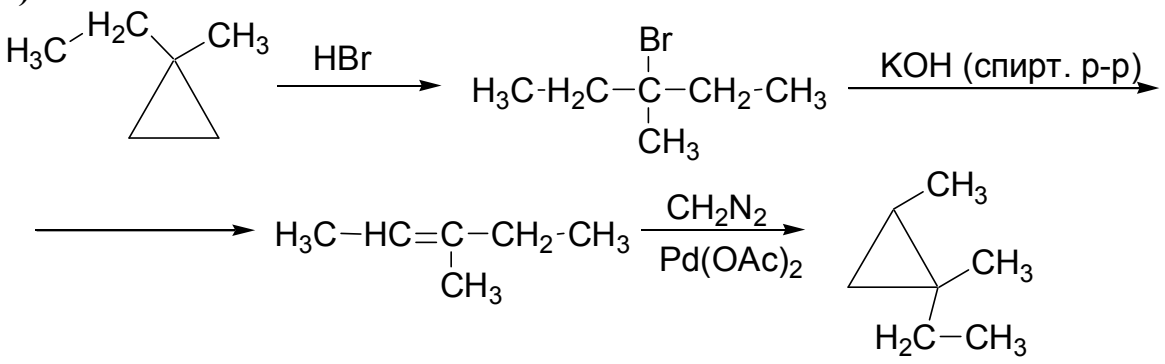
ш)


H3C–HC=CH2
Cl2, 450 °C
- HCl
Cl–H2C–HC=CH2
2 Na
- 2 NaCl
H2C=HC–H2C–H2C–HC=CH2
2 CH2N2
Pd(OAc)2
CH2-CH2

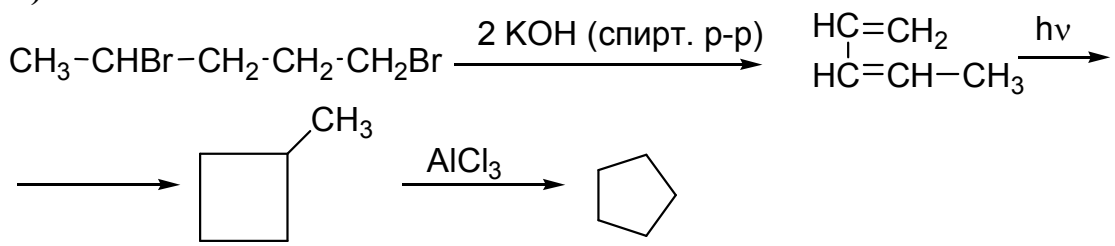
щ)


HNO3(конц.)
t °C
HOOC—(CH3)4—COOH
Ba(OH)2, t °C
- BaCO3
Zn/Hg
+ HCl
O

э)


H3C
H2C
CH3
HBr
Br
H3C-H2C—C—CH2-CH3
CH3
KOH (спирт. р-р)
H3C—HC=C—CH2-CH3
CH3
CH2N2
Pd(OAc)2
CH3
CH3
H2C—CH3

ю)


CH3—CHBr—CH2-CH2-CH2Br
2 KOH (спирт. р-р)
HC=CH2
HC=CH—CH3
hν
CH3
AlCl3

5. АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Способы получения

Задача 5.1.

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

а) 1,1-дибром-3-метилбутан
б) 2,2-дибромбутан
в) 1,2-дибром-3-метилбутан
г) 1,2-дибромбутан
д) 2,2-дихлорпропан
е) 2,3-дихлор-4-метилгексан
ж) 1,2-дибром-3,3-диметилбутан
з) 1,2-дихлор-4,4-диметилпентан
и) 2,2-дихлор-3,3-диметилбутан
к) 3,3-дихлорпентан
л) 1,1-дииод-3-метилбутан
м) 3,4-дибром-2,2-диметилпентан

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

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

Задача 5.2.

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

а) 1-пентен в пропилацетилен

б) 3-метил-1-бутен в 3-метил-1-бутин

в) 1-гексен в бутилацетилен

г) 3,3-диметил-1-бутен в 3,3-диметил-1-бутин

д) 1-бутин в 2-бутин

е) 1-пентин в 2-пентин

ж) 4-метил-1-пентен в 4-метил-2-пентин

з) бромистый бутил в 1-бутин

и) пропиловый спирт в метилацетилен

к) 3,3-диметил-1-бутанол в *трет*-бутилацетилен

л) 1-бром-4-метилпентан в 4-метил-2-пентин

м) амиловый спирт в пропилацетилен

н) ацетон в метилацетилен

о) 3-метил-1-хлорбутан в изопропилацетилен

п) 2-пентанол в метилэтилацетилен

р) 2-бутен в 2-бутин

с) 1-пентанол в 1-пентин

т) изопропилэтилен в изопропилацетилен

у) изоамилэтилен в метилизобутилацетилен

ф) изоамиловый спирт в изопропилацетилен

х) диэтилкетон в метилэтилацетилен

ц) дипропилкетон в этилпропилацетилен

ч) ацетальдегид в ацетилен

ш) пропионовый альдегид в метилацетилен

щ) 4-метил-1-пентен в 4-метил-2-пентин

э) изопентиловый спирт в 3-метил-1-бутин

ю) 4-метил-1-пентен в метилизопропилацетилен

Задача 5.3.

Используя в качестве исходных веществ ацетилен, амид натрия и соответствующий алкилгалогенид, получите следующие гомологи ацетилена.

а) диэтилацетилен

б) метилацетилен

в) бутилацетилен

г) *втор*-бутилацетилен

д) ди-*втор*-бутилацетилен

е) диизобутилацетилен

ж) дибутилацетилен

з) диизопропилацетилен

и) изоамилацетилен

к) метилизобутилацетилен

л) пентиламилацетилен
м) неопентилацетилен
н) метилэтилацетилен
о) изопропилацетилен
п) этилизопропилацетилен
р) изобутилацетилен
с) бутилизобутилацетилен
т) пропилацетилен
у) дипропилацетилен
ф) диметилацетилен
х) аллилацетилен
ц) диаллилацетилен
ч) дибутилацетилен
ш) диметилцетиленилметан
щ) диэтилацетиленилметан
э) этилацетилен
ю) метилпентилацетилен

Химические свойства

Задача 5.4.

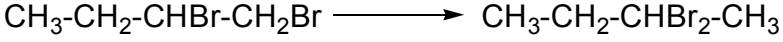
Какие гомологи ацетилена нужно взять, чтобы получить по реакции М.Г. Кучерова следующие кетоны? Напишите уравнения реакций, укажите их условия. Объясните, почему получаются кетоны, а не непредельные спирты.

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

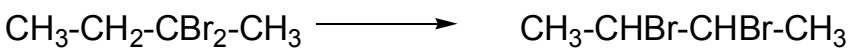
Задача 5.5.

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

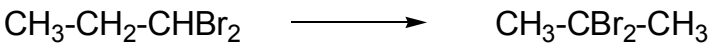
а)



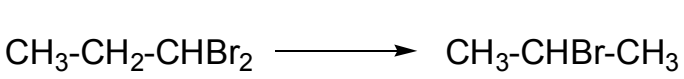
б)



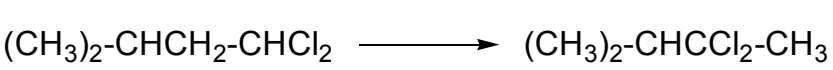
в)



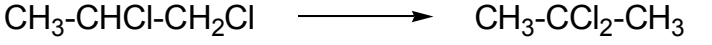
г)



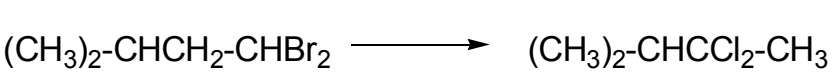
д)



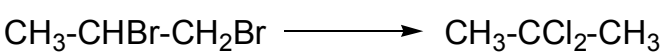
е)



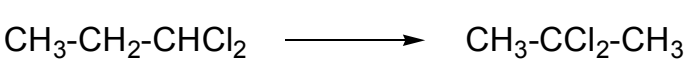
ж)



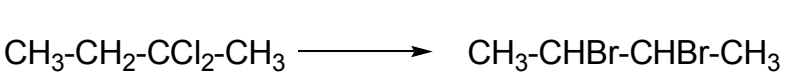
з)



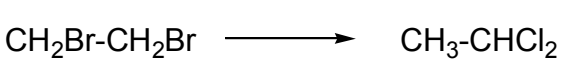
и)



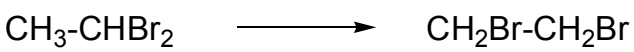
к)



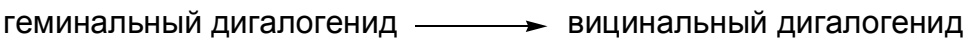
л)



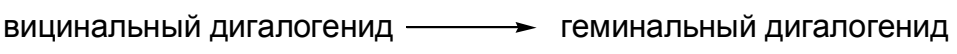
м)



н)



о)



п)



р)
алкин ⟶ вицинальный дигалогенид

с)
1,2-дибромбутан ⟶ 2,2-дибромбутан

т)
2,3-дибромбутан ⟶ 2,2-дибромбутан

у)
1-бутен ⟶ 2,2-дибромбутан

ф)
пропилен ⟶ 2,2-дихлорпропан

х)
алкен ⟶ геминальный дигалогенид

ц)
1,2-дихлорпропан ⟶ 2,2-дихлорпропан

ч)
1-пентен ⟶ 2,2-дииодпентан

ш)
1,2-дихлорпентан ⟶ 2,2-дииодпентан

щ)
2,2-дииодпентан ⟶ 1,2-дихлорпентан

э)
1,2-дихлоргексан ⟶ 2,2-дихлоргексан

ю)
1,1-дибромпропан ⟶ 2-хлор-2-бромпропан

Задача 5.6.

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

а) этилацетилен от диметилацетилена и бутана

б) 1-бутин от 2-бутина

в) 2-пентин от 1-пентина

г) неопентилацетилен от метил-*трет*-бутилацетилена

д) 2,5-диметил-3-гексин от 3,5-диметил-1-гексина

е) диметилэтилэтинилметан от этилизопропилацетилена

ж) триметилэтинилметан от диэтилацетилена

з) изопропилацетилен от метилэтилацетилена

и) *трет*-бутилацетилен от метилизопропилацетилена

к) 1-гексин от 2-гексина и 3-гексина

л) этилацетилен от 1,3-бутадиена

м) 3-метил-1-бутин от 2-метил-1,3-бутадиена

н) 1-пентин от 1,4-пентадиена и 2-пентена

о) *трет*-амилацетилен от метилизобутилацетилена

п) триэтилацетиленилметан от 3-нонина

р) ацетилен от этана

с) ацетилен от этилена и этана

т) пропин от пропана и пропена

у) этилацетилен от этилэтилена

ф) метилацетилен от пропана

х) этилацетилен от бутана и 2-бутена

ц) изопропилацетилен от изопропилэтилена

ч) изопропилацетилен от изопентана

ш) изобутилацетилен от изобутилэтилена

щ) изобутилацетилен от изогексана

э) циклогексен от 3-гексина

ю) метилацетилен от пропилена

Задача 5.7.

1) Напишите реакцию конденсации между следующими соединениями в присутствии ацетиленидов тяжелых металлов (Реппе):

а) ацетиленом и 1 молем формальдегида

б) ацетиленом и 2 молями формальдегида

в) ацетиленом и 1 молем ацетальдегида

г) ацетиленом и 2 молями ацетальдегида

д) метилацетиленом и формальдегидом

е) этилацетиленом и формальдегидом

ж) ацетиленом и 1 молем пропаналя

з) ацетиленом и 2 молями пропаналя

и) метилацетиленом и пропаналем

к) этилацетиленом и пропаналем

л) метилацетиленом и ацетальдегидом

м) изопропилацетиленом и формальдегидом

н) изопропилацетиленом и ацетальдегидом

2) Какие альдегиды и кетоны нужно взять, чтобы по реакции Фаворского получить следующие спирты:

о) 2-метил-1-бутин-2-ол

п) 3-этил-1-пентин-3-ол

р) 3-метил-1-пентин-3-ол

с) 2-метил-3-пентин-2-ол

т) 3-метил-4-гексин-2-ол

у) 3,4-диметил-1-пентин-3-ол

ф) 2,5-диметил-3-гексин-2-ол

х) 4-метил-5-гептин-4-ол

ц) 3,6-диметил-4-гептин-3-ол

ч) 2-метил-3-гексин-2-ол

ш) 3-метил-4-гептин-3-ол

щ) 3,6-диметил-4-гептин-3-ол

э) 3-этил-1-гексин-3-ол

ю) 3-пропил-1-гексин-3-ол

Задача 5.8.

1) Напишите продукты окисления тройной связи в мягких условиях для следующих алкинов:

а) ацетилен

е) фенилацетилен

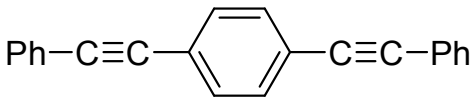
б) диметилацетилен

ж) 2-пентин

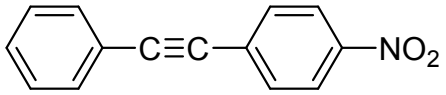
в) дифенилацетилен

з) пропилфенилацетилен

г) 4-октин

и) 

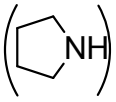
д) 1-бутин

к) 

2) Напишите продукты и условия реакций винилирования ацетиленом следующих соединений:

л) изопропиловый спирт

с) пирролидин

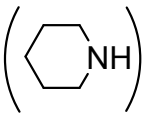


м) $(C_2H_5)_2NH$

т) фенол

н) метанол

у) пиперидин

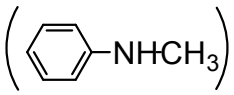


о) *трет*-бутиловый спирт

ф) HCN

п) N-метиланилин

х) CH_3CH_2COOH



р) уксусная кислота

` 3) Напишите продукты реакции следующих алкинов с дихлоркарбеном **:**CCl_2 (**ц-ш**) и карбеном (**щ-ю**):

ц) диметилацетилен

щ) пропин

ч) ацетилен

э) фенилацетилен

ш) 1-бутин

ю) дифенилацетилен

Напишите реакцию гидрирования полученных продуктов.

Определение структурной формулы

Задача 5.9.

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

б) Углеводород состава C_6H_{10} присоединяет две молекулы брома, реагирует с аммиачным раствором хлорида одновалентной меди дает осадок, при жестком окислении дает изопропилуксусную и CO_2. Определите структуру углеводорода и напишите уравнения указанных реакций.

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

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

д) Установите строение углеводорода, который реагирует с аммиачным раствором оксида серебра, а в результате гидратации дает кетон, восстановлением которого по Кижнеру получен 2-метилпентан.

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

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

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

и) Углеводород присоединяет 2 моля брома, при восстановлении дает 2-метилгексан, при окислении образует уксусную и изовалериановую (2-метилбутановую) кислоты. Определите структурную формулу, назовите углеводород и напишите все реакции.

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

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

м) Один из изомерных углеводородов при присоединении брома дает 1,2,3,4-тетрабромбутан, другой – 1,1,2,2-тетрабромбутан. Первый при энергичном окислении деструктируется до углекислого газа, другой – в тех же условиях дает пропановую кислоту и углекислый газ. Определите строение изомеров, напишите реакции и предложите

качественные реакции, при помощи которых их можно отличить друг от друга.

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

о) Два изомерных углеводорода состава C_6H_{10} дают при неполном гидрировании 4-метил-1-пентен и тетраметилэтилен соответственно. Первый изомер при энергичном окислении образует изовалериановую кислоту ($(CH_3)_2CHCH_2COOH$), другой дает бутандион ($CH_3COCOCH_3$). В обоих случаях при окислении выделяется диоксид углерода. Определите строение изомеров, напишите реакции и предложите качественные реакции, при помощи которых их можно отличить друг от друга.

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

р) Углеводород состава C_5H_8 присоединяет 4 атома хлора, реагирует с аммиачным раствором оксида серебра, при гидратации по Кучерову дает изопропилметилкетон. Какова структурная формула углеводорода?

с) Углеводород состава C_8H_{10} дает качественные реакции на концевую тройную связь. При неполном гидрировании на неактивном платиновом катализаторе превращается в углеводород C_8H_{14}, который при озонолизе образует 2,3-диметилбутандиаль и формальдегид. Определите строение углеводорода и назовите его. Напишите все реакции.

т) Углеводород имеет молекулярную формулу C_6H_6. Он обесцвечивает раствор брома, дает осадок с аммиачным раствором оксида серебра, при исчерпывающем гидрировании превращается в *н*-гексан. При деструктивном окислении образуются уксусная кислота, малоновая кислота ($CH_2(COOH)_2$) и диоксид углерода. Определите строение углеводорода и назовите его. Напишите все реакции.

у) Углеводород по данным элементного анализа имеет состав C_7H_8. При хлорировании он превращается в октахлорид $C_7H_8Cl_8$. При взаимодействии с аммиачным раствором хлорида одновалентной меди дает вещество состава $C_7H_6Cu_2$. При неполном гидрировании на неактивном платиновом катализаторе дает диметилдивинилметан.

Определите строение углеводорода и назовите его. Напишите все реакции.

ф) Вещество состава C_4H_6 дает качественную реакцию на концевую тройную связь. При нагревании над активированным углем при 500 ^oC образуется ароматический углеводород – *симм*-триэтилбензол. При гидрохлорировании образует геминальный дигалогенид. Определите строение углеводорода. Напишите все реакции.

х) Два изомерных углеводорода состава C_5H_8 при гидрировании образуют *н*-пентан. Один из них вступает в реакцию Фаворского с ацетоном и образует третичный спирт 2-метил-3-гептин-2-ол, другой – в эту реакцию не вступает, но вступает в реакцию диенового синтеза. Определите строение изомеров, дайте им названия. Напишите все реакции.

ц) Из ацетилена было получено вещество состава C_4H_4. При взаимодействии с аммиачным раствором оксида серебра оно давало вещество состава C_4H_3Ag, при гидрировании – бутан, при гидрохлорировании одним молем HCl – C_4H_5Cl, полимеризующееся в $(–C_4H_5Cl–)_n$. Определите строение углеводорода. Напишите реакции его получения и всех указанных превращений.

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

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

щ) Какой углеводород при энергичном окислении образует только пропионовую кислоту, а при каталитической гидратации по Кучерову – этилпропилкетон?

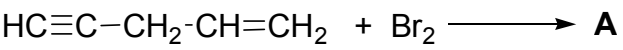
э) Установите строение соединения C_5H_8, которое с аммиачным раствором оксида меди дает красный осадок, а при окислении перманганатом калия в кислой среде превращается в изомасляную кислоту.

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

Задачи повышенной сложности

Задача 5.10.

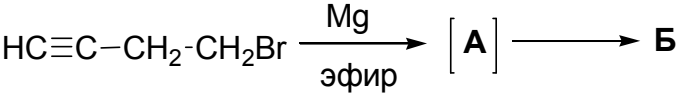
а) Напишите продукт присоединения 1 моля брома к следующему енину.



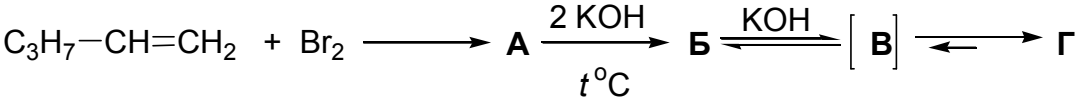
б) Каким образом можно превратить дибутилацетилен в *цис*-дибутилэтилен?

в) Превратите этилацетилен в бутаналь.

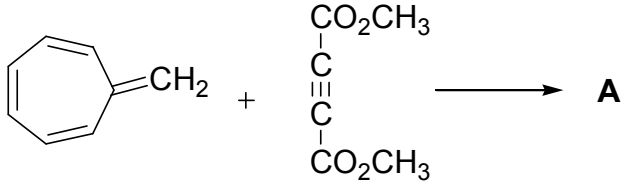
г) Заполните схему превращений:



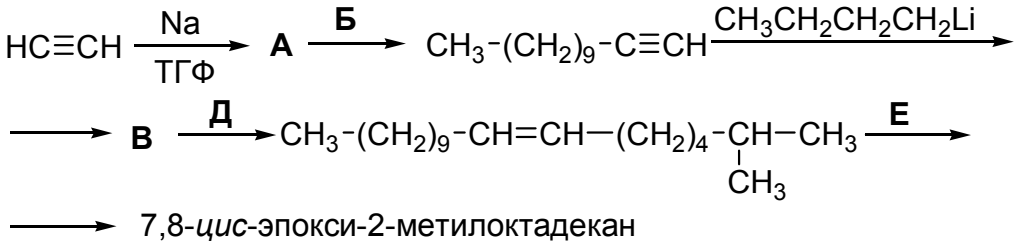
д) Заполните схему превращений:



е) Напишите продукт следующей перициклической реакции:

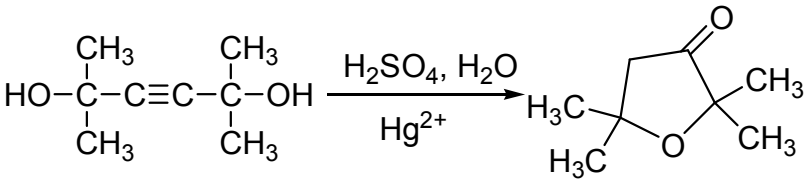


ж) Диспалюр (7,8-*цис*-эпокси-2-метилоктадиен), феромон (половой аттрактант) моли, синтезируют приведенной ниже последовательностью реакций. Расшифруйте структуру промежуточных продуктов.



з) Напишите уравнение реакции димеризации 1-бутина.

и) Предложите механизм образования данного продукта реакции:



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

ОТВЕТЫ НА РАЗДЕЛ «АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ»

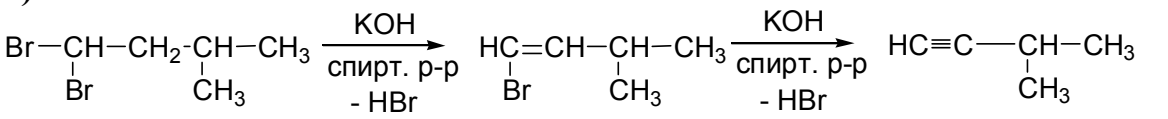
Способы получения

Задача 5.1.

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

1)

а)



3-метил-1-бутин
изопропилацетилен

б) 2-бутин, диметилацетилен

в) 3-метил-1-бутин, изопропилацетилен

г) 1-бутин, этилацетилен

д) пропин, метилацетилен

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

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

з) 4,4-диметил-1-пентин, неопентилацетилен

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

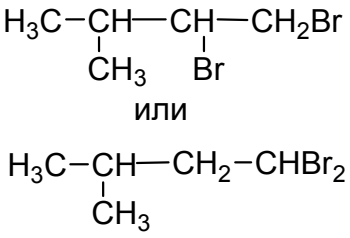
к) 2-пентин, метилэтилацетилен

л) 3-метил-1-бутин, изопропилацетилен

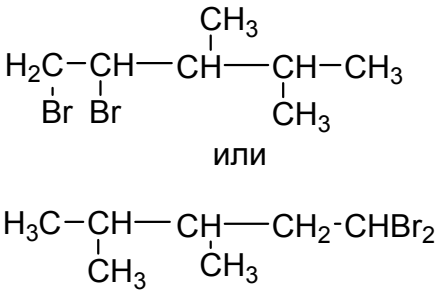
м) 4,4-диметил-2-пентин, метил-*трет*-бутилацетилен

2)

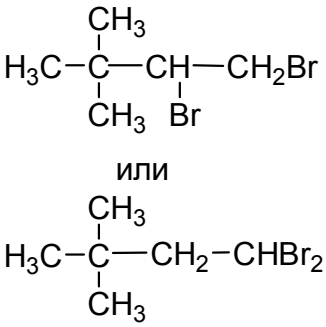
н) 3-метил-1-бутин,



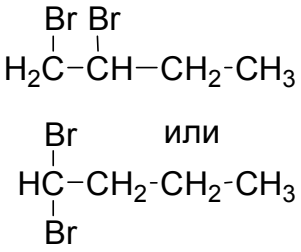
о) *втор*-изоамилацетилен,



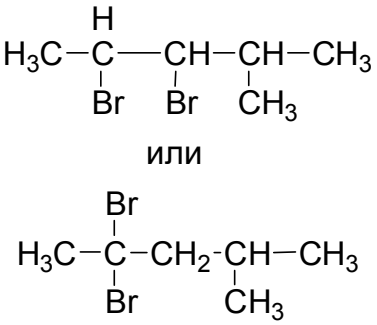
п) 3,3-диметил-1-бутин,



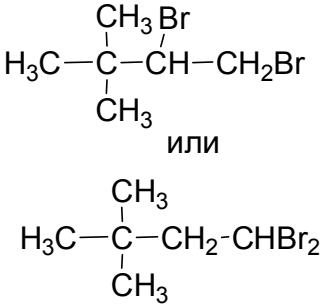
р) 1-бутин,



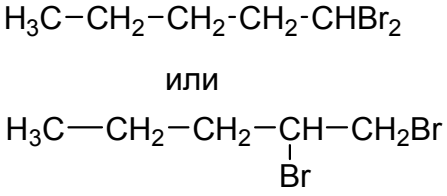
с) метилизопропилацетилен,



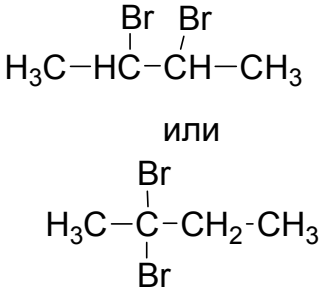
т) *трет*-бутилацетилен,



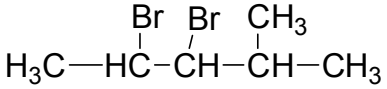
у) 1-пентин,



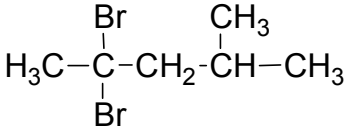
ф) 2-бутин,



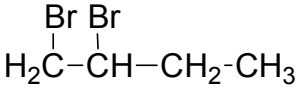
х) 4-метил-2-пентин,



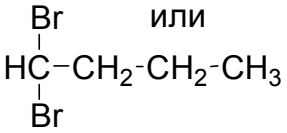
или



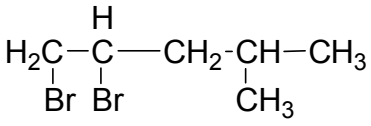
ц) этилацетилен,



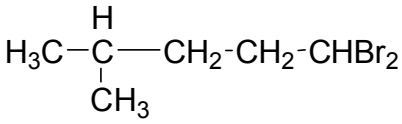
или



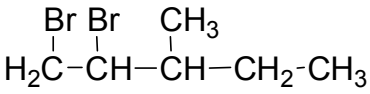
ч) изобутилацетилен,



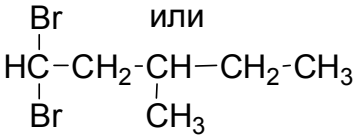
или



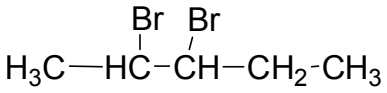
ш) *втор*-бутилацетилен,



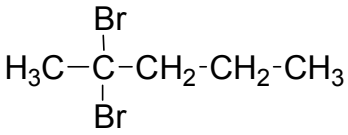
или



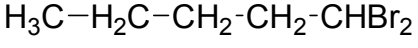
щ) 2-пентин,



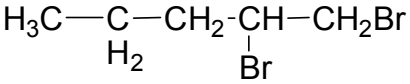
или



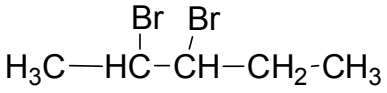
э) пропилацетилен,



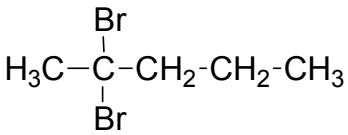
или



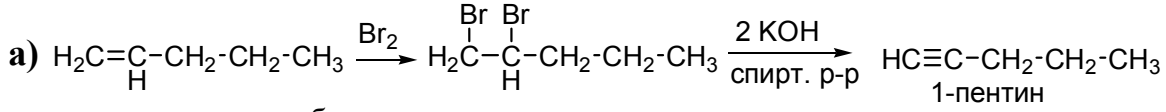
ю) метилэтилацетилен,



или



Задача 5.2.

а) 

бромирование дегидробромирование

б) галогенирование (A_E), дегидрогалогенирование;

в) галогенирование (A_E), дегидрогалогенирование;

г) галогенирование (A_E), дегидрогалогенирование;

д) гидрогалогенирование (A_E), дегидрогалогенирование;

е) гидрогалогенирование (A_E), дегидрогалогенирование;

ж) гидрогалогенирование (A_E), дегидрогалогенирование, галогенирование (A_E), дегидрогалогенирование;

з) дегидрогалогенирование, галогенирование (A_E), дегидрогалогенирование;

и) дегидратация, галогенирование (A_E), дегидрогалогенирование;

к) дегидратация, галогенирование (A_E), дегидрогалогенирование;

л) дегидрогалогенирование, гидрогалогенирование, дегидрогалогенирование, галогенирование (A_E), дегидрогалогенирование;

м) дегидратация, галогенирование, дегидрогалогенирование

н) восстановление (до спирта), дегидратация, галогенирование, дегидрогалогенирование;

о) дегидрирование, галогенирование (A_E), дегидрогалогенирование;

п) дегидратация, галогенирование, дегидрогалогенирование;

р) галогенирование, дегидрогалогенирование

с) дегидратация, галогенирование, дегидрогалогенирование;

т) галогенирование, дегидрогалогенирование;

у) гидрогалогенирование, дегидрогалогенирование, галогенирование, дегидрогалогенирование;

ф) дегидратация, галогенирование, дегидрогалогенирование;

х) восстановление (до спирта), дегидратация, галогенирование, дегидрогалогенирование;

ц) восстановление (до спирта), дегидратация, галогенирование, дегидрогалогенирование;

ч) восстановление (до спирта), дегидратация, галогенирование, дегидрогалогенирование;

ш) восстановление (до спирта), дегидратация, галогенирование, дегид-

рогалогенирование;

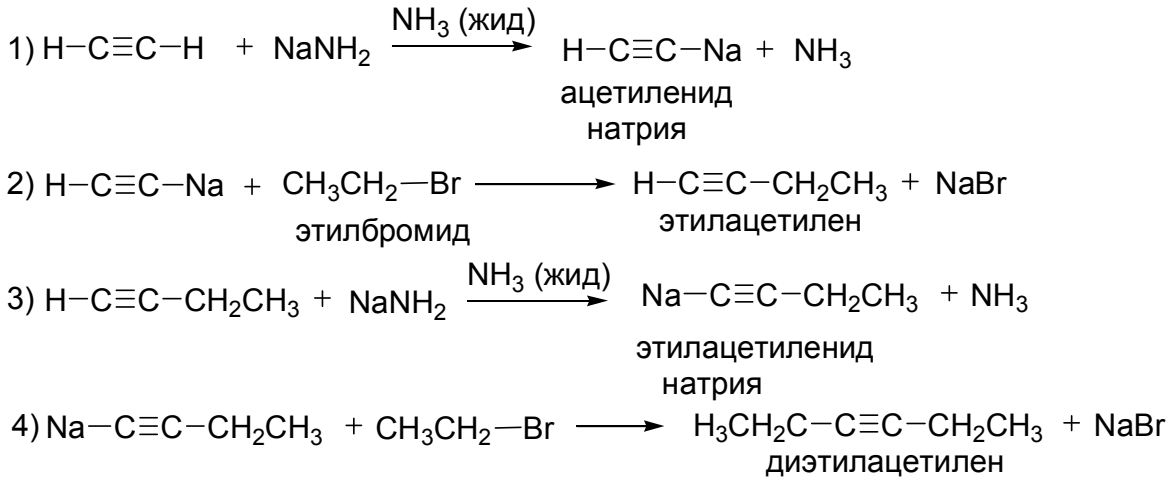
щ) гидрогалогенирование, дегидрогалогенирование, галогенирование, дегидрогалогенирование;

э) дегидратация, галогенирование, дегидрогалогенирование;

ю) гидрогалогенирование, дегидрогалогенирование, галогенирование, дегидрогалогенирование.

Задача 5.3.

а) Для получения диэтилацетилена в качестве алкилгалогенида нужно взять этилбромид. Замещение натрия на алкильную группу проводят в две стадии.



б) метилбромид

в) бутилбромид

г) *втор*-бутилбромид

д) *втор*-бутилбромид

е) изобутилбромид

ж) бутилхлорид

з) изопропилбромид

и) изоамилбромид

к) метилбромид, изобутилбромид

л) пентилиодид

м) неопентилбромид

н) метилбромид, этилбромид

о) изопропилбромид

п) этилбромид, изопропилбромид

р) изобутилбромид

с) *трет*-бутилбромид

т) пропилиодид

у) пропилбромид

ф) метилбромид

х) аллилбромид

ц) аллилхлорид

ч) бутилбромид

ш) изопропилхлорид

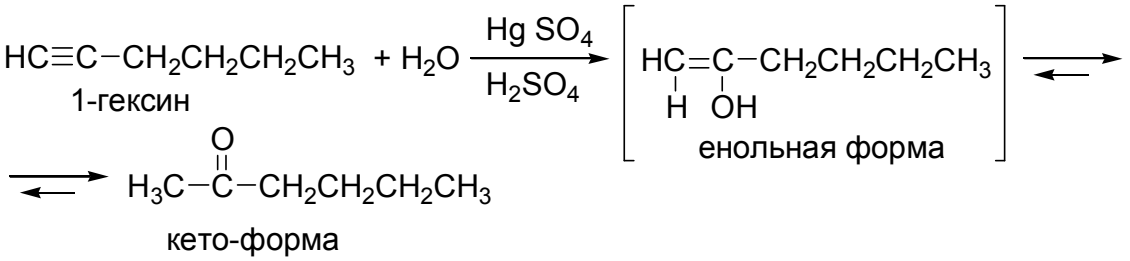
щ) 2-бромпентан

э) этилбромид

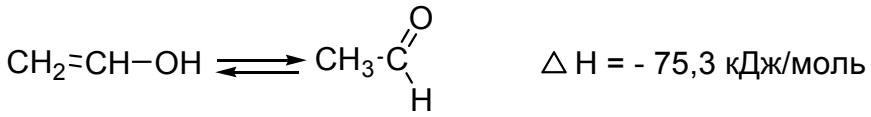
ю) метилхлорид, пентилхлорид

Задача 5.4.

а)



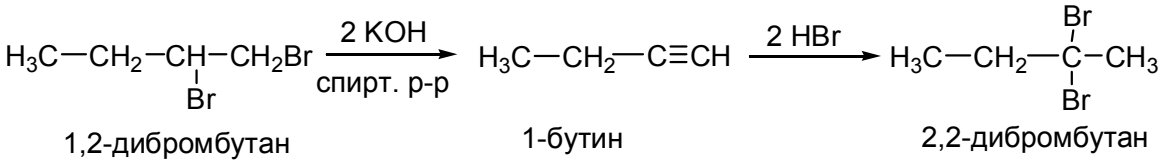
Образующийся в реакции непредельный спирт (енол) неустойчив и легко изомеризуется в более стабильное карбонильное соединение:



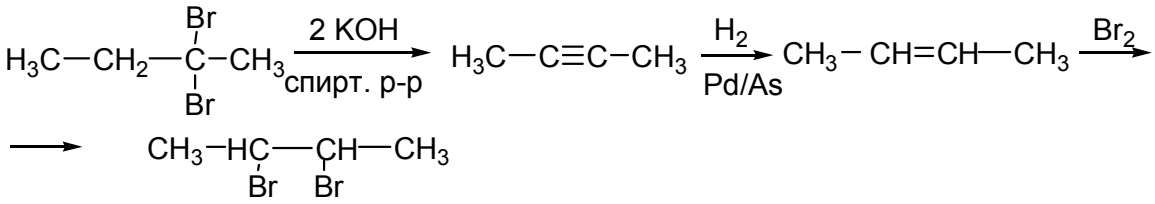
б) 4-метил-1-гексин
в) 2-гептин (2 кетона)
г) 5-метил-1-гексин
д) 4-метил-1-пентин
е) 3,3-диметил-1-бутин
ж) 3-метил-1-бутин
з) 1-гексин
и) 3,4-диметил-1-пентин
к) 2-пентин (2 кетона)
л) 3-метил-1-пентин
м) 1-пентин
н) 1-бутин
о) пропин
п) 5-метил-1-гексин
р) 3,3-диметил-1-пентин
с) 4,4-диметил-1-пентин
т) 2,5-диметил-3-гексин
у) 3-гептин (2 кетона)
ф) 1-гексин
х) 2-гексин(2 кетона)
ц) 1-бутин
ч) 2-пентин (2 кетона)
ш) 1-бутин
щ) 3,3-диметил-1-бутин
э) 2-гексин (2 кетона)
ю) 4-метил-2-пентин

Задача 5.5.

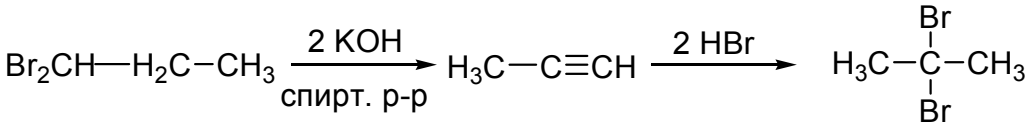
а)



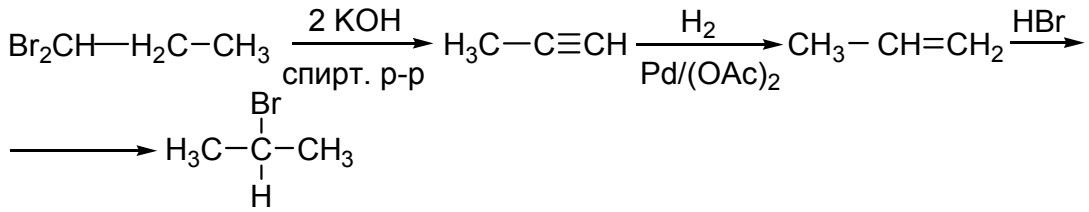
б)


Br
2 KOH
спирт. р-р
H2
Pd/As
Br2
Br
Br

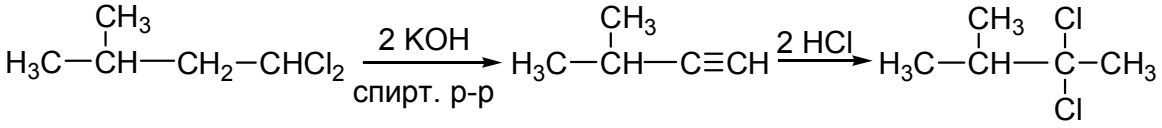
в)


2 KOH
спирт. р-р
2 HBr
Br
Br

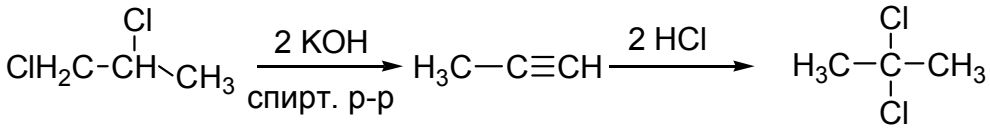
г)


2 KOH
спирт. р-р
H2
Pd/(OAc)2
HBr
Br
H

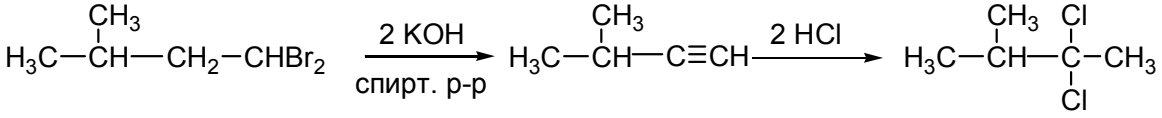
д)


CH3
2 KOH
спирт. р-р
2 HCl
Cl

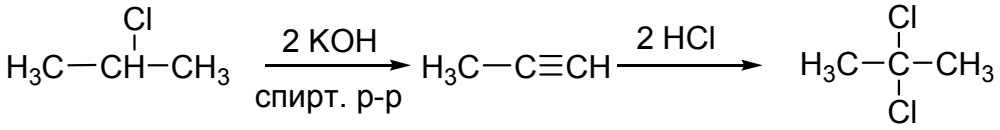
е)


Cl
2 KOH
спирт. р-р
2 HCl
Cl

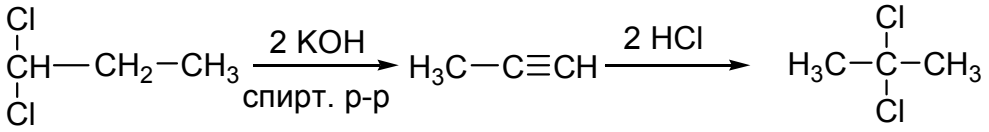
ж)


CH3
2 KOH
спирт. р-р
2 HCl
Cl

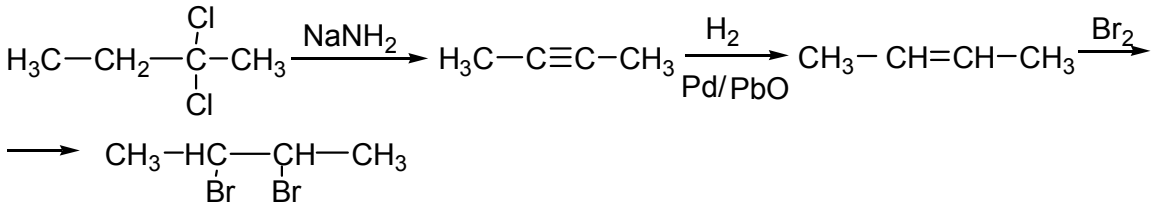
з)


Cl
2 KOH
спирт. р-р
2 HCl
Cl

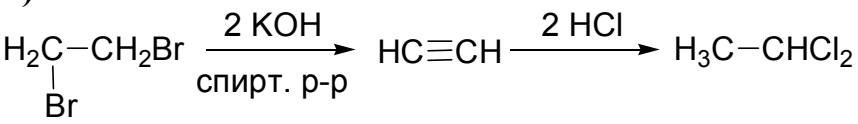
и)


Cl
Cl
2 KOH
спирт. р-р
2 HCl
Cl

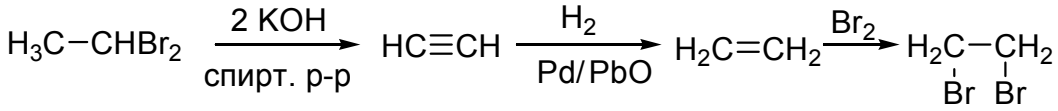
к)



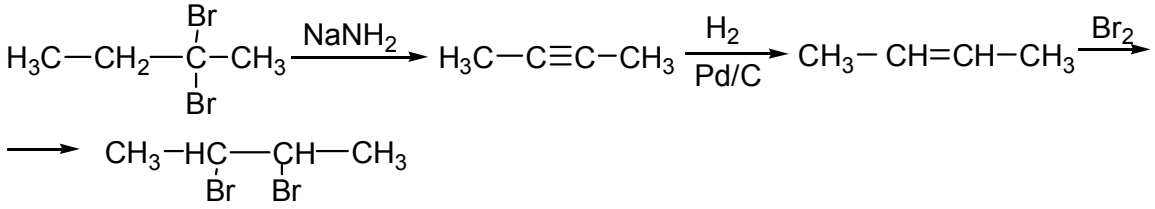
л)



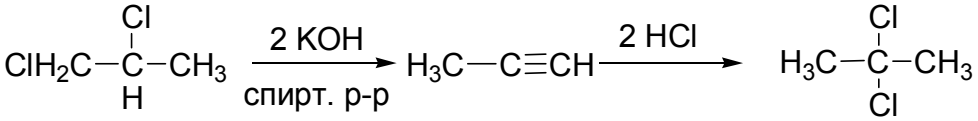
м)



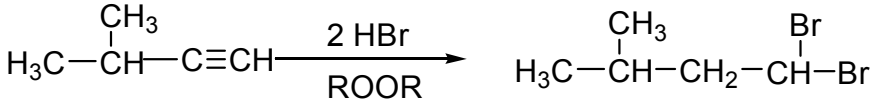
н)



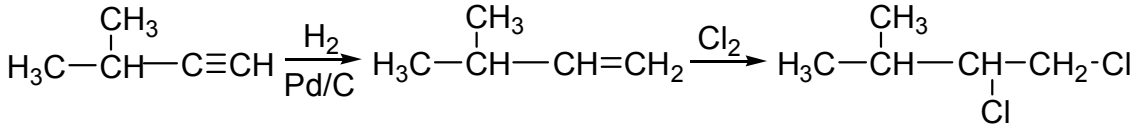
о)



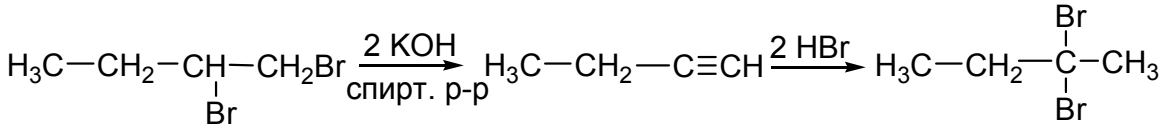
п)



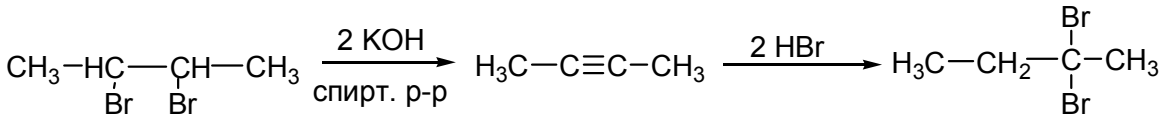
р)



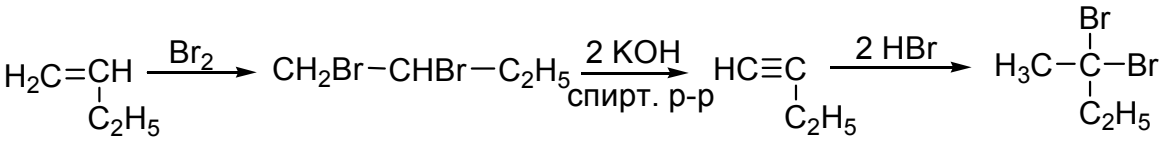
с)



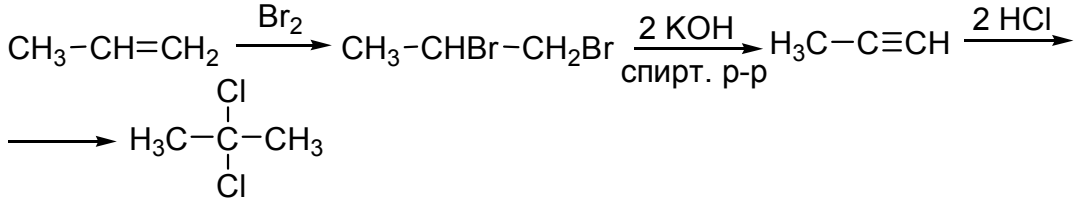
т)



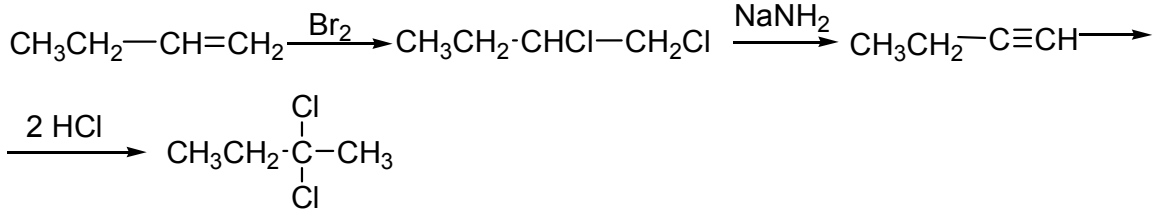
у)



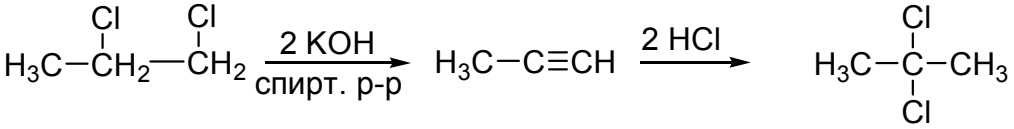
ф)



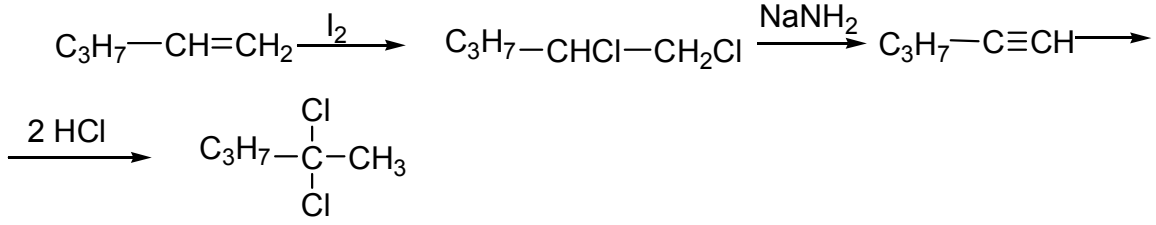
х)



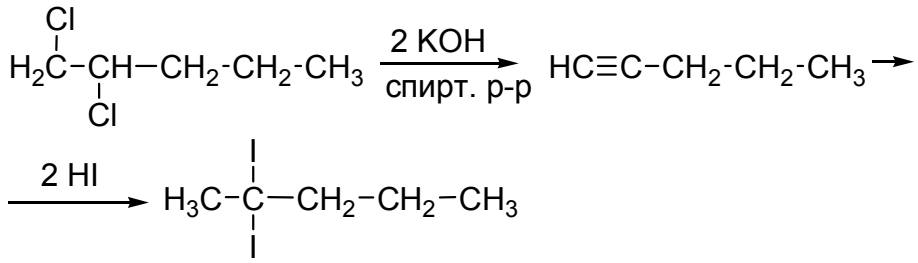
ц)



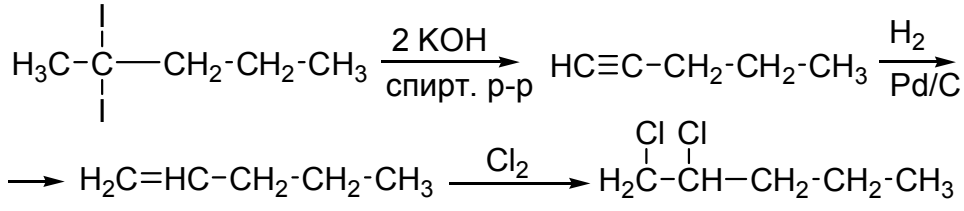
ч)



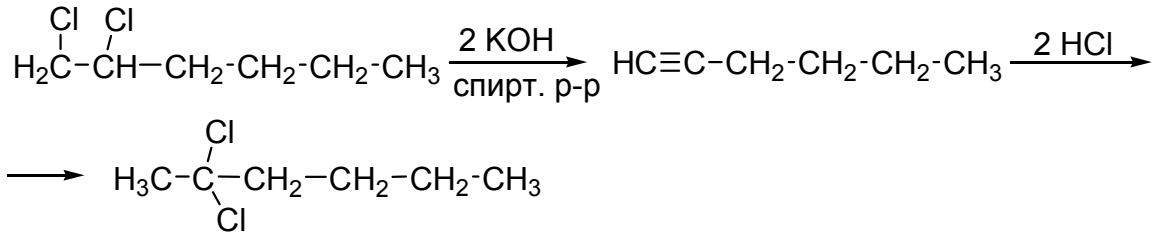
ш)



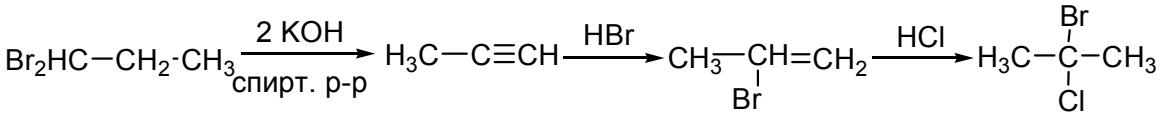
щ)



э)

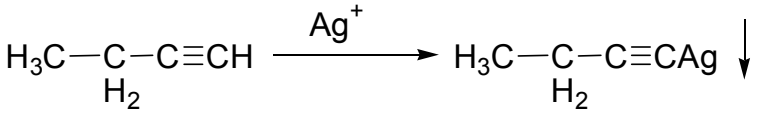


ю)



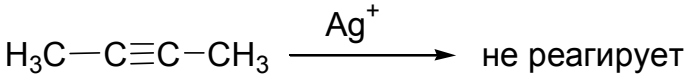
Задача 5.6.

Для того, чтобы отличить алкин с тройной связью на конце цепи от алкина с тройной связью в ином положении используют реакцию с аммиачным раствором оксида серебра или оксида меди:



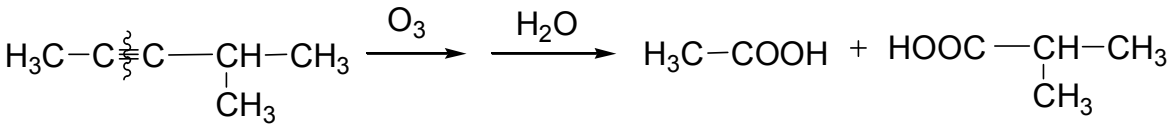
1-бутин
алкин с тройной связью
на конце цепи

белый осадок



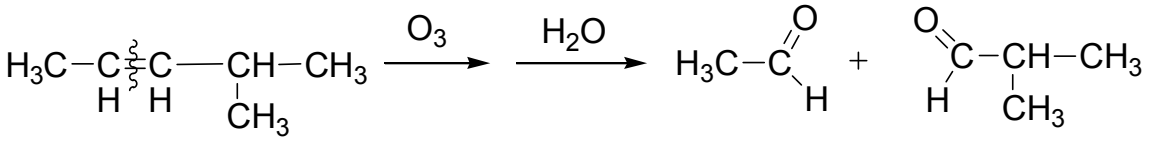
2-бутин
алкин с тройной связью
не на конце цепи

Чтобы отличить алкин от алкена можно использовать реакцию озонолиза: при озонолизе алкинов образуются карбоновые кислоты, тогда как озонолиз алкенов приводят к альдегидам и кетонам:



3-метил-1-бутин

карбоновые кислоты



3-метил-1-бутен

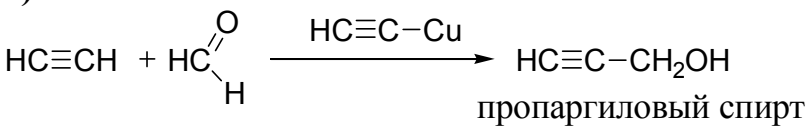
смесь альдегидов

Алканы не вступают в эти реакции.

Задача 5.7.

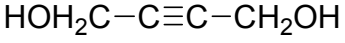
1) реакция Реппе

а)

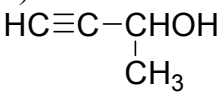


пропаргиловый спирт
2-пропин-1-ол

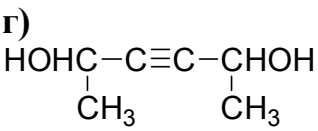
б)



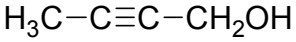
в)



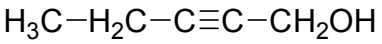
г)



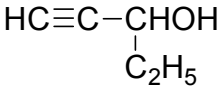
д)



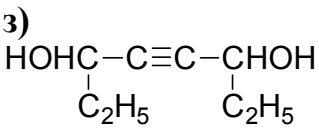
е)



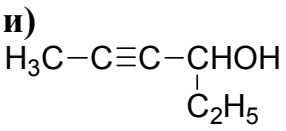
ж)



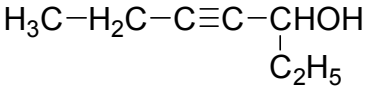
з)



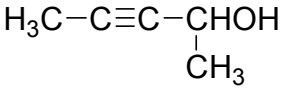
и)



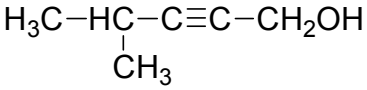
к)



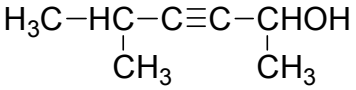
л)



м)

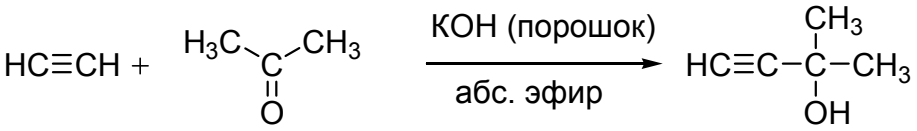


н)



2) реакция Фаворского

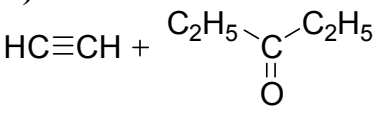
о)



ацетон

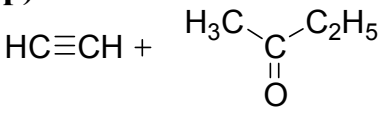
диметилацетиленилкарбинол
2-метил-3-бутин-2-ол

п)



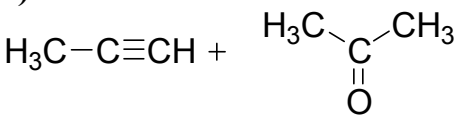
диэтилкетон

р)



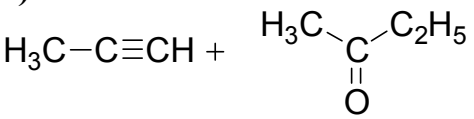
метилэтилкетон

с)



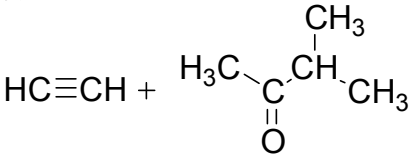
ацетон

т)



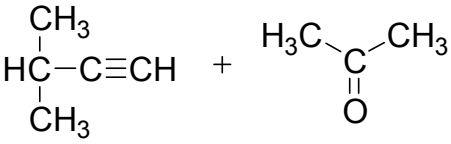
метилэтилкетон

у)



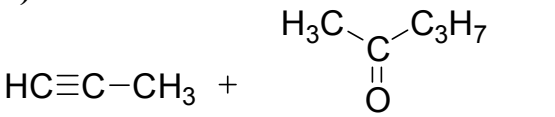
метилизопропилкетон

ф)



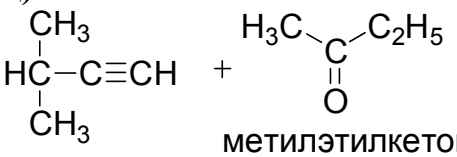
ацетон

х)



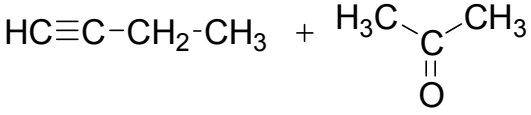
метилпропилкетон

ц)



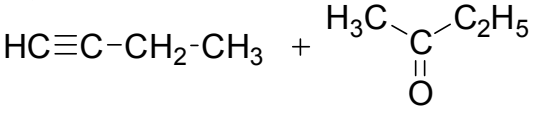
метилэтилкетон

ч)



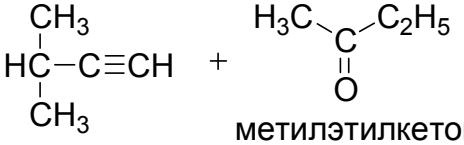
ацетон

ш)



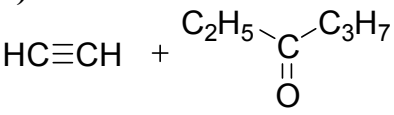
метилэтилкетон

щ)



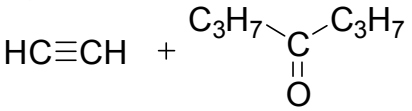
метилэтилкетон

э)



этилпропилкетон

ю)



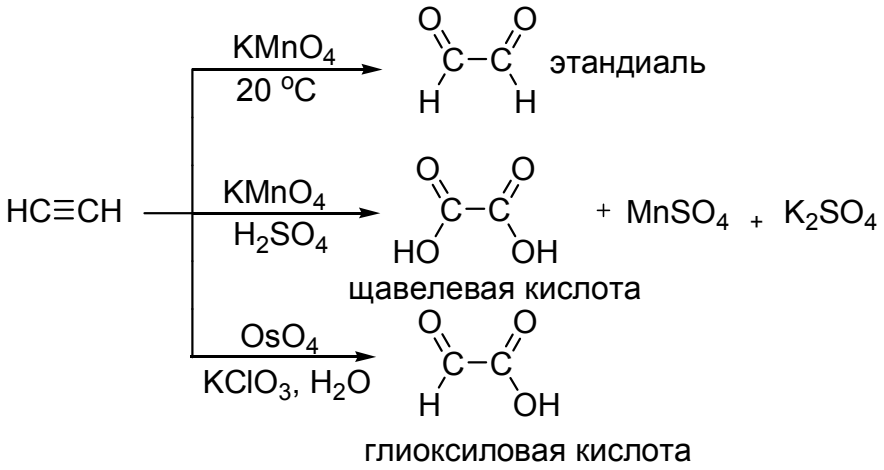
дипропилкетон

Задача 5.8.

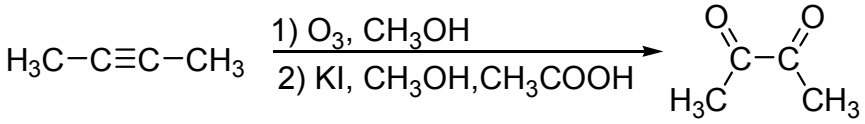
1) При окислении в мягких условиях алкины превращаются в 1,2-дикарбонильные соединения или в оксокислоты. В качестве

окислителей используют $KMnO_4$ в нейтральной среде, озон, диоксид селена, нитрат таллия, тетраоксиды рутения и осмия.

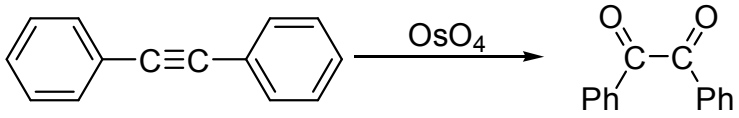
а)



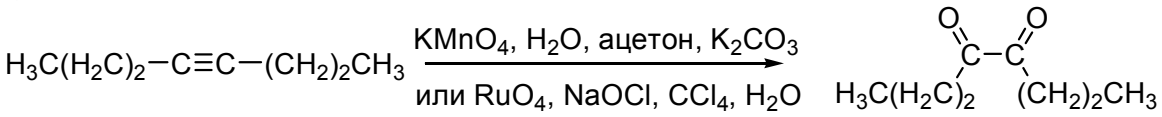
б)



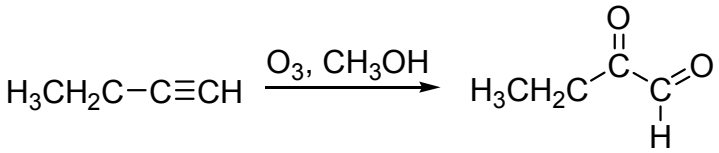
в)



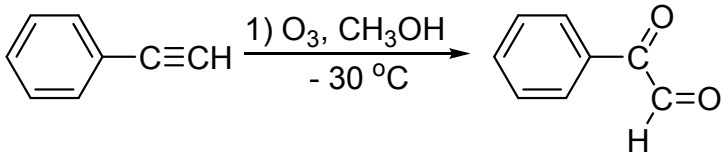
г)



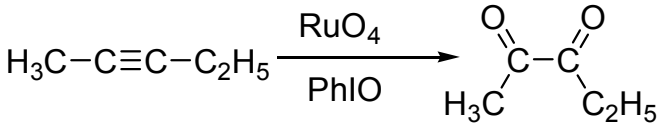
д)



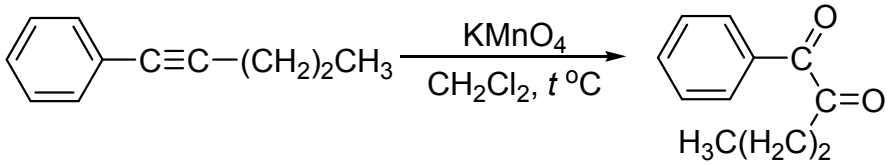
е)



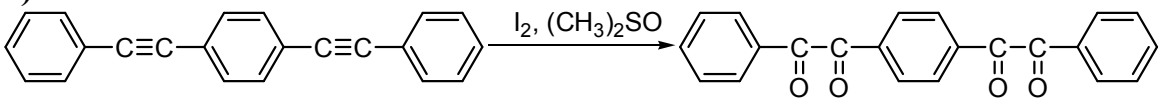
ж)



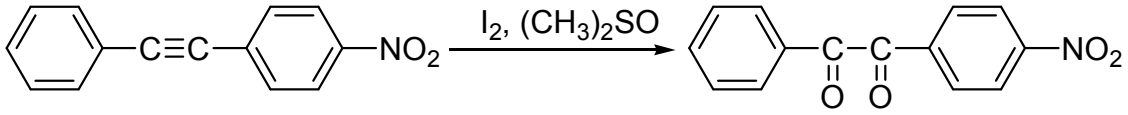
з)



и)

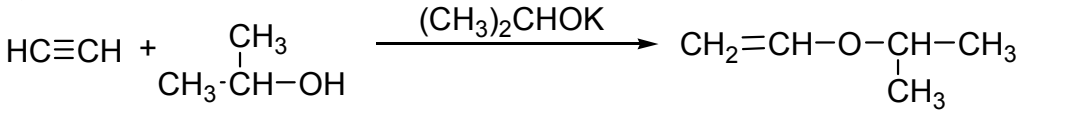


к)



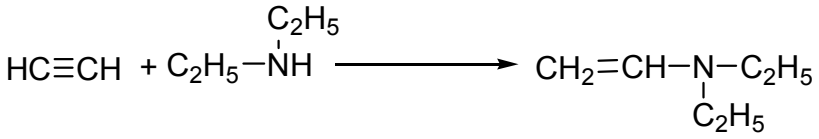
2) Спирты, фенолы, тиолы, амины и карбоновые кислоты присоединяются к алкинам в присутствии гидроксидов и алкоголятов щелочных металлов.

л)



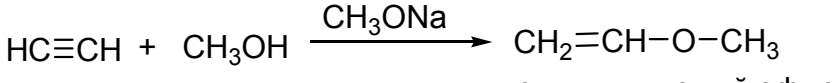
изопропилвиниловый эфир

м)



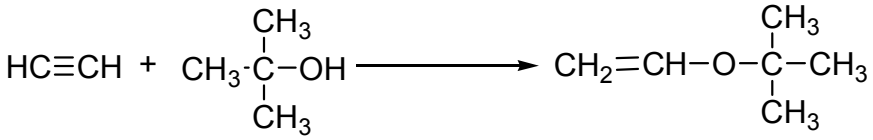
диэтилвиниламин

н)



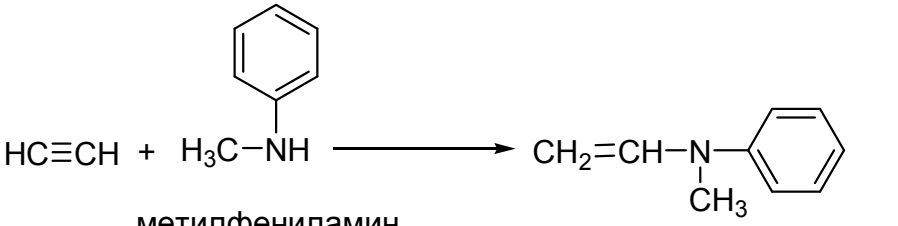
метилвиниловый эфир

о)



трет-бутилвиниловый эфир

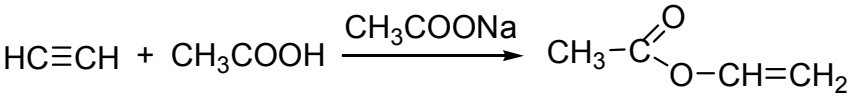
п)



метилфениламин

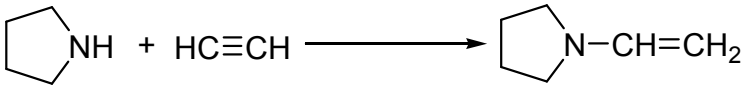
метилфенилвиниламин

р)



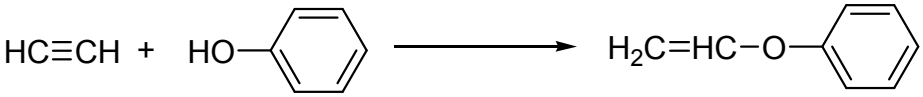
винилацетат

с)



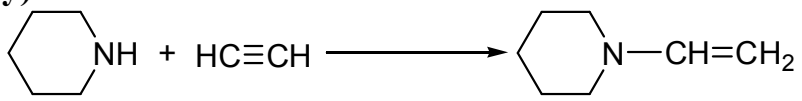
N-винилпирролидин

т)



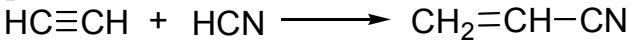
фенилвиниловый эфир

у)



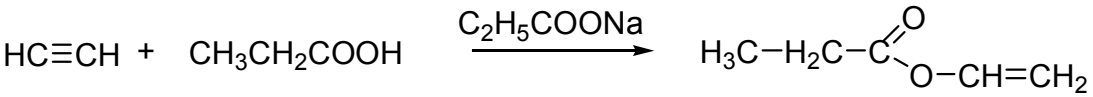
N-винилпиперидин

ф)



акрилонитрил

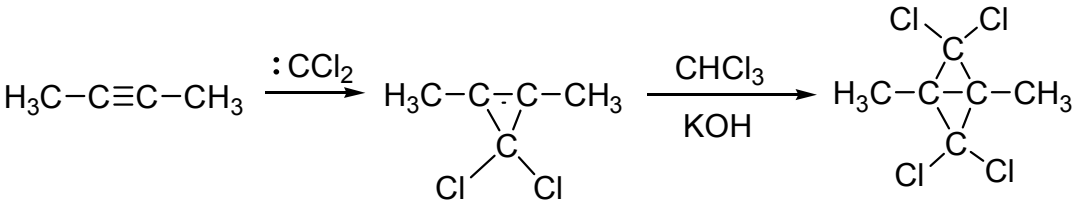
х)



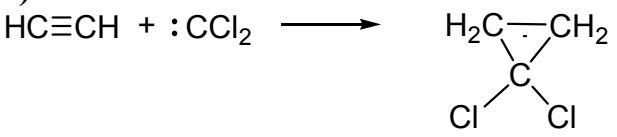
винилпропаноат

3) Карбены (**:**CH_2, **:**CCl_2) присоединяются к алкенам так же, как к алкенам, но у алкинов присоединение может произойти дважды.

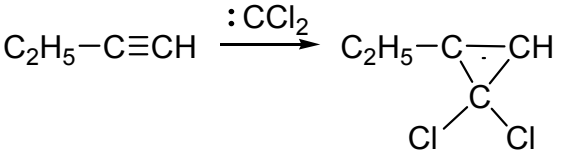
ц)



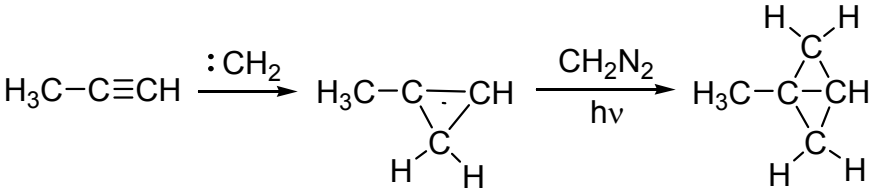
ч)



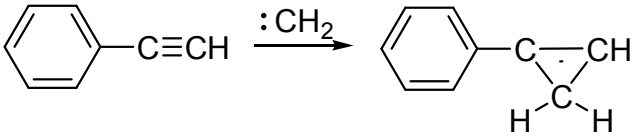
ш)



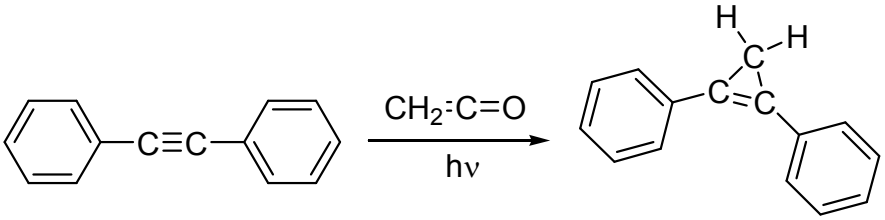
щ)



э)



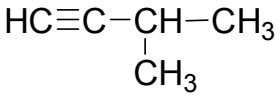
ю)



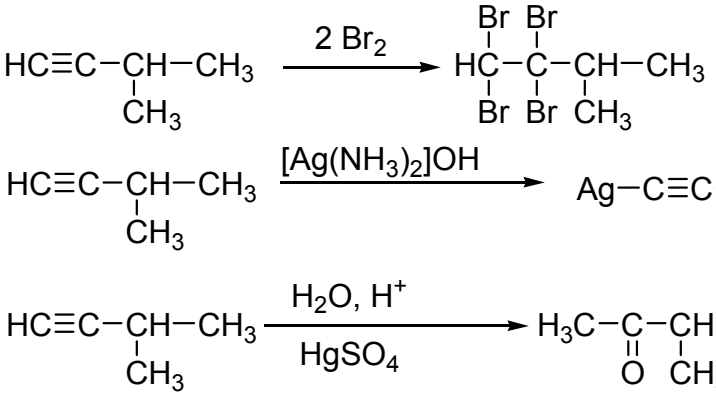
Определение структурной формулы

Задача 5.9.

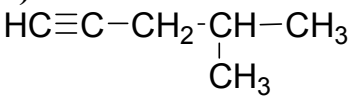
а) Поскольку углеводород реагирует с бромом и аммиачным раствором оксида серебра, то он – алкин с концевой тройной связью. Так как при гидратации по Кучерову он дает метилизопропилкетон. Отсюда делаем вывод, что его структурная формула



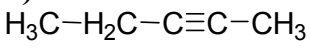
3-метил-1-бутин



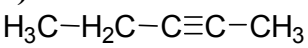
б)



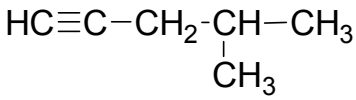
в)



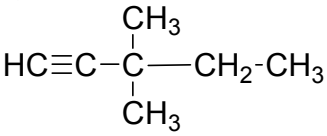
г)



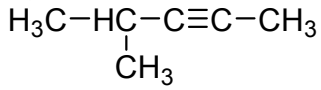
д)



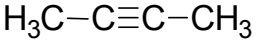
е)



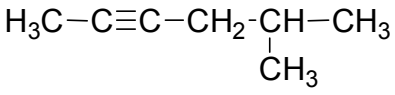
ж)



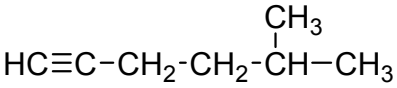
з)



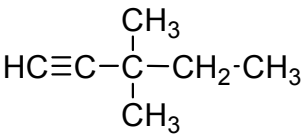
и)



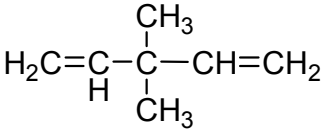
к)



л)

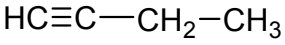


(I)

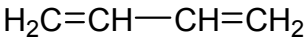


(II)

м)

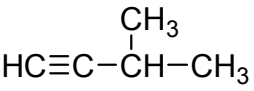


(I)

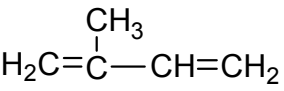


(II)

н)

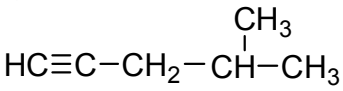


(I)

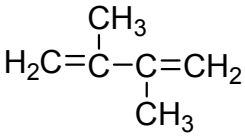


(II)

о)

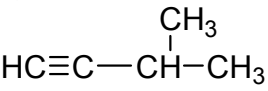


(I)

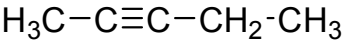


(II)

п)

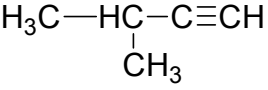


(I)

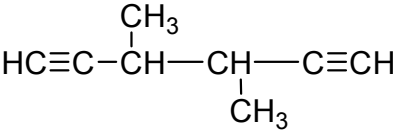


(II)

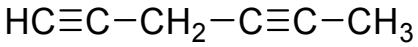
р)



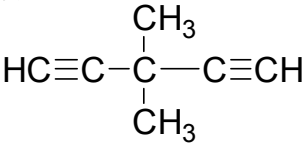
с)



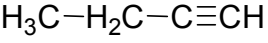
т)



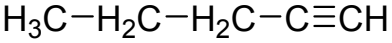
у)



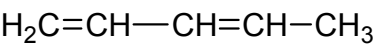
ф)



х)

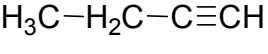


(I)

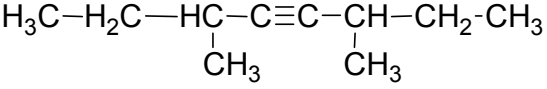


(II)

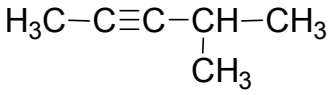
ц)



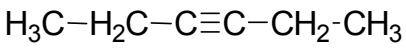
ч)



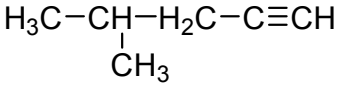
ш)



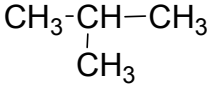
щ)



э)



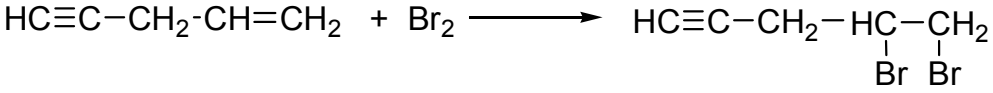
ю)



Задачи повышенной сложности

Задача 5.10.

а)

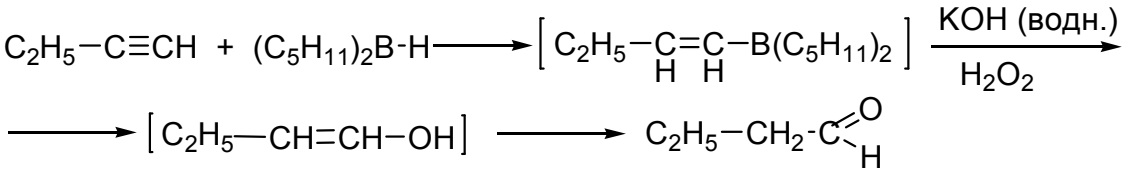


б)

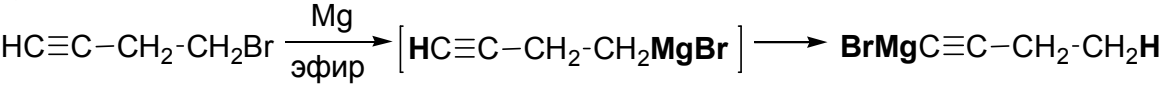
Стереоселективно превратить дибутилацетилен в *цис*-дибутилэтилен можно действием водорода в присутствии катализатора Линдлара. Катализатор Линдлара представляет собой палладиевый катализатор, частично отравленный ацетатом свинца и хинолином. В его присутствии присоединяется только 1 моль водорода.

в)

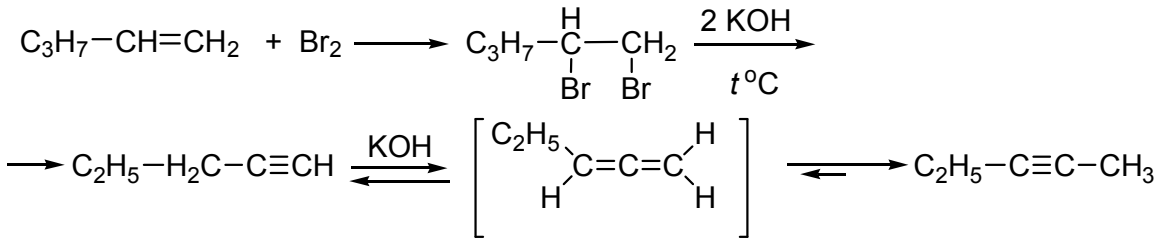
Используют реакцию гидроборирования–окисления.



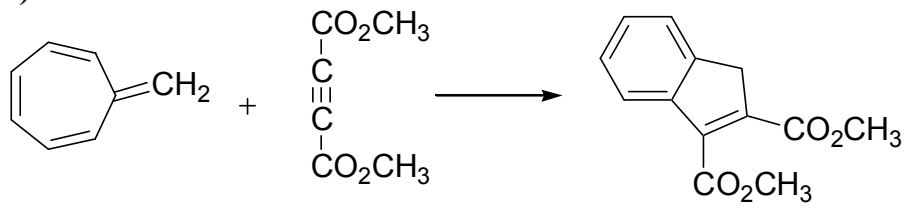
г)



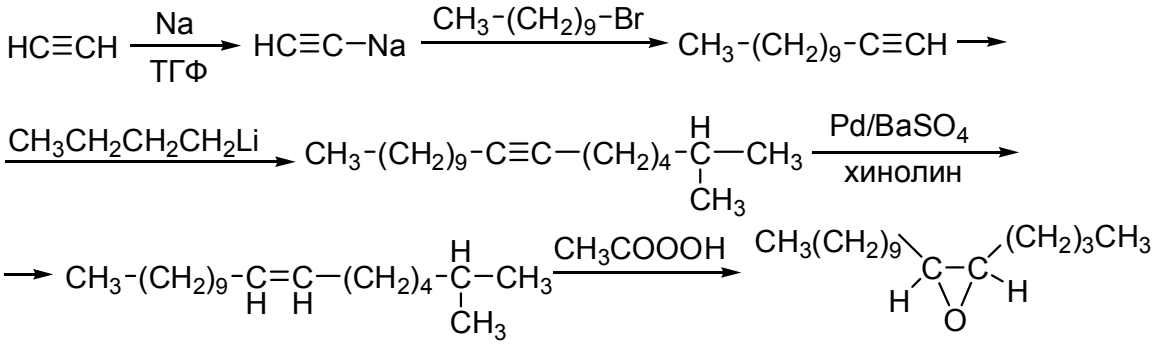
д)



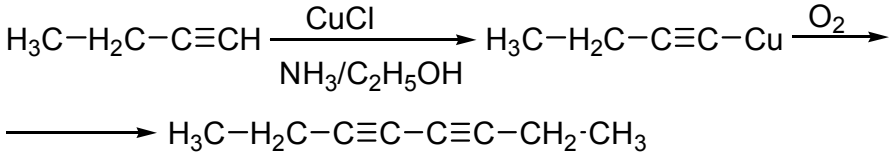
е)



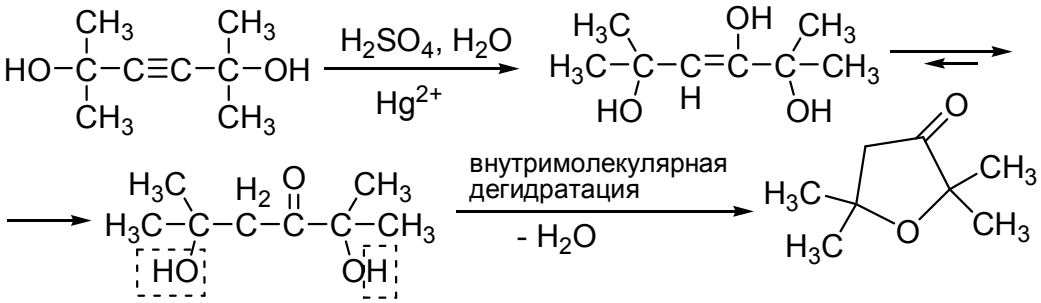
ж)



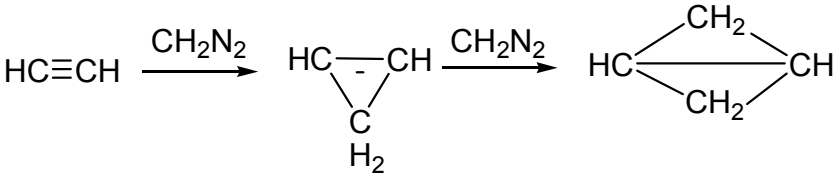
з)



и)



к)



6. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Способы получения

Задача 6.1.

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

а) гептан

б) этилдипропилметан

в) октан

г) 2,5-диметилгексан

д) 2-метилгексан

е) 3-метилгексан

ж) 2,3-диметилгексан

з) 2,4-диметилгексан

и) 2,3,4-триметилгексан

к) 2,3,5-триметилгексан

л) 4-метилгептан

м) 2-метилгептан

н) 3-метилгептан

о) 2,3-диметилгептан

п) 2,4-диметилгептан

р) 2,5-диметилгептан

с) 2,6-диметилоктан

т) 2,3,4-триметилгептан

у) 2,3,5-триметилгептан

ф) 2,4,5-триметилгептан

х) 3-этилгексан

ц) 3-этилгептан

ч) 2-метилоктан

ш) изопропил-*втор*-бутилметан

щ) метилэтилпропилметан

э) декан

ю) 2,2-диметилоктан

Задача 6.2.

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

а) метилацетилен

б) этилацетилен

в) диметилацетилен

г) диэтилацетилен

д) фенилацетилен

е) дифенилацетилен

ж) изопропилацетилен

з) 1-бутин

и) 2-бутин

к) 3-гексин

л) пропин

м) 3-метил-1-бутин

н) диизопропилацетилен

о) пропилацетилен

п) метилэтилацетилен

р) метилфенилацетилен

с) 2-пентин

т) 1-пентин

у) 3-фенил-2-пропин

ф) изобутилацетилен

х) ацетиленилбензол

ц) *трет*-бутилацетилен

ч) 1-гексин

ш) бензилацетилен

щ) *п*-толилацетилен

э) 3-фенил-1-бутин

ю) 4-фенил-2-бутин

Задача 6.3.

Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на смесь галогенпроизводных?

а) бромбензола и бромистого изопропила

б) хлористого бензила и хлористого этила

в) *п*-бромтолуола и бромистого этила

г) хлорбензола и изобутилхлорида

д) *м*-бромтолуола и пропилбромида

е) *о*-бромтолуола и бромистого бутила

ж) бромбензола и бромистого бензила

з) бромбензола и бромистого бутила

и) хлорбензола и хлористого этила

к) 3-бромгексана и бромбензола

л) 3-хлор-1-пропена и хлорбензола

м) *п*-бромтолуола и метилбромида

н) хлористого этила и *м*-хлортолуола

о) 1-бром-1-фенилэтана и бромистого этила

п) хлорбензола и хлорциклопентана

р) 3-бром-1-пропина и бромбензола

с) хлористого бензила и пропилхлорида

т) *п*-бромэтилбензола и этилбромида

у) *м*-хлорэтилбензола и хлористого этила

ф) *о*-бромэтилбензола и этилбромида

х) *п*-бромтолуола и бромистного изопропила

ц) *n*-хлортолуола и хлористого бензила

ч) двух молекул бромистого бензила

ш) фенилбромметана и этилбромида

щ) бромбензола и циклогексилбромида

э) бромбензола и пропилбромида

ю) хлорбензола и неопентилбромида

Задача 6.4.

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

а) бензол + этилхлорид (катализатор – хлорид алюминия)

б) бензол + изобутилбромид (катализатор – бромид алюминия)

в) бензол + изопропиловый спирт (катализатор – серная кислота)

г) бензол + пропилен (катализатор – протонная кислота)

д) бензол + 1-метил-2-хлорбутан (катализатор – хлорид алюминия)

е) бензол + изобутилен (катализатор – протонная кислота)

ж) бензол + пропилхлорид (катализатор – хлорид алюминия)

з) бензол + пропиловый спирт (катализатор – протонная кислота)

и) бензол + 1-бутен (катализатор – протонная кислота)

к) бензол + изобутиловый спирт (катализатор – протонная кислота)

л) бензол + *втор*-бутилхлорид (катализатор – хлорид алюминия)

м) бензол + *втор*-бутиловый спирт (катализатор – протонная кислота)

н) бензол +циклогексилбромид (катализатор – кислота Льюиса)

о) бензол + циклогексанол (катализатор – протонная кислота)

п) бензол + циклогексен (катализатор – протонная кислота)

р) бензол + бензилхлорид (катализатор – хлорид алюминия)

с) бензол + бензиловый спирт (катализатор – протонная кислота)

т) бензол + *трет*-бутилбромид (катализатор – бромид алюминия)

у) бензол + бромистый аллил (катализатор – бромид алюминия)

ф) толуол + изопропилхлорид (катализатор – хлорид алюминия)

х) толуол + изопропиловый спирт (катализатор – протонная кислота)

ц) толуол + пропилен (катализатор – протонная кислота)

ч) кумол + этилбромид(катализатор – бромид алюминия)

ш) кумол + изопропиловый спирт (катализатор – протонная кислота)

щ) кумол + пропилен (катализатор – протонная кислота)

э) бензол + *трет*-бутанол (катализатор – протонная кислота)

ю) толуол + *трет*-пентилхлорид (катализатор – хлорид алюминия)

Химические свойства

Задача 6.5.

Напишите следующие реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре и их механизм. Отобразите изменение свободной энергии в ходе реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре.

а) нитрование толуола

б) нитрование этилбензола

в) хлорирование бензола

г) бромирование бензола

д) ацетилирование бензола по Фриделю-Крафтсу

е) бромирование толуола

ж) сульфирование бензола

з) сульфирование толуола

и) бензоилирование бензола по Фриделю-Крафтсу

к) ацетилирование толуола по Фриделю-Крафтсу

л) нитрование кумола

м) сульфирование кумола

н) сульфирование этилбензола

о) иодирование толуола по Тронову-Новикову

п) нитрование *п*-ксилола

р) бромирование *п*-ксилола

с) хлорирование *п*-ксилола

т) нитрование бензола

у) сульфирование *трет*-бутил-бензола

ф) нитрование *трет*-бутил-бензола

х) нитрование *п*-диэтилбензола

ц) бромирование *п*-диэтил-бензола

ч) сульфирование *п*-ксилола

ш) нитрование *симм*-триметил-бензола

щ) бромирование *симм*-триметил-бензола

э) нитрование *втор*-бутил-бензола

ю) хлорирование неопентилбензола

Задача 6.6.

Гомологи бензола имеют два реакционных центра – ядро и боковую цепь. В зависимости от условий проведения процессов галогенирования и нитрования, замещение происходит в одном из них. Напишите реакции нитрования и галогенирования аренов в боковую цепь:

а) бромирование изобутилбензола

б) хлорирование изобутилбензола

в) нитрование пропилбензола

г) нитрование толуола

д) бромирование изопропилбензола

е) нитрование этилбензола

ж) хлорирование кумола

з) нитрование изобутилбензола

и) бромирование толуола

к) нитрование бутилбензола

л) хлорирование бутилбензола

м) бромирование этилбензола

н) нитрование *втор*-бутилбензола

о) нитрование кумола

п) хлорирование толуола

р) нитрование метилизопропилфенилметана

с) нитрование *трет*-амилбензола

т) бромирование метилизопропилфенилметана

у) бромирование изопропилбензола

ф) хлорирование *втор*-бутилбензола

х) бромирование *втор*-бутилбензола

ц) нитрование амилбензола

ч) бромирование амилбензола

ш) хлорирование амилбензола

щ) нитрование изоамилбензола

э) бромирование *втор*-амилбензола

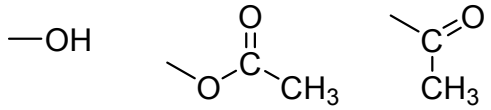
ю) хлорирование *трет*-бутилбензола

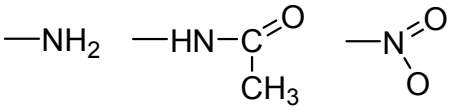
Правила ориентации

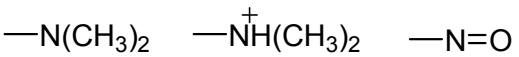
Задача 6.7.

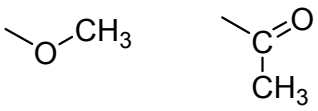
Выберите из приведенных функциональных групп, группы, обладающие электронодонорными и электроноакцепторными свойствами по отношению к бензольному кольцу. Сделайте вывод о влиянии приведенных заместителей на реакционную способность бензольного кольца в реакциях электрофильного замещения (S_E) и на направление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

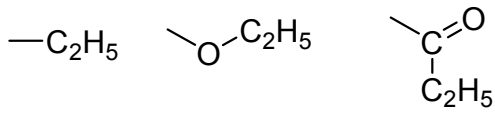
Напишите резонансные структуры для бензолов с приведенными заместителями.

а) 

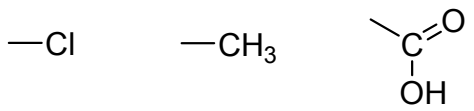
б) 

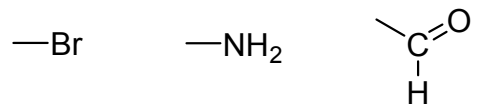
в) 

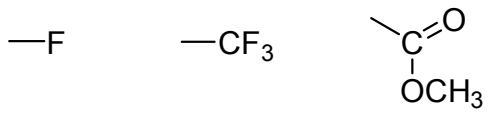
г) 

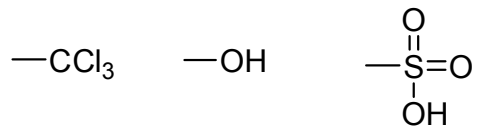
д) 

е)

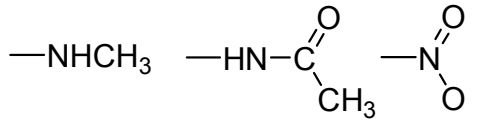
ж) 

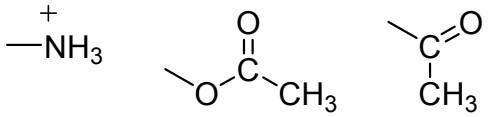
з) 

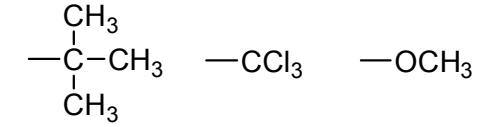
и) 

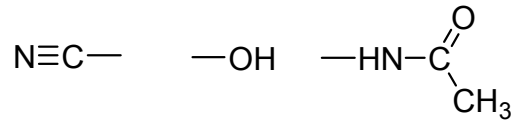
к) 

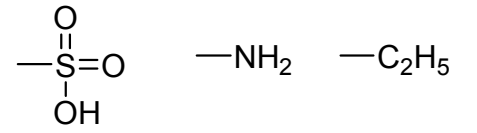
л)

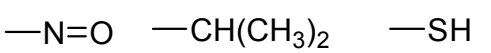
м) 

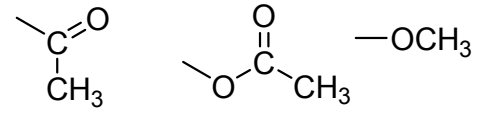
н) 

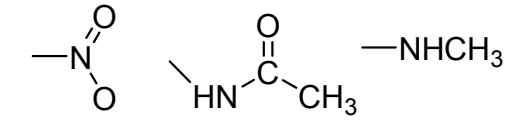
о) 

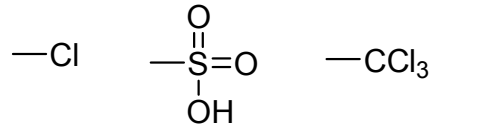
п) 

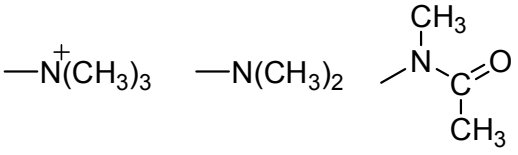
р) 

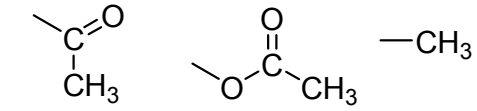
с) 

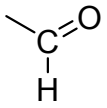
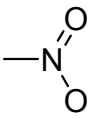
т) 

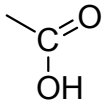
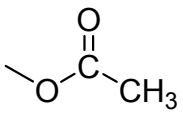
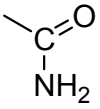
у) 

ф) 

х) 

ц) 

ч)  —OC_2H_5 —Br **ш)** N≡C— —NH_2 

щ) —OH   **э)** —OC_2H_5 —F 

ю)
—$NH\text{-}C_6H_5$ —OH —$C(CH_3)_3$

Задача 6.8.

Напишите реакции получения из бензола, в соответствии с правилами ориентации, следующие соединения.

а) все изомеры сульфобензойной кислоты

б) все изомеры хлорбензолсульфокислоты

в) все изомеры нитробензойной кислоты

г) все изомеры бромбензойной кислоты

д) все изомеры нитробромбензола

е) все изомеры нитрохлорбензола

ж) все изомеры бромбензолсульфокислоты

з) все изомеры трихлорметилнитробензола

и) 3-бром-4-метилбензойную кислоту

к) 2-метил-5-бромбензолсульфокислоту

л) 3-нитро-4-хлорбензойную кислоту

м) 2-хлор-4-нитробензойную кислоту

н) *м*-нитроацетофенон, *о*- и *п*-толилацетофеноны

о) 3-нитро-4-бромбензойную кислоту

п) 3-бром-4-метилбензолсульфокислоту

р) 2-сульфо-4-нитробензойную кислоту

с) 3,4-дихлорбензойную кислоту

т) все изомеры хлорбензотрихлорида

у) все изомеры бромбензотрихлорида

ф) 3,4-дибромбензойную кислоту

х) 3,4-дихлорбензотрихлорид

ц) 3,4-дибромбензотрихлорид

ч) 2,5-дихлорнитробензол

ш) 3-нитро-5-бромбензолсульфокислоту

щ) 3,4-дииодбензойную кислоту

э) *п*- и *м*-хлоранилины

ю) 3-амино-5-бромбензойную кислоту

Задача 6.9.

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

а) ацетанилид, анилин, нитробензол, хлорбензол

б) фенол, бензойная кислота, бензонитрил, фенилацетилен

в) бензальдегид, толуол, *м*-дигидроксибензол, фенол

г) *м*-ксилол, хлорбензол, *м*-дихлорбензол, толуол

д) нитробензол, *м*-динитробензол, *п*-нитроанилин, анилин

е) бензотрихлорид, толуол, метоксибензол, бромбензол

ж) иодбензол, фенол, толуол, бензойная кислота

з) диметилфениламмоний, диметиланилин, кумол, нитробензол

и) бензотрифторид, фторбензол, толуол, метоксибензол

к) *м*-дигидроксибензол, *м*-диметилбензол, *м*-дихлорбензол, *м*-динитробензол

л) иодбензол, *м*-иодтолуол, толуол, *м*-диметилбензол, бензальдегид

м) бензолсульфокислота, *м*-бензолдисульфокислота, тиофенол, *п*-фенолсульфокислота

н) *симм*-триметилбензол, *симм*-тригидроксибензол, фенол, толуол, бензойная кислота

о) 2,4-динитрофенол, 2,4-динитротолуол, 2,4-динитрохлорбензол, 2,4-динитрокумол

п) *м*-бензолдикарбоновая кислота, *м*-нитробензойная кислота, бензойная кислота, *п*-гидроксибензойная кислота

р) бензальдегид, *п*-метоксибензальдегид, метоксибензол, *п*-нитробензальдегид

с) этоксибензол, *п*-этоксинитробензол, *м*-диэтоксибензол, нитробензол

т) бензолсульфокислота, нитробензол, хлорбензол, анилин

у) бензонитрил, бензальдегид, фенол, фенилацетат

ф) фениламмоний, анилин, ацетанилид, бромбензол

х) толуол, метоксибензол, ацетофенон, иодбензол

ц) метилфенилкетон, фенилацетат, толуол, фенол

ч) тиофенол, бензолсульфокислота, *м*-дитиофенол, *м*-нитробензол-сульфокислота

ш) ацетофенон, толуол, *м*-дигидроксибензол, фенол

щ) *м*-динитробензол, нитробензол, *п*-нитрофенол, фенол

э) этоксибензол, хлорбензол, ацетофенон, толуол

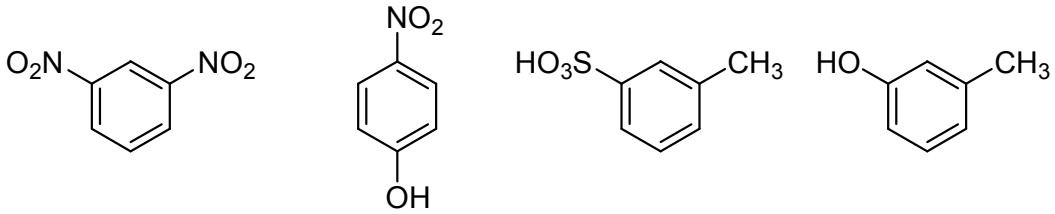
ю) нитробензол, фенол, толуол, бензотрихлорид

Задача 6.10.

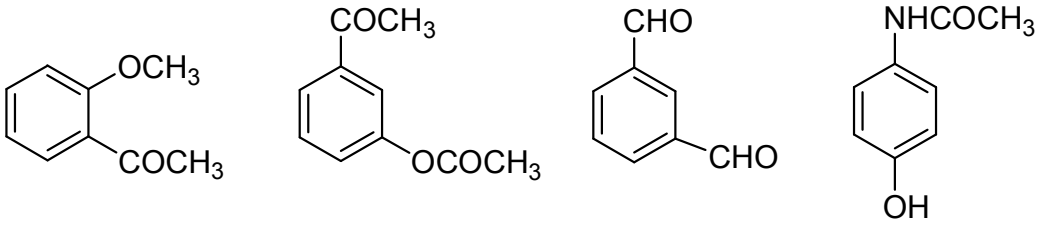
Для следующих замещенных бензолов найдите соединения, имеющие согласованную и несогласованную ориентацию заместителей в реакциях S_E. Напишите одну из следующих реакций (галогенирование, нитрование, сульфирование) для приведенных соединений.

а) все изомерные триметилбензолы

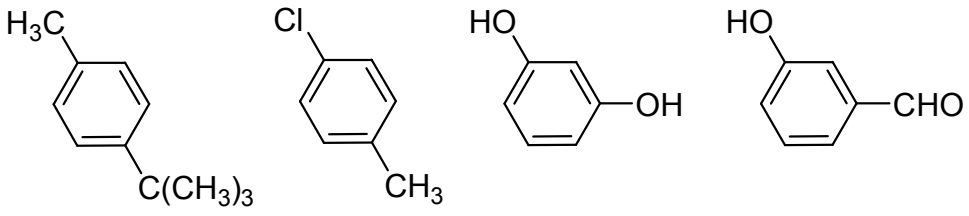
б)



в)

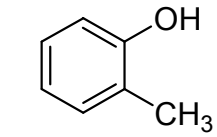


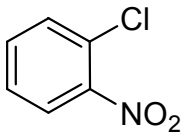
г)

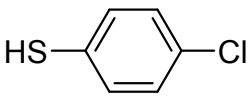


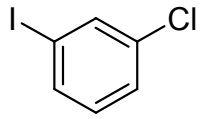
д) все изомерные динитробензолы

е)

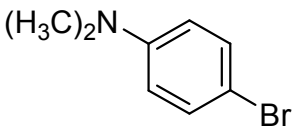


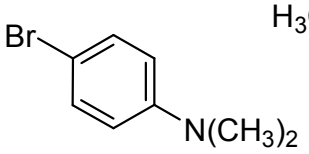


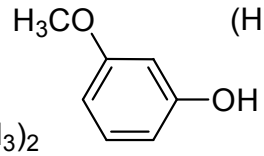


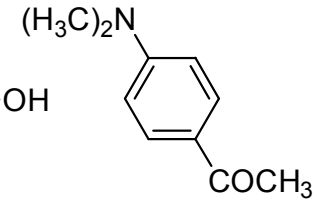


ж)

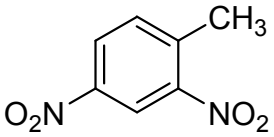


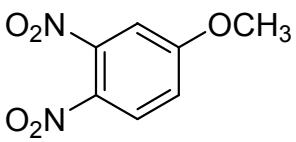


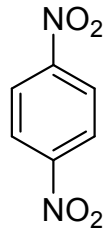


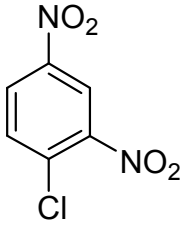


з)



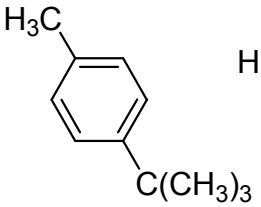


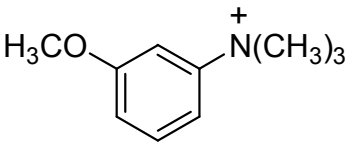


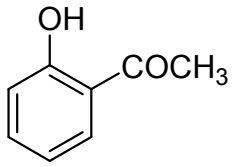


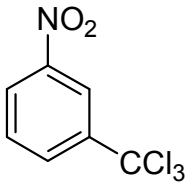
и) все изомерные дибромбензолы

к)

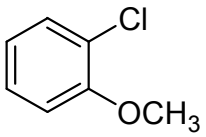


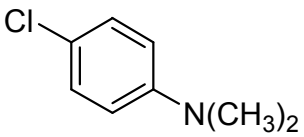


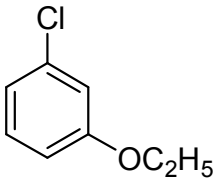


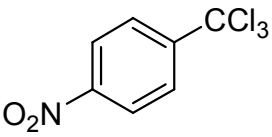


л)

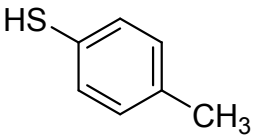


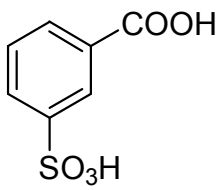


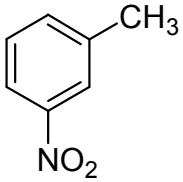


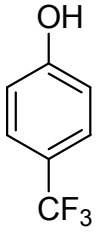


м)



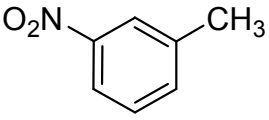


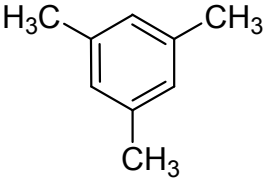


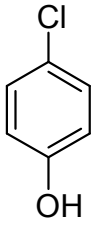


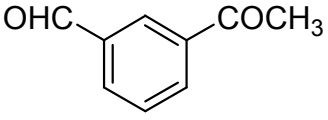
н) все изомерные нитрофенолы

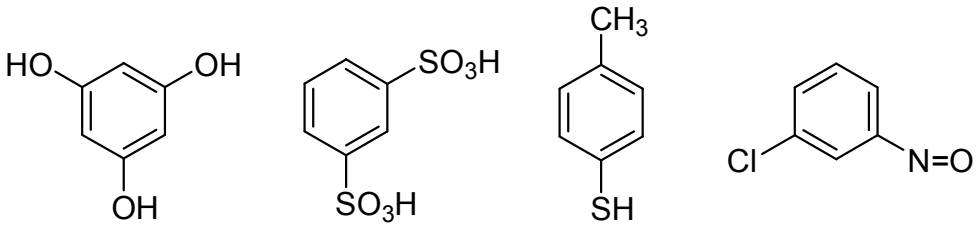
о)



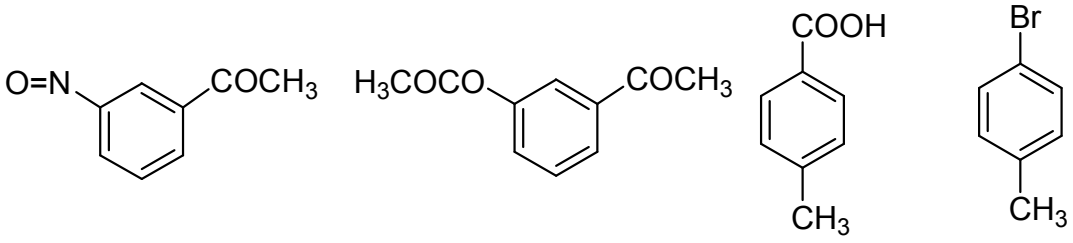




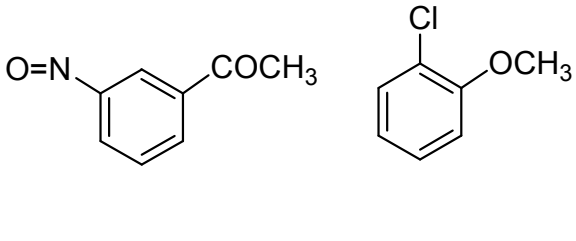


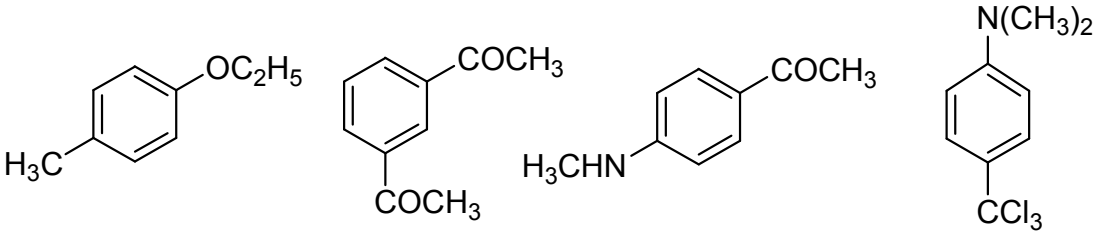
п) 

р) все изомерные метилтолилкетоны

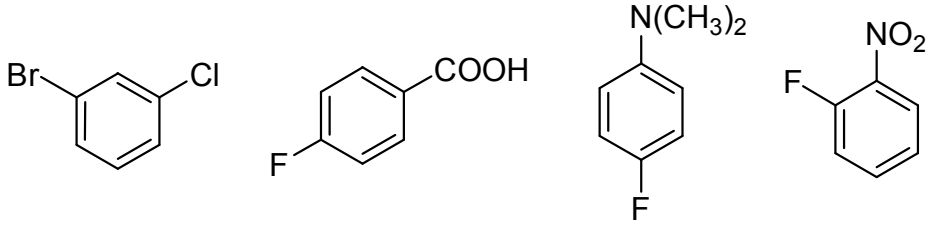
с) 

т) все изомерные ксилолы

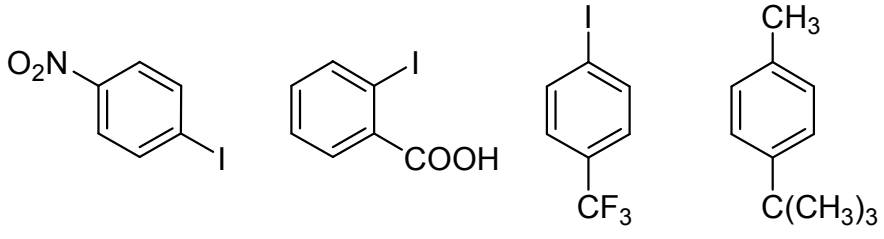
у) 

ф) 

х) все изомерные дихлорбензолы

ц) 

ч) все изомерные дигидроксибензолы

ш) 

щ) все изомерные тригидроксибензолы

э) все изомерные хлортолуолы

ю) все изомерные нитроэтилбензолы

Определение структурной формулы

Задача 6.11.

а) Анализируемое вещество имеет молекулярную массу 134. Если подвергнуть его окислению бихроматом калия, то получается *п*-бензолдикарбоновая кислота (терефталевая). При неполном окислении получается *п*-метилбензойная кислота. Определите возможные структурные формулы исследуемого вещества.

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

в) Вещество А с молекулярной массой 120 реагирует с водородом в присутствии платины, образуя вещество Б с молекулярной массой 126. Озонолиз вещества А приводит к образованию метилглиоксаля CH_3COCHO. Каково строение веществ А и Б?

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

д) Вещество состава C_8H_9Cl было подвергнуто хлорированию на свету при нагревании. При этом получилось вещество состава $C_8H_8Cl_2$. При окислении исходного вещества получилась п-хлорбензойная кислота. Определите строение исходного вещества и напишите все реакции.

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

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

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

вещества, двухосновной кислоты и мононитропроизводного? Все реакции напишите.

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

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

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

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

н) Четыре изомерных ароматических углеводорода с молекулярной массой 106 имеют близкие температуры кипения (от 136 до 144 ^oC), что не дает возможности различить их по этой физической константе. Какой химический метод может помочь идентифицировать эти соединения? Каковы их структурные формулы и названия?

о) *п*-Хлортолуол, *о*-этилтолуол и *симм*-триметилбензол имеют близкие температуры кипения (162, 163 и 165 ^oC соответственно), что не дает возможности различить их по этой физической константе. Каким химическим методом можно их различить?

п) Бромбензол, *м*-этилтолуол и *н*-пропилбензол имеют температуры кипения 156, 158 и 159 ^oC соответственно. Каким химическим методом можно их различить?

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

с) Углеводород состава C_9H_{12} при окислении дает один из изомеров бензолтрикарбоновой кислоты. Определите его структурную формулу,

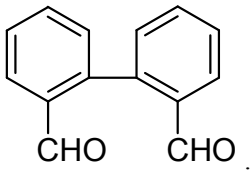
учитывая, что при электрофильном замещении он дает только один изомер.

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

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

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

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



Какова структурная формула и название углеводорода?

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

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

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

щ) Углеводород состава $C_{10}H_{14}$ при окислении дает бензойную кислоту, при хлорировании на свету и при нагревании – только первичное монохлорпроизводное, при хлорировании в присутствии кислот Льюиса

– два изомера в соотношении 10:1. Определите структурную формулу, напишите все реакции.

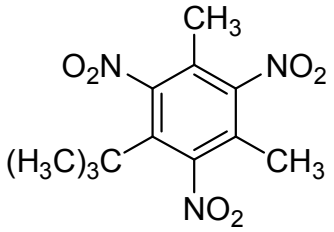
э) Установите строение углеводорода C_8H_{10}, при окислении которого получается фенилендикарбоновая кислота, а при нитровании – только одно мононитропроизводное.

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

Задачи повышенной сложности

Задача 6.12.

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



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

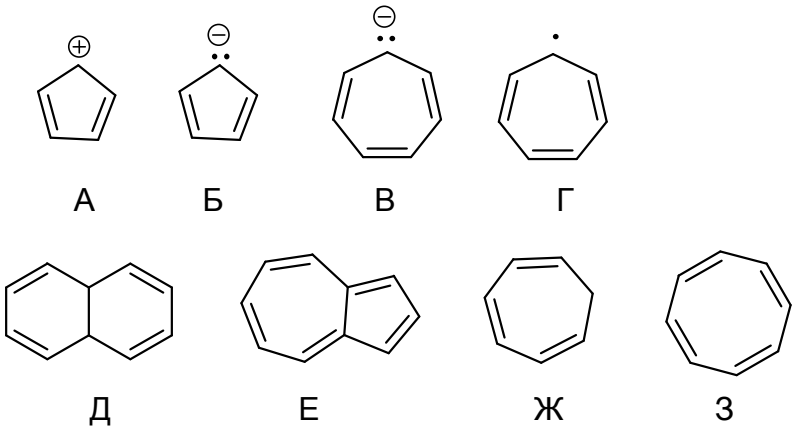
б) Предложите последовательность превращений бензола в *м*-хлорбензилхлорид и *м*-хлорбензойную кислоту. Укажите реагенты и условия протекания реакций.

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

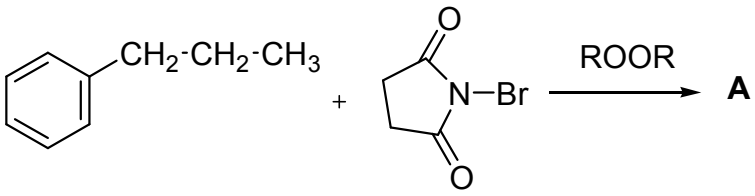
г) Предложите наиболее вероятные продукты реакции взаимодействия бензола с 2-метил-3-бутен-2-олом в кислой среде. Отразите механизм образования электрофила.

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

е) Какие из приведенных соединений являются ароматическими?



ж) Напишите продукт следующей реакции:

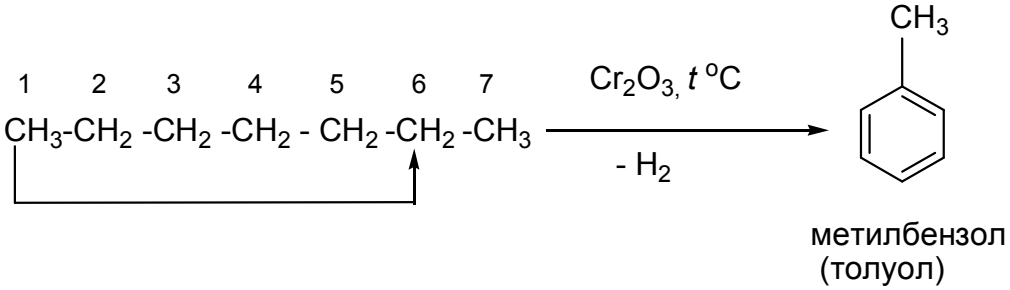


ОТВЕТЫ НА РАЗДЕЛ «АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ»

Способы получения

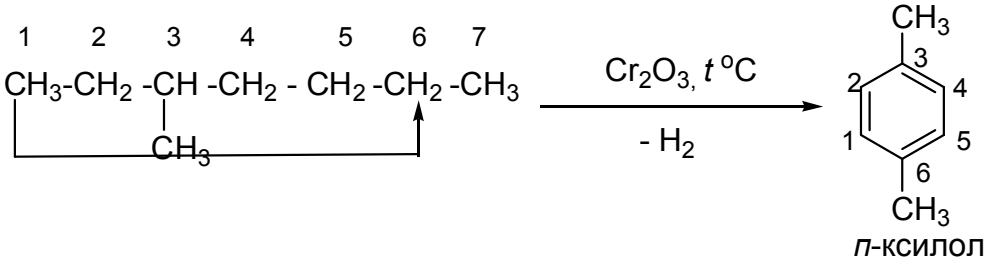
Задача 6.1.

а)

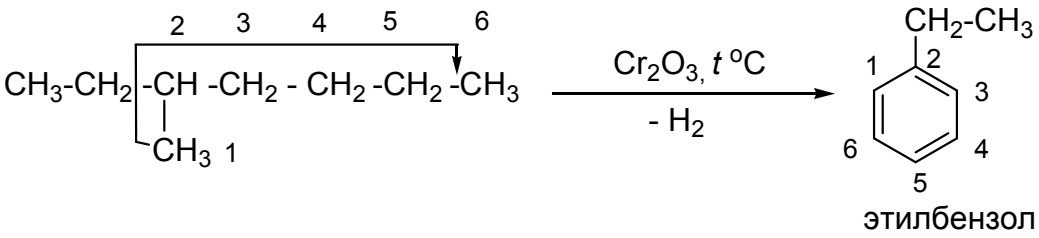


метилбензол
(толуол)

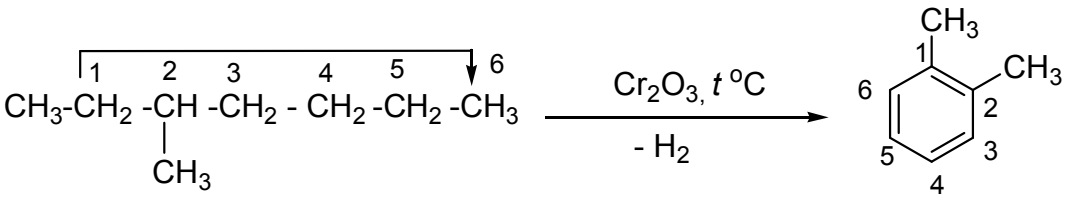
б)



п-ксилол

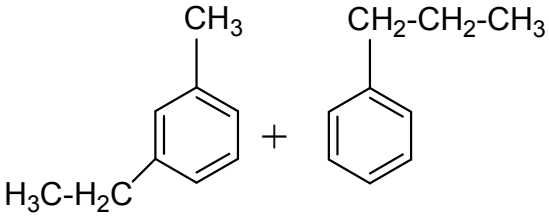


этилбензол

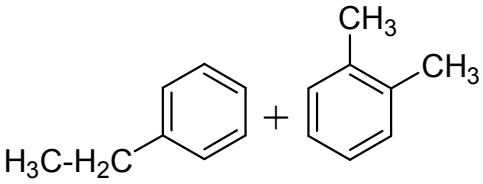


о-ксилол

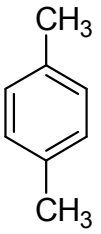
б)



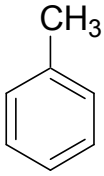
в)



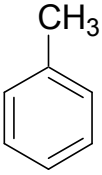
г)



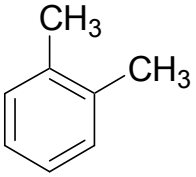
д)



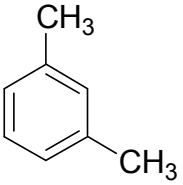
е)



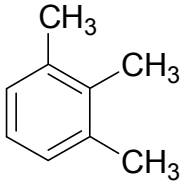
ж)



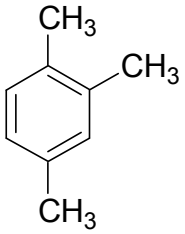
з)



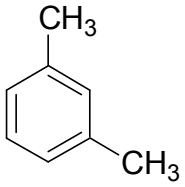
и)



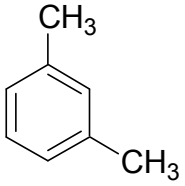
к)



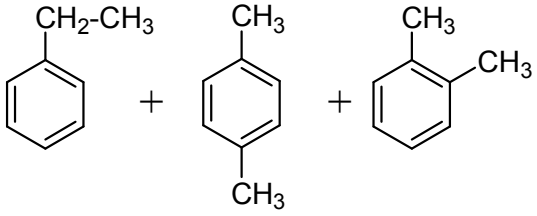
л)



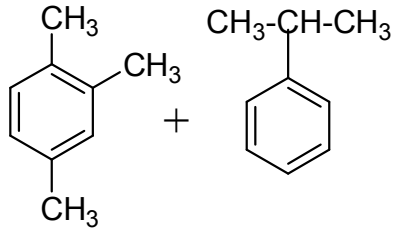
м)



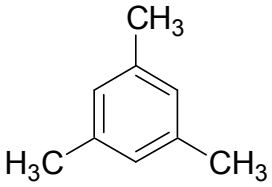
н)



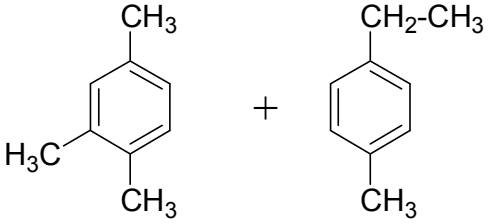
о)



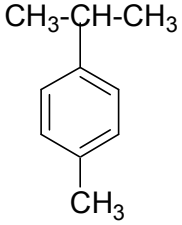
п)



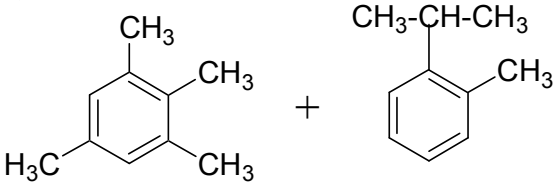
р)



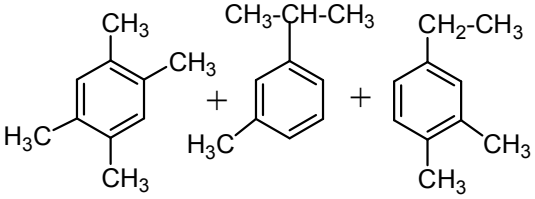
с)



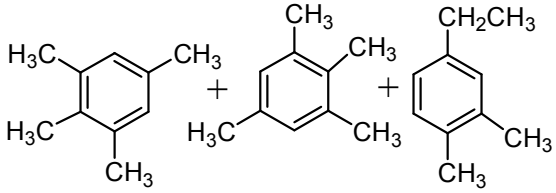
т)



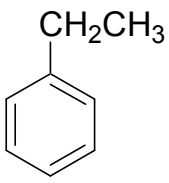
у)



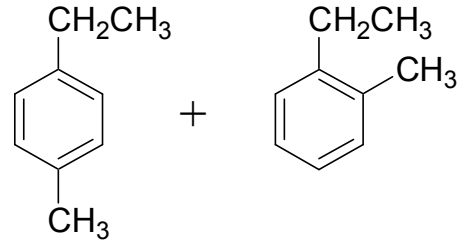
ф)



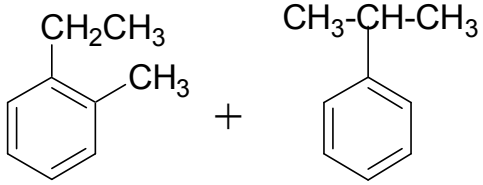
х)



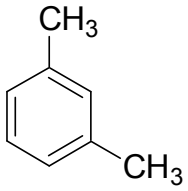
ц)



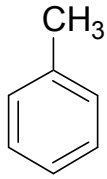
ч)



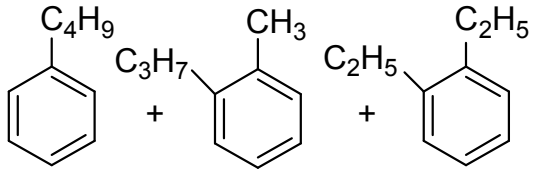
ш)



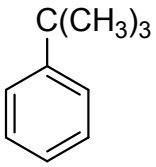
щ)



э)

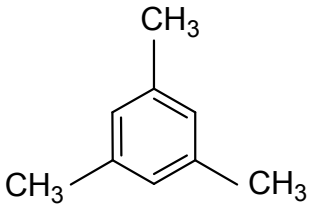


ю)



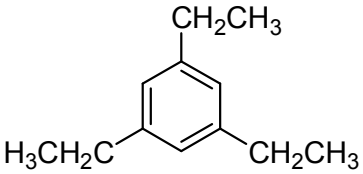
Задача 6.2.

а) 3 CH_3-C≡CH ⟶

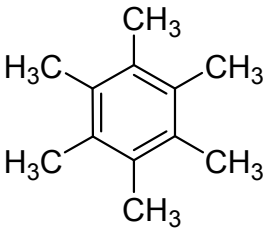


симм- триметилбензол
(1,3,5-триметилбензол)

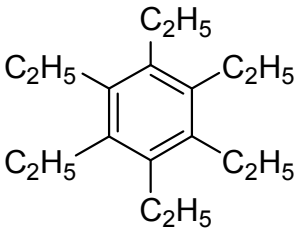
б)



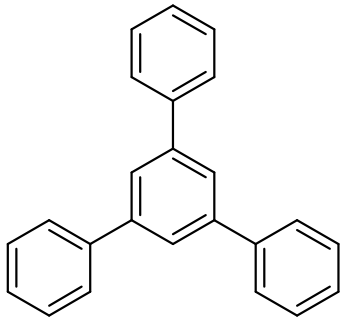
в)



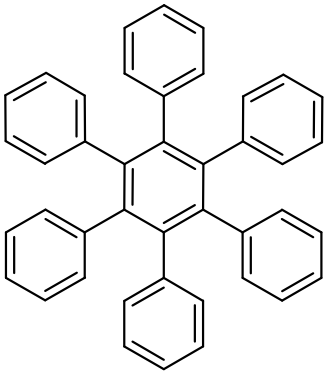
г)



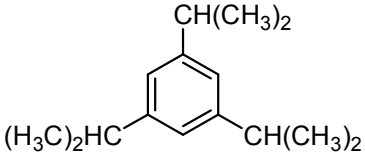
д)



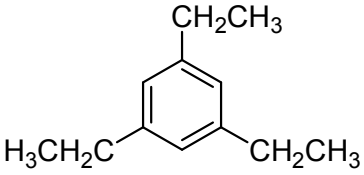
е)



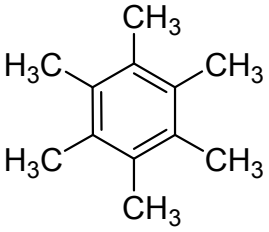
ж)



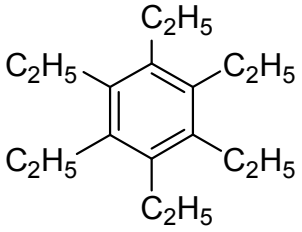
з)



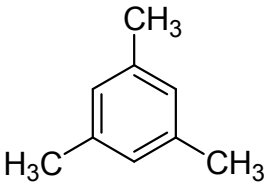
и)



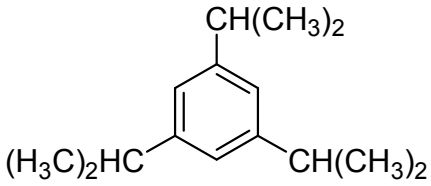
к)



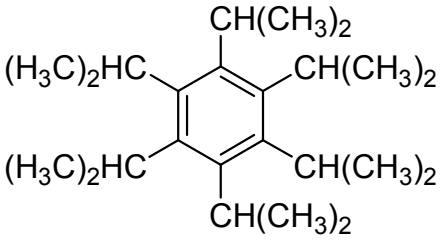
л)



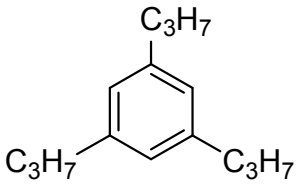
м)



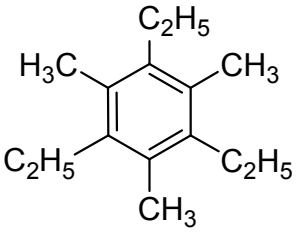
н)



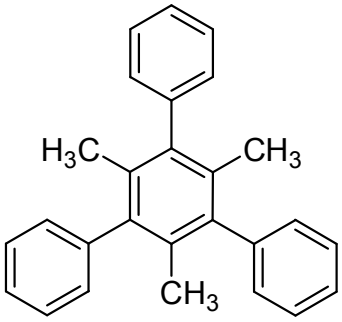
о)



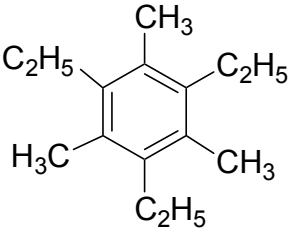
п)



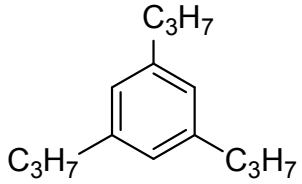
р)



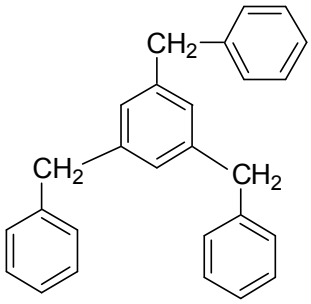
с)



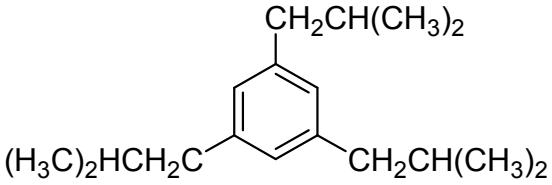
т)


C3H7
C3H7
C3H7

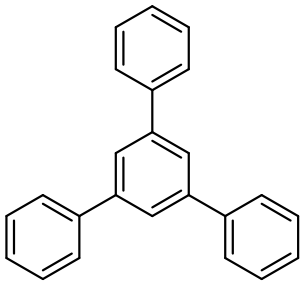
у)


CH2
CH2
CH2

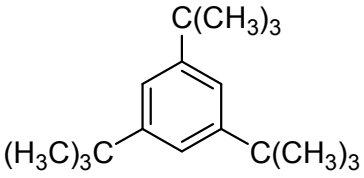
ф)


CH2CH(CH3)2
(H3C)2HCH2C
CH2CH(CH3)2

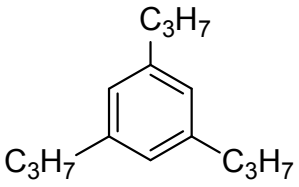
х)



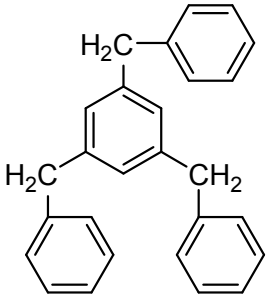
ц)


C(CH3)3
(H3C)3C
C(CH3)3

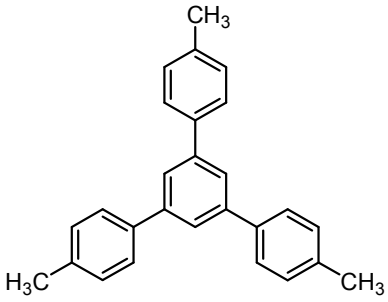
ч)


C3H7
C3H7
C3H7

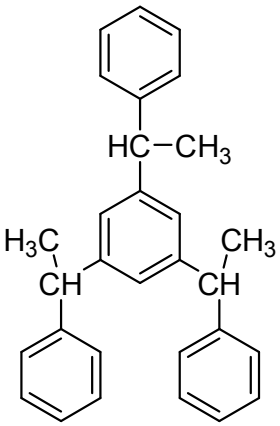
ш)


H2C
H2C
CH2

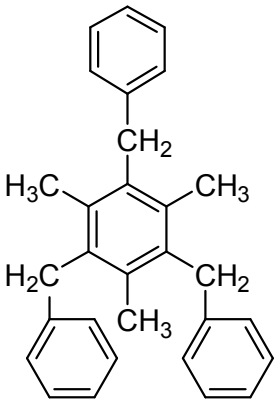
щ)


CH3
H3C
CH3

э)

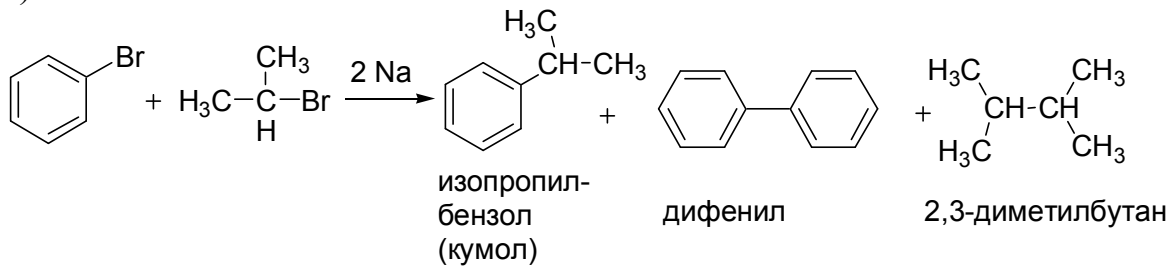

HC−CH3
H3C
CH
CH3
CH

ю)


CH2
H3C
CH3
H2C
CH2
CH3

Задача 6.3.

а)



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

в) *п*-этилтолуол + 4,4’-диметилдифенил + бутан;

г) изобутилбензол + дифенил + 2,5-диметилгексан;

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

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

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

з) бутилбензол + дифенил + октан;

и) этилбензол + дифенил+ бутан;

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

л) аллилбензол + дифенил + 1,5-гексадиен;

м) *п*-ксилол + 4,4’-диметилдифенил + этан

н) *м*-этилтолуол + 3,3’-диметилдифенил + бутан;

о) *втор*-бутилбензол + 1,2-диметил-1,2-дифенилэтан + гексан

п) циклопентилбензол + дифенил + циклопентилциклопентан;

р) 3-фенил-1-пропин + дифенил + 1,5-гексадиин;

с) бутилбензол + 1,2-дифенилэтан + гексан;

т) *п*-диэтилбензол + 4,4’-диэтилдифенил + бутан;

у) *м*-диэтилбензол + 3,3’-диэтилдифенил + бутан;

ф) *о*-диэтилбензол + 2,2’-диэтилдифенил + бутан;

х) *п*-изопропилтолуол + 4,4’-диметилдифенил + 2,3-диметилбутан;

ц) *п*-бензилтолуол + 4,4’-диметилдифенил + 1,2-дифенилэтан;

ч) 1,2-дифенилэтан;

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

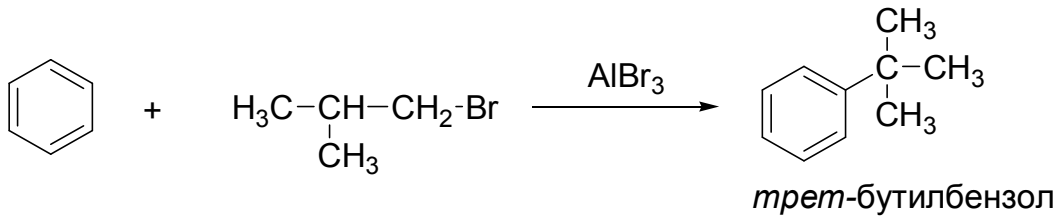
щ) циклогексилбензол + дифенил + циклогексилциклогексан;

э) дифенил + гексан + пропилбензол;

ю) дифенил + 2,2,5,5-тетраметилгексан + *нео*-пентилбензол.

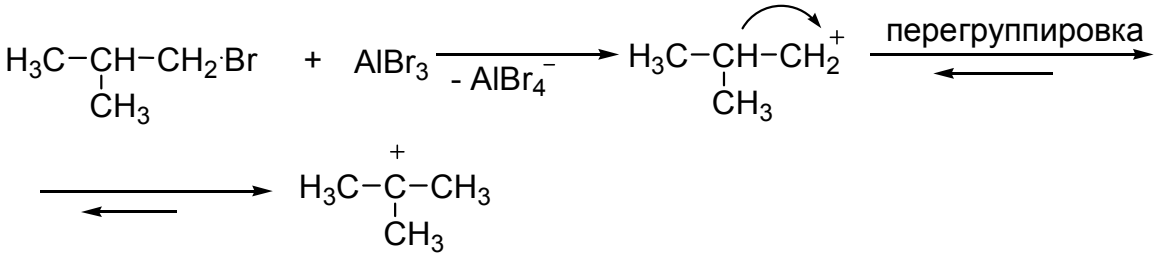
Задача 6.4.

б)

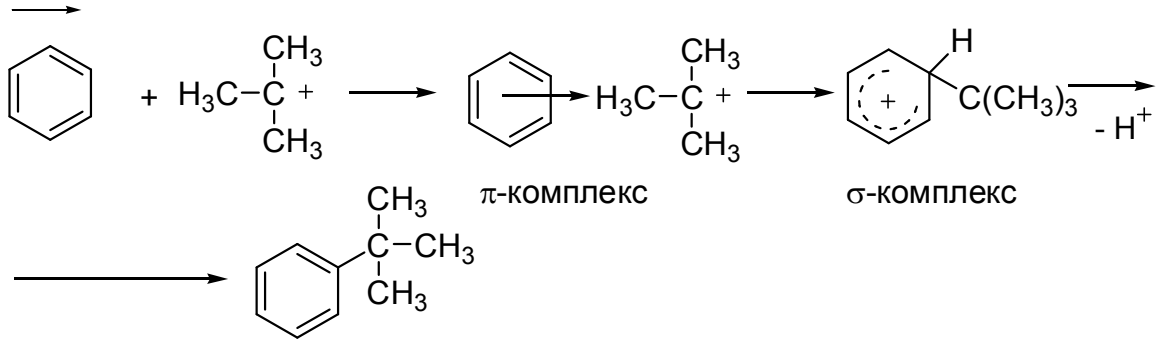


трет-бутилбензол

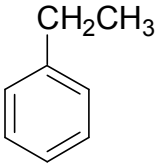
1) образование электрофила



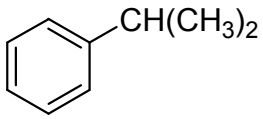
2) механизм реакции S_E



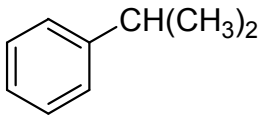
а)



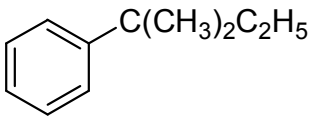
в)



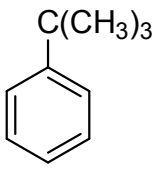
г)



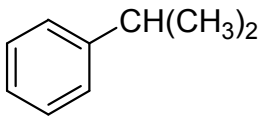
д)



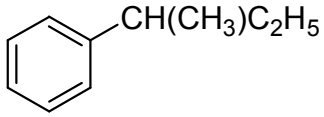
е)



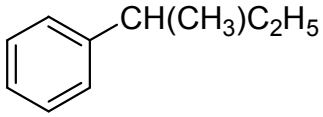
ж)



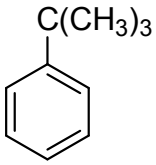
з)



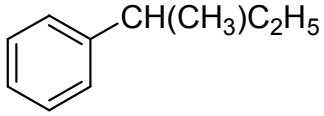
и)



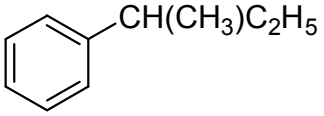
к)



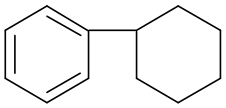
л)



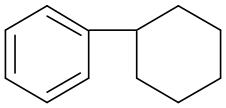
м)



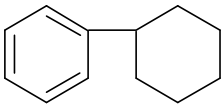
н)



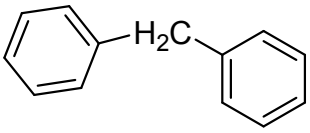
о)



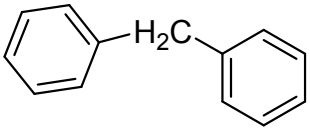
п)



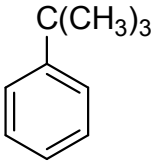
р)



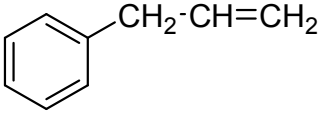
с)



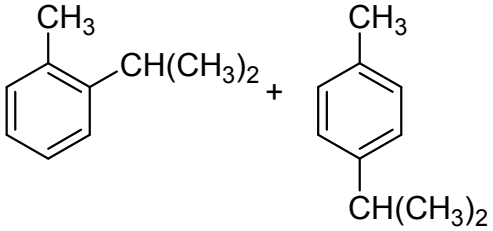
т)



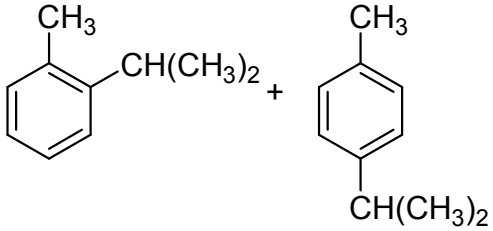
у)



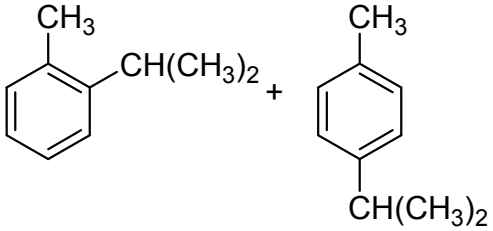
ф)



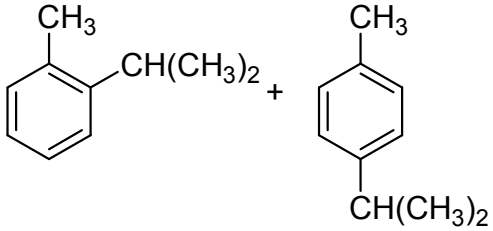
х)



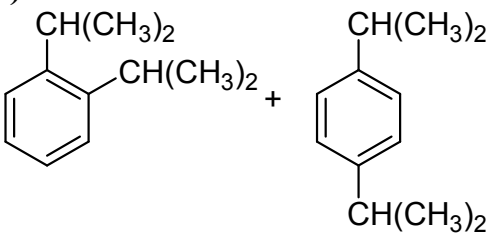
ц)



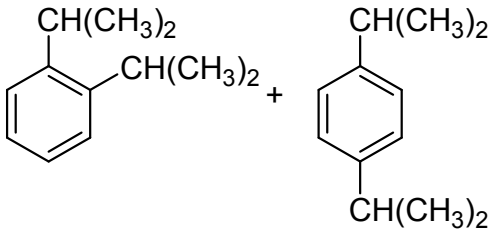
ч)



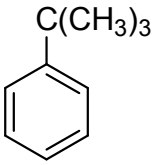
ш)



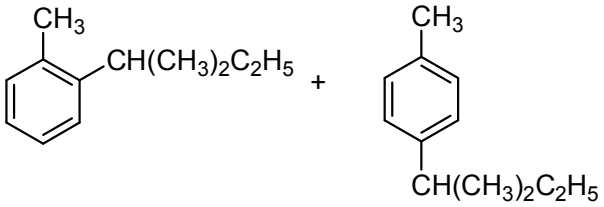
щ)



э)



ю)

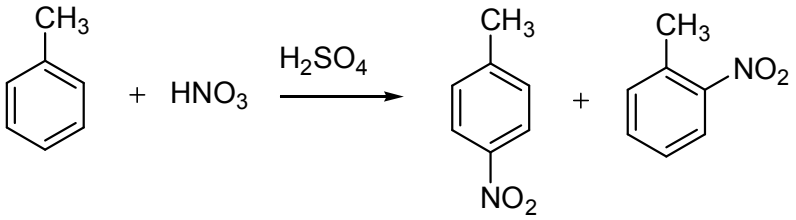


главный продукт

Химические свойства

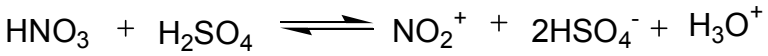
Задача 6.5.

а)

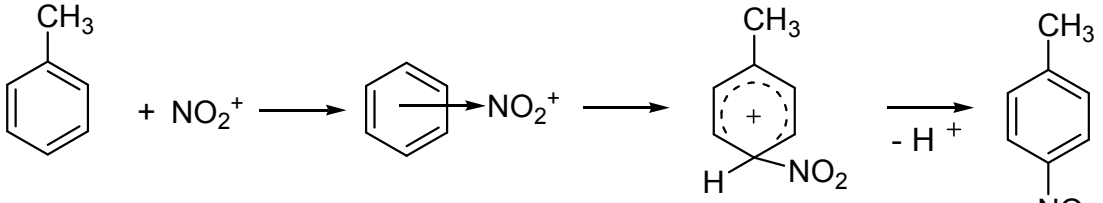


п-нитротолуол *о*-нитротолуол

Образование электрофила:

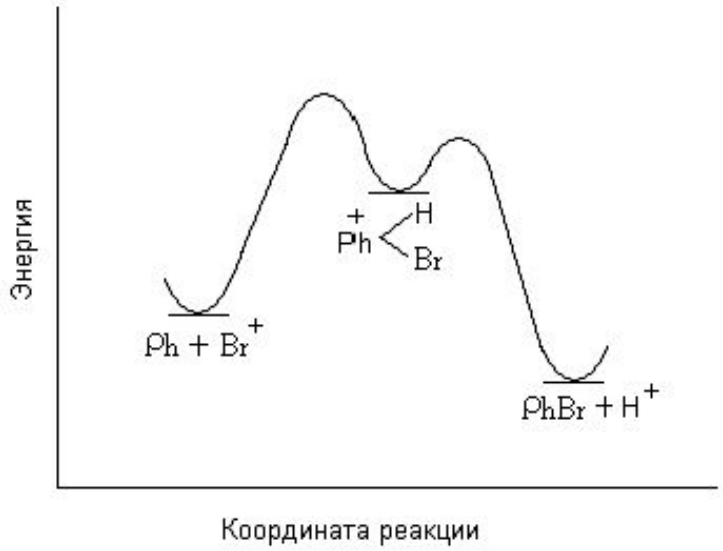


Механизм реакции S_E:

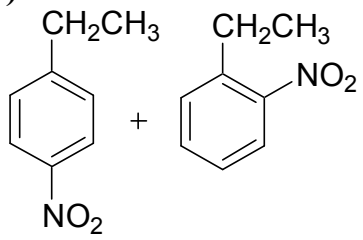


π-комплекс σ-комплекс

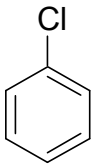
г) Изменение свободной энергии в ходе реакции бромирования бензола:



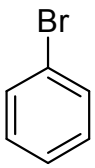
б)



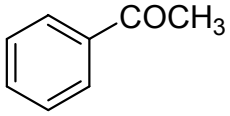
в)



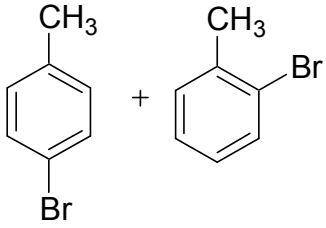
г)



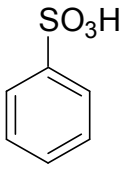
д)



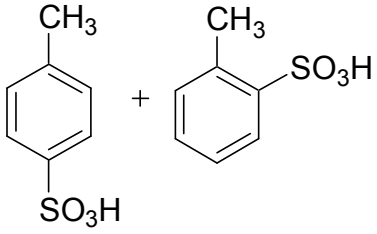
е)



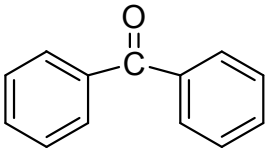
ж)



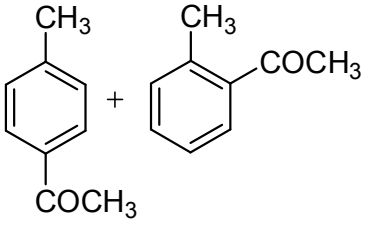
з)



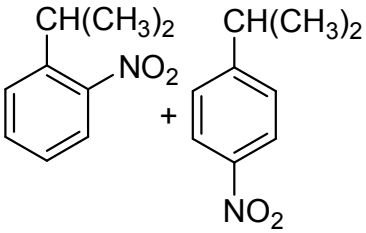
и)



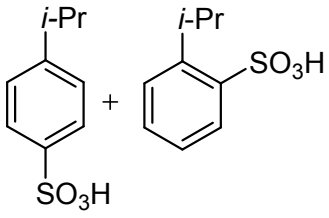
к)



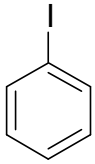
л)



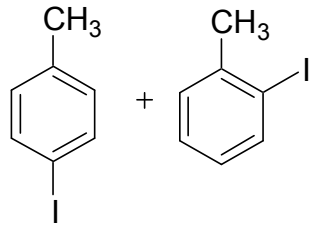
м)



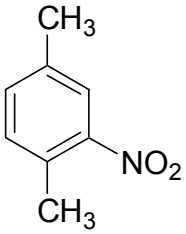
н)



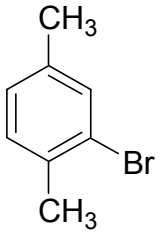
о)



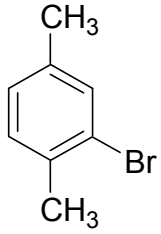
п)



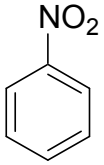
р)



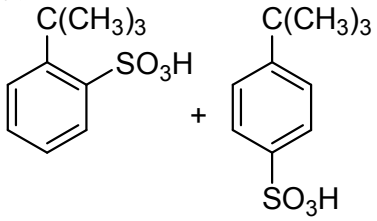
с)



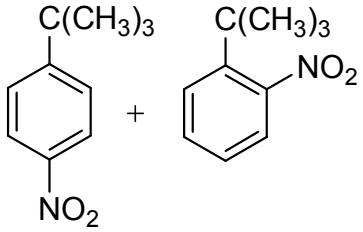
т)



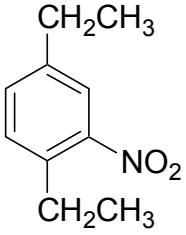
у)



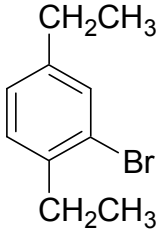
ф)



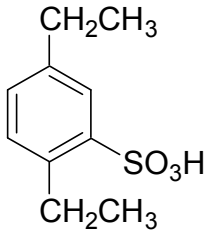
х)



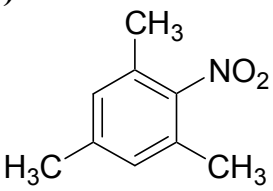
ц)



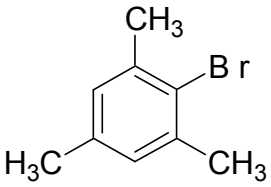
ч)



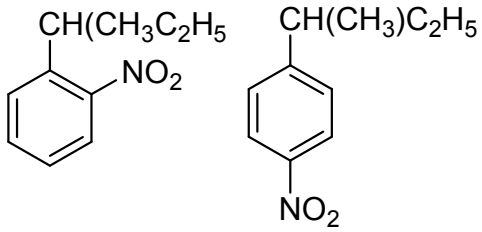
ш)



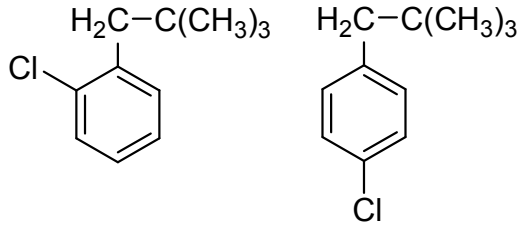
щ)



э)



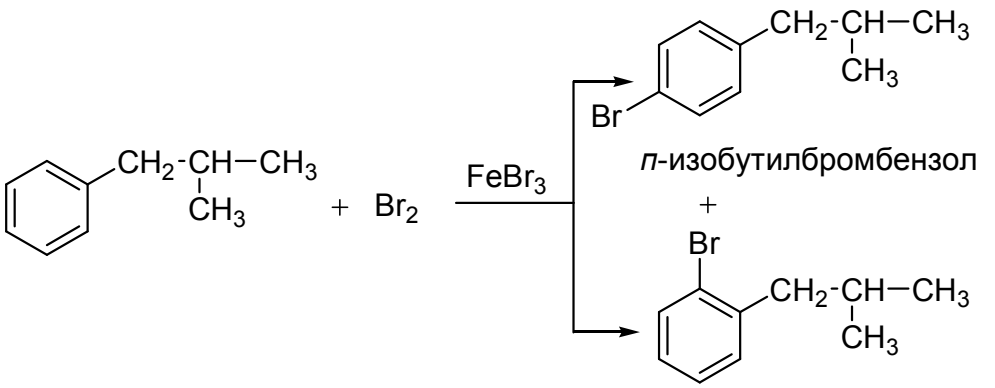
ю)



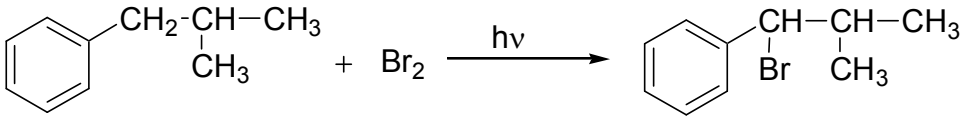
Задача 6.6.

а)

1) Бромирование в ядро:

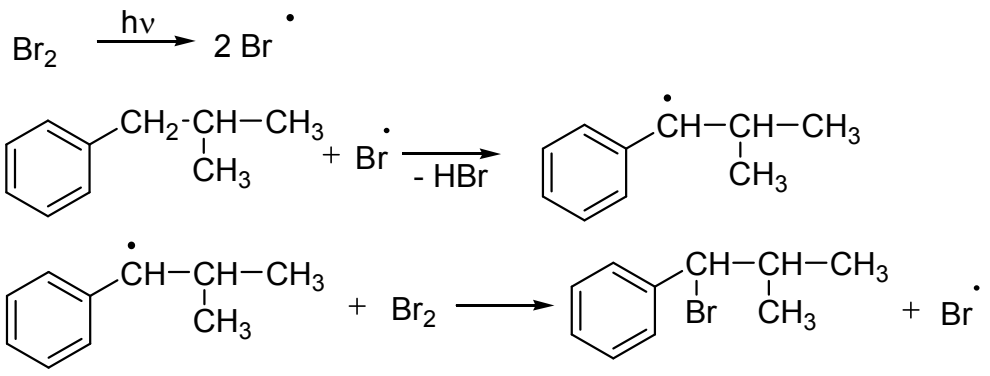


2) Бромирование в боковую цепь:

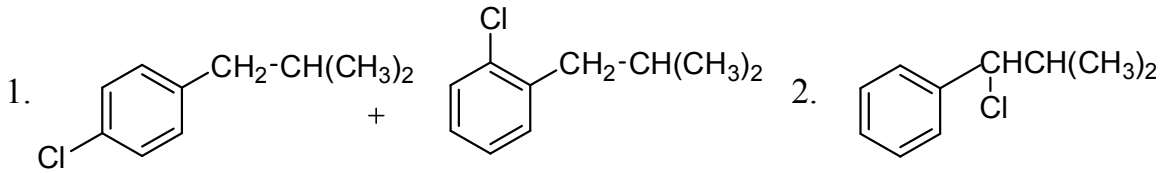


1-бром-1-фенил-2-метилпропан

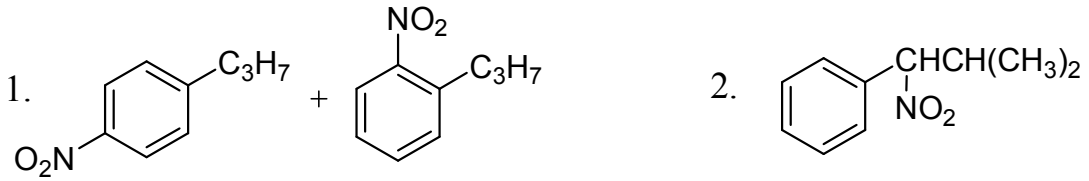
Механизм S_R:



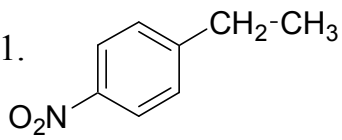
б)

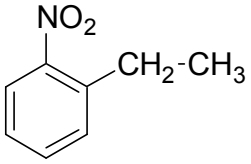


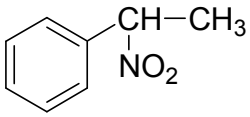
в)



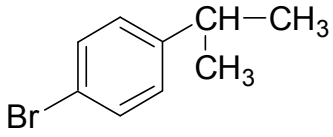
г)

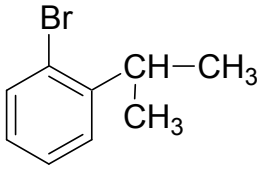
1. 

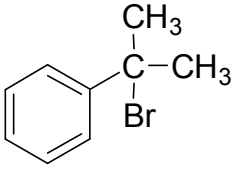
+ 

2. 

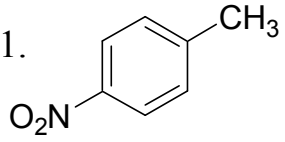
д)

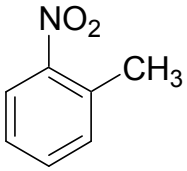
1. 

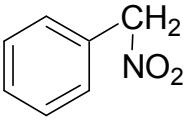
+ 

2. 

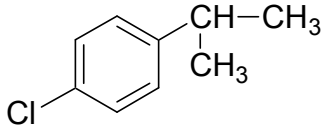
е)

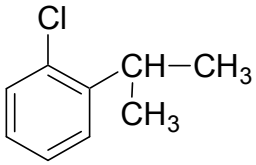
1. 

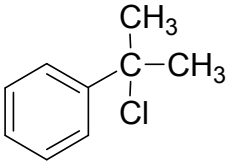
+ 

2. 

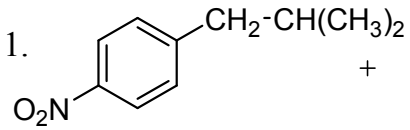
ж)

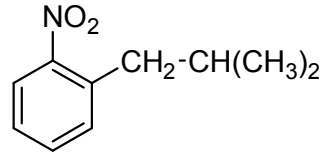
1. 

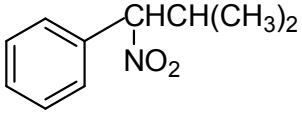
+ 

2. 

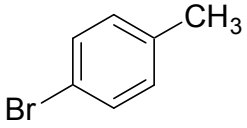
з)

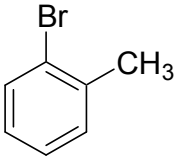
1. 

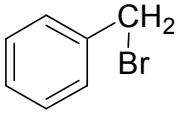
+ 

2. 

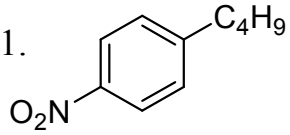
и)

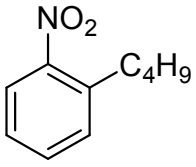
1. 

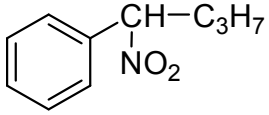
+ 

2. 

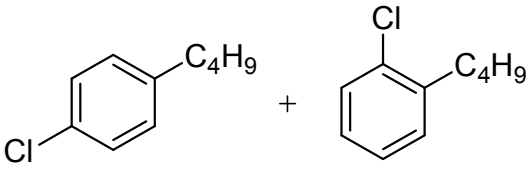
к)

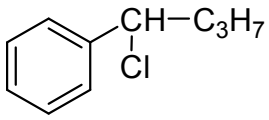
1. 

+ 

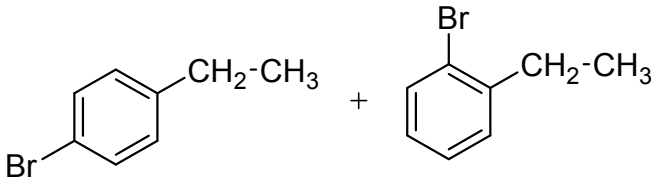
2. 

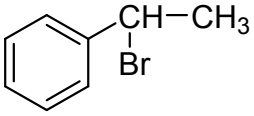
л)

1. 

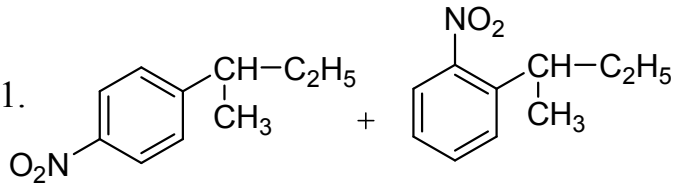
2. 

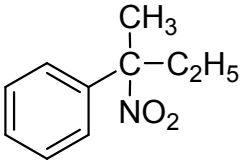
м)

1. 

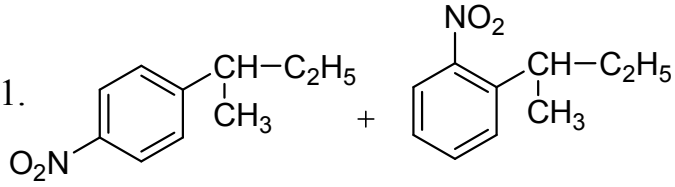
2. 

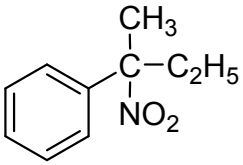
н)

1. 

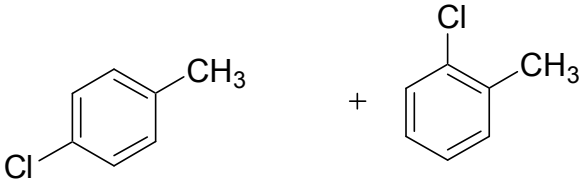
2. 

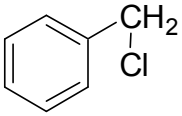
о)

1. 

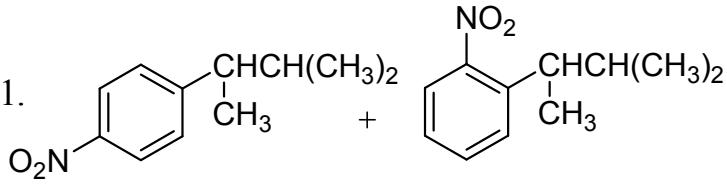
2. 

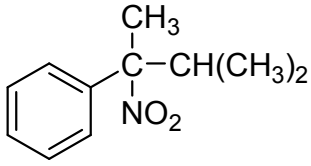
п)

1. 

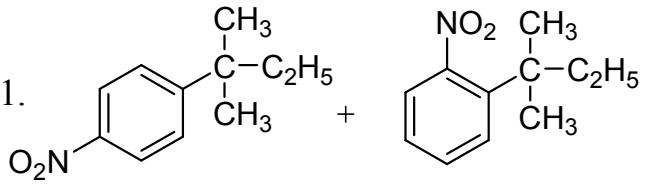
2. 

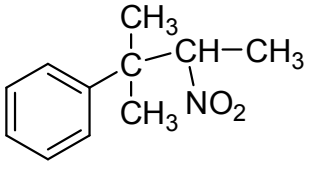
р)

1. 

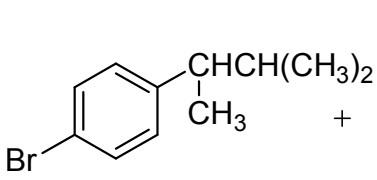
2. 

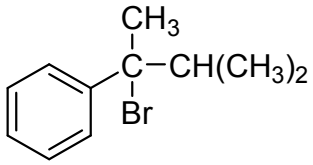
с)

1. 

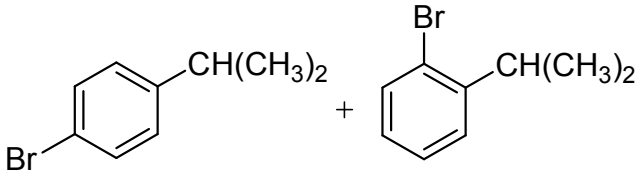
2. 

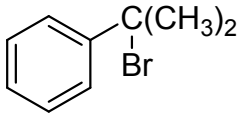
т)

1. 

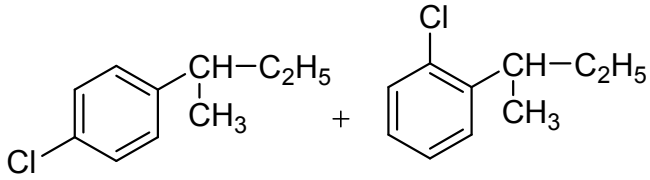
2. 

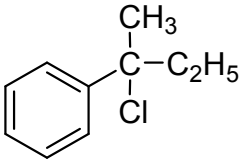
у)

1. 

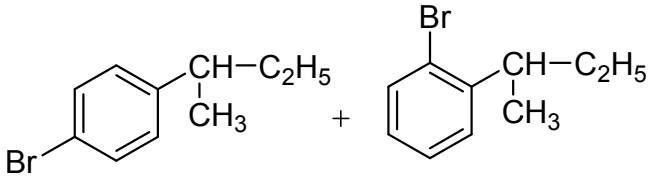
2. 

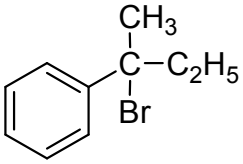
ф)

1. 

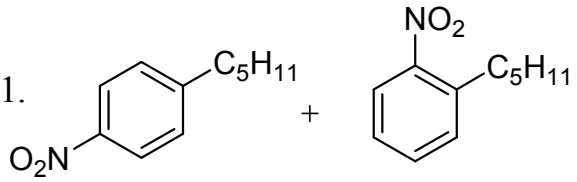
2. 

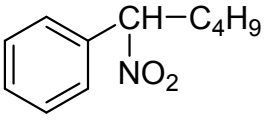
х)

1. 

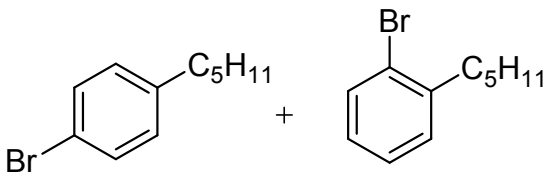
2. 

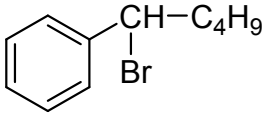
ц)

1. 

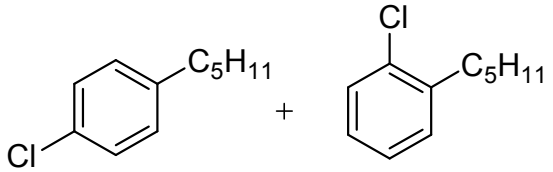
2. 

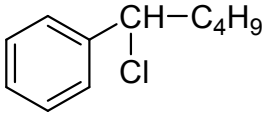
ч)

1. 

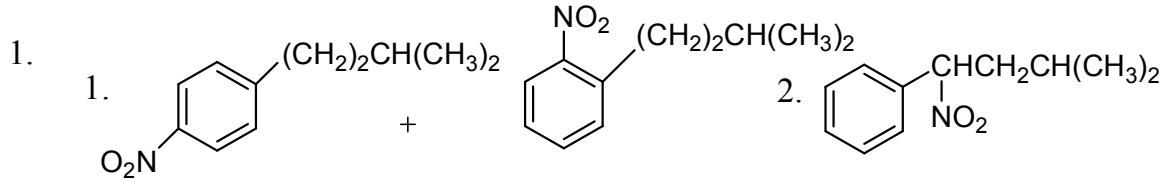
2. 

ш)

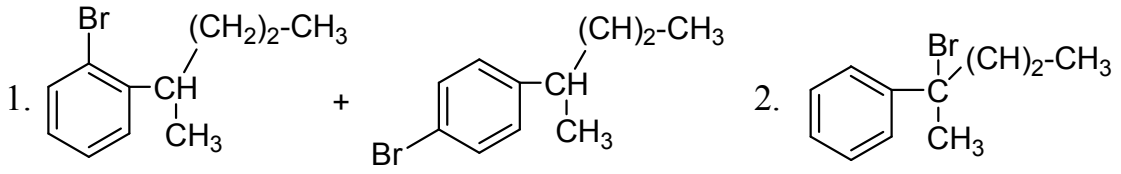
1. 

2. 

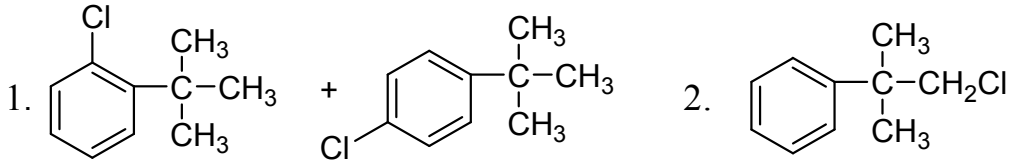
щ)



э)



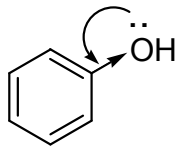
ю)



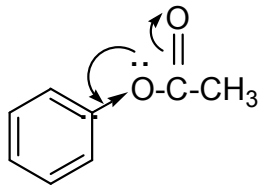
Правила ориентации

Задача 6.7.

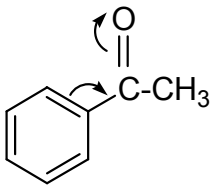
а)



OH-группа оказывает активирующее влияние на бензольное кольцо в реакциях S_E, поскольку электронодонорное влияние по резонансному механизму (+M) преобладает над электроакцепторным индукционным эффектом (-I). OH-группа направляет входящий электрофил в *о*- и *п*-положения.



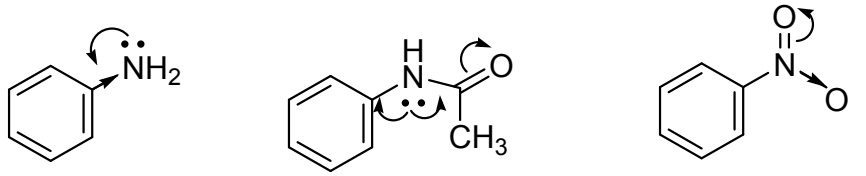
$OCOCH_3$-группа оказывает активирующее влияние на бензольное кольцо в реакциях S_E, поскольку электронодонорное влияние по резонансному механизму (+M) преобладает над электроакцепторным индукционным эффектом (-I). $OCOCH_3$-группа направляет входящий электрофил в *о*- и *п*-положения.



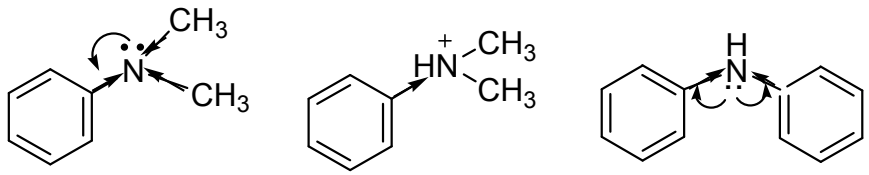
$COCH_3$-группа оказывает дезактивирующее влияние на бензольное кольцо в реакциях S_E за счет электроноакцепторного влияния по резонансному механизму (-M).

$COCH_3$-группа направляет входящий электрофил в *м*-положение.

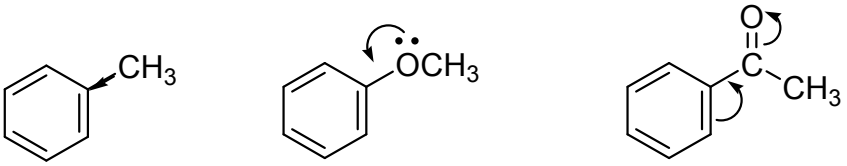
б)



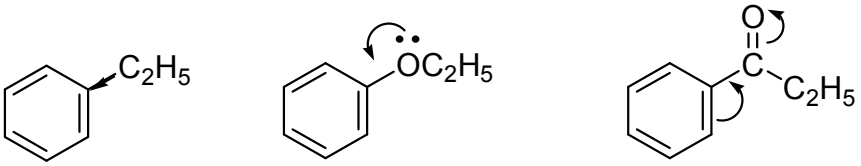
в)



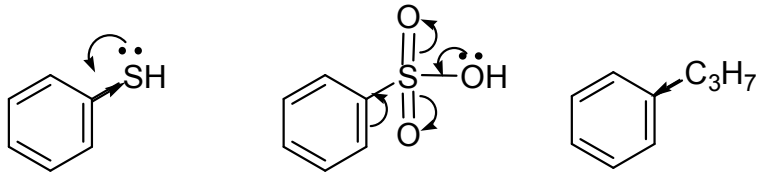
г)



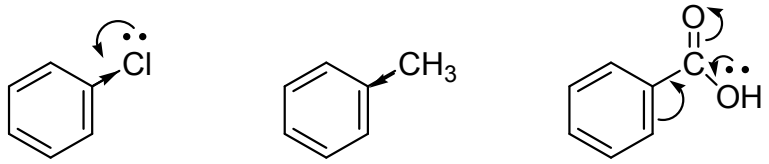
д)



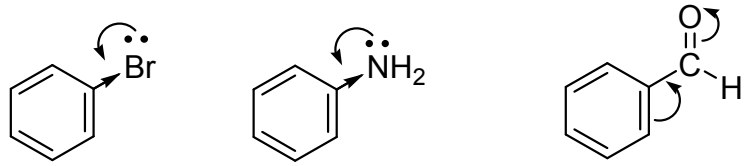
е)

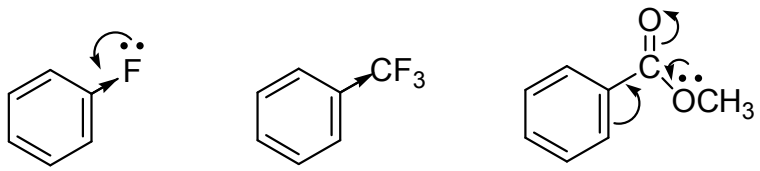


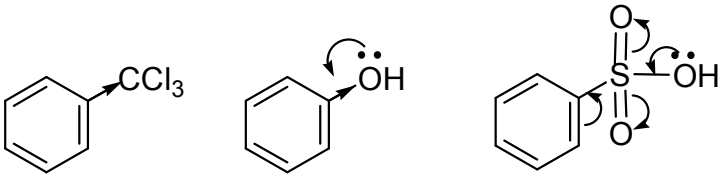
ж)

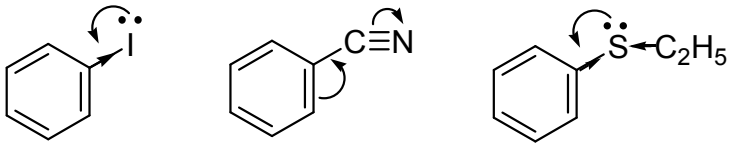


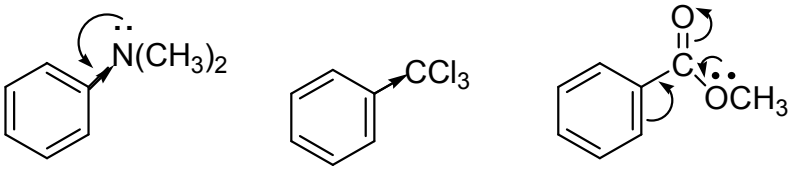
з)

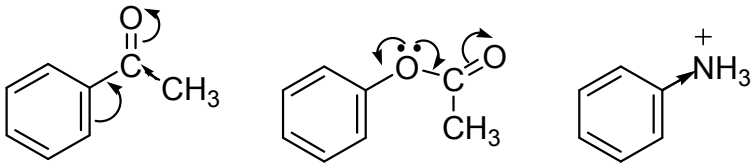


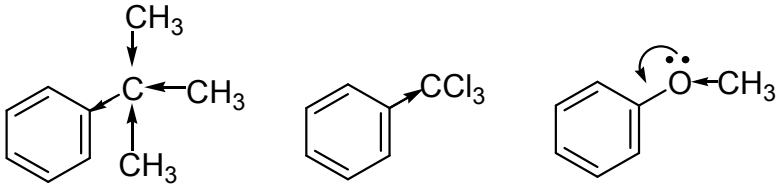
и) 

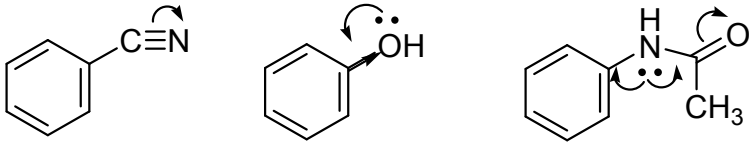
к) 

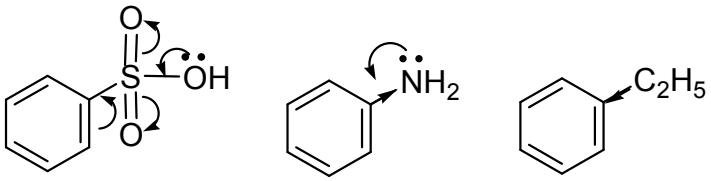
л) 

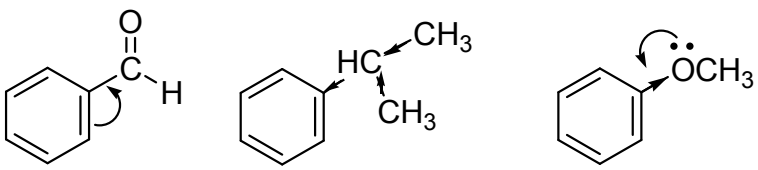
м) 

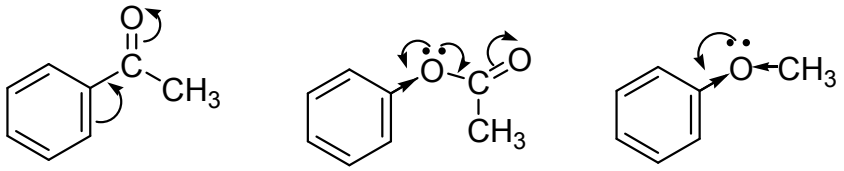
н) 

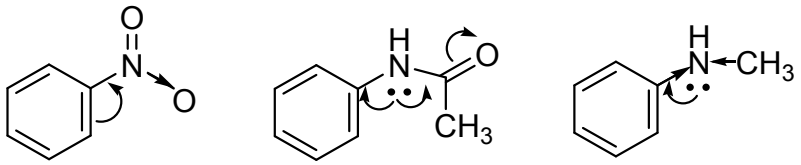
о) 

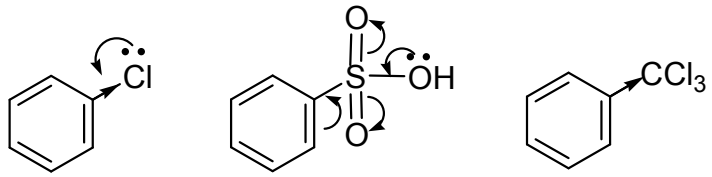
п) 

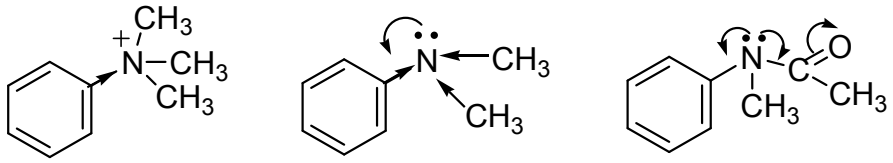
р) 

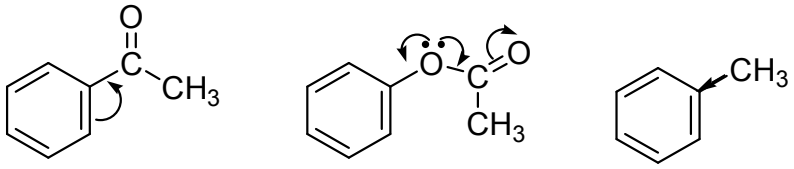
с) 

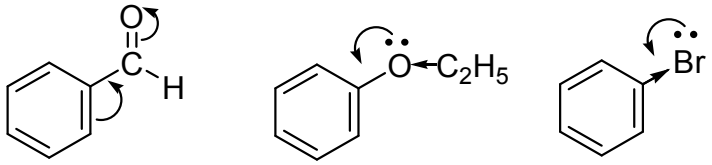
т) 

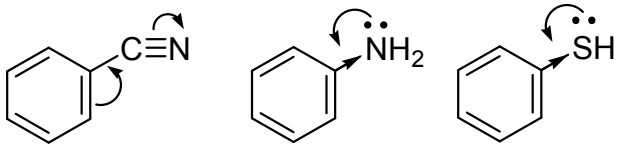
у) 

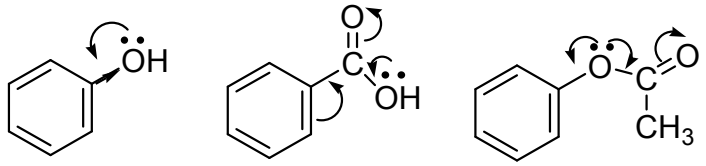
ф) 

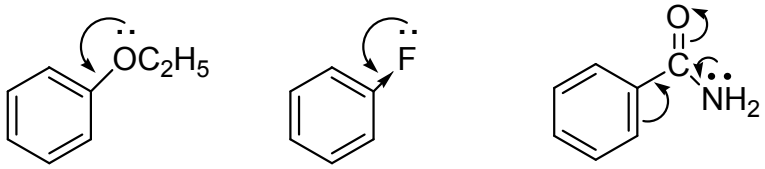
х) 

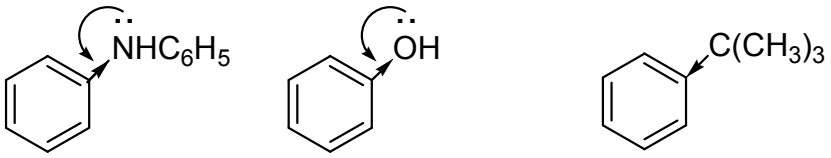
ц) 

ч) 

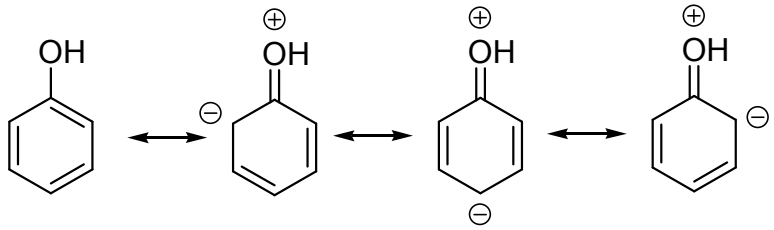
ш) 

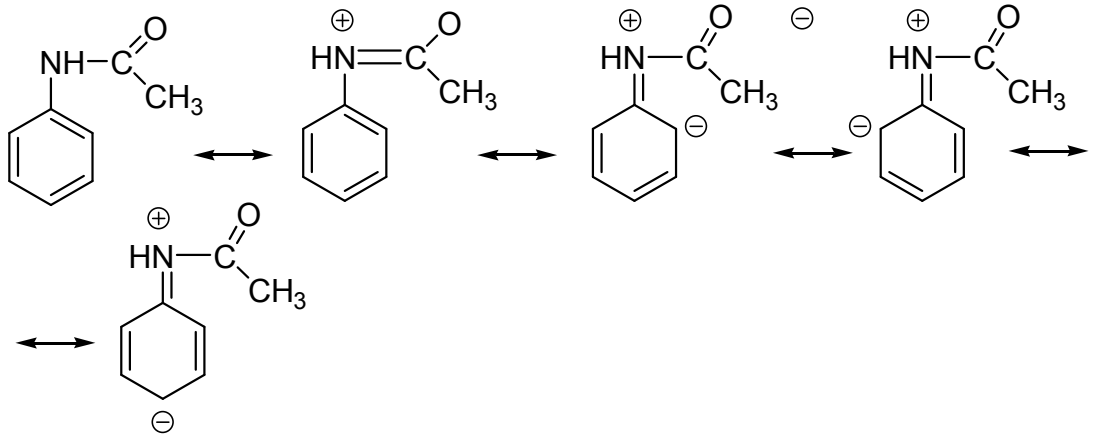
щ) 

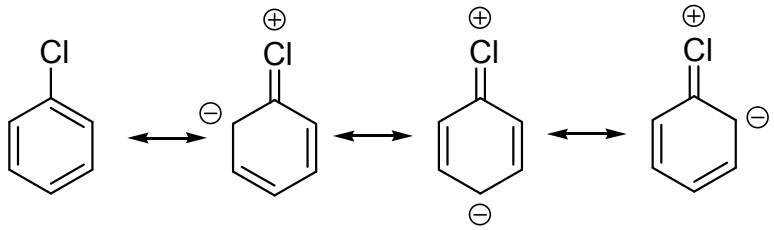
э) 

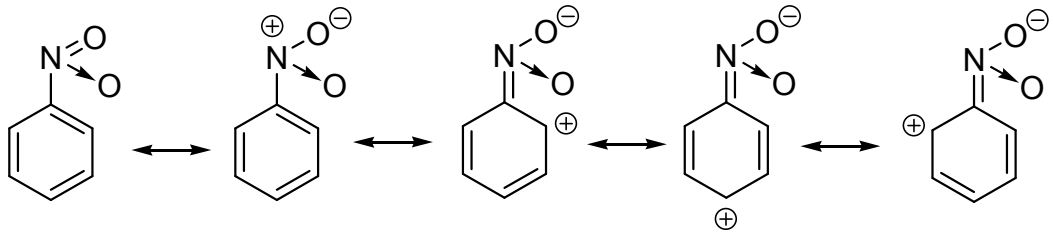
ю) 

Примеры написания резонансных структур:

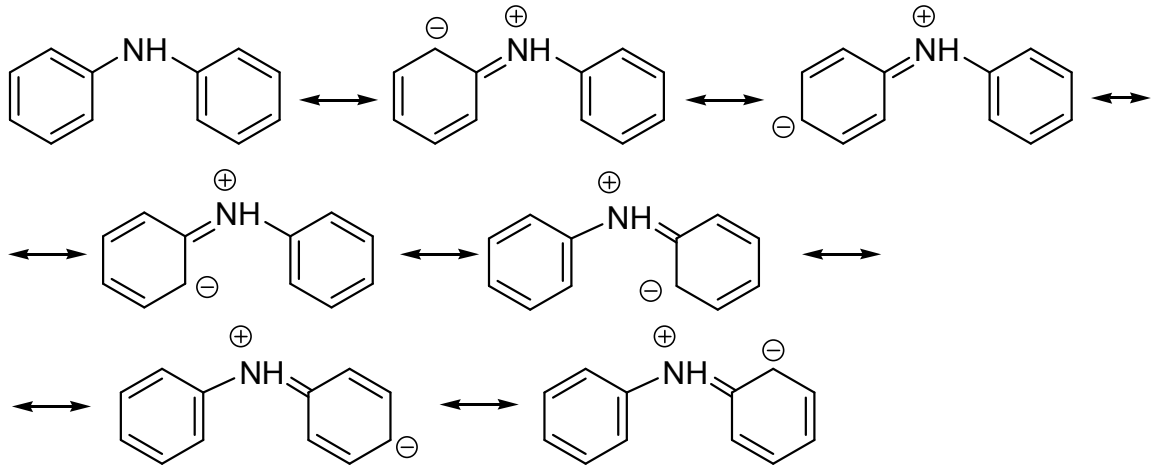
1) 

2) 

3) 

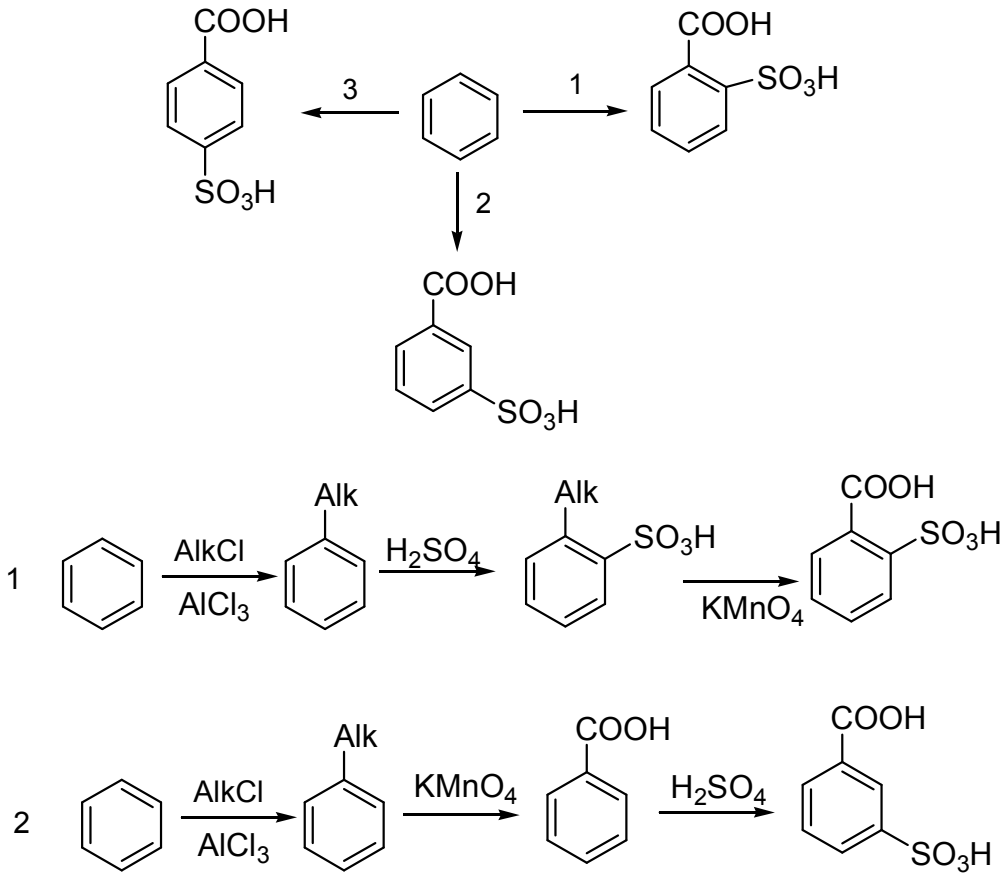
4) 

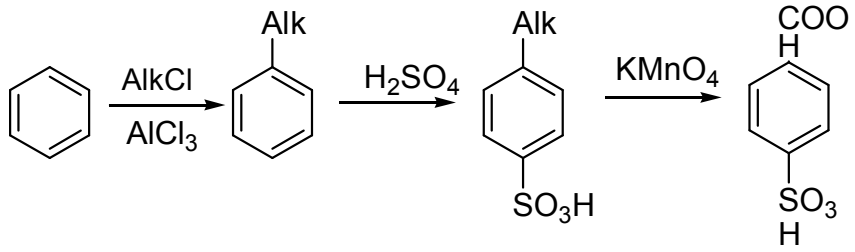
5)



Задача 6.8.

а)



3 

б) хлорирование ⟶ сульфирование ⟶ *о*- и *п*-хлорсульфокислоты

сульфирование ⟶ хлорирование ⟶ *м*-хлорсульфокислота

в) алкилирование ⟶ нитрование ⟶ окисление ⟶

⟶ *о*- и *п*-нитробензойные кислоты

алкилирование ⟶ окисление ⟶ нитрование ⟶

⟶ *м*-нитробензойная кислота

г) алкилирование ⟶ бромирование ⟶ окисление ⟶

⟶ *о*- и *п*-бромбензойные кислоты

алкилирование ⟶ окисление ⟶ бромирование ⟶

⟶ *м*-бромбензойная кислота

д) бромирование ⟶ нитрование ⟶ *о*- и *п*-бромнитробензолы

нитрование ⟶ бромирование ⟶ *м*-бромнитробензол

е) хлорирование ⟶ нитрование ⟶ *о*- и *п*-нитрохлорбензолы

нитрование ⟶ хлорирование ⟶ *м*-нитрохлорбензол

ж) бромирование ⟶ сульфирование ⟶ *о*- и *п*-бромбензолсульфокислоты

сульфирование ⟶ бромирование ⟶ *м*-бромбензолсульфокислота

з) алкилирование ⟶ нитрование ⟶ хлорирование (S_R) ⟶

⟶ *о*- и *п*-нитротрихлорбензолы

алкилирование ⟶ хлорирование (S_R) ⟶ нитрование ⟶

⟶ *м*-нитротрихлорбензол

и) метилирование ⟶ метилирование ⟶ окисление ⟶
⟶ бромирование ⟶ 3-бром-4-метилбензойная кислота

к) метилирование ⟶ сульфирование ⟶ бромирование ⟶
⟶ 2-метил-5-бромбензолсульфокислота

л) метилирование ⟶ хлорирование ⟶ окисление ⟶
⟶ нитрование ⟶ 3-нитро-4-хлорбензойная кислота

м) алкилирование ⟶ нитрование ⟶ хлорирование ⟶
⟶ окисление ⟶ 4-нитро-2-хлорбензойная кислота

н) ацетилирование ⟶ нитрование ⟶ *м*-нитроацетофенон
метилирование ⟶ ацетилирование ⟶ *о*- и *п*-толилацетофеноны

о) метилирование ⟶ бромирование ⟶ окисление ⟶
⟶ нитрование ⟶ 3-нитро-4-бромбензойная кислота

п) метилирование ⟶ сульфирование ⟶ бромирование ⟶
⟶ 3-бром-4-метилбензолсульфокислота

р) алкилирование ⟶ нитрование ⟶ сульфирование ⟶
⟶ окисление ⟶ 2-сульфо-4-нитробензойная кислота

с) алкилирование ⟶ хлорирование ⟶ окисление ⟶
⟶ хлорирование ⟶ 3,4-дихлорбензойная кислота

т) метилирование ⟶ хлорирование (S_E) ⟶
⟶ хлорирование (S_R) ⟶ *о*- и *п*-хлорбензотрихлориды

метилирование ⟶ хлорирование (S_R) ⟶
⟶ хлорирование (S_E) ⟶ *м*-хлорбензотрихлорид

у) метилирование ⟶ бромирование ⟶

⟶ хлорирование (S_R) ⟶ *о*- и *п*-бромбензотрихлориды

метилирование ⟶ хлорирование (S_R) ⟶

⟶ бромирование ⟶ *м*-бромбензотрихлорид

ф) алкилирование ⟶ бромирование ⟶ окисление

⟶ бромирование ⟶ 3,4-дибромбензойная кислота

х) алкилирование ⟶ хлорирование (S_E) ⟶ хлорирование (S_R) ⟶

⟶ хлорирование (S_E) ⟶ 3,4-дихлорбензотрихлорид

ц) алкилирование ⟶ бромирование (S_E) ⟶ хлорирование (S_R) ⟶

⟶ бромирование (S_E) ⟶ 3,4-дибромбензотрихлорид

ч) хлорирование ⟶ нитрование ⟶ хлорирование ⟶

⟶ 2,5-дихлорнитробензол

ш) сульфирование ⟶ нитрование ⟶ бромирование ⟶

⟶ 3-нитро-5-бромбензолсульфокислота

щ) алкилирование ⟶ иодирование ⟶ окисление

⟶ иодирование ⟶ 3,4-дииодбензойная кислота

э) нитрование ⟶ восстановление ⟶ ацетилирование ⟶

⟶ хлорирование (S_E) ⟶ гидролиз ⟶ *п*-хлоранилин

нитрование ⟶ хлорирование (S_E) ⟶ восстановление ⟶

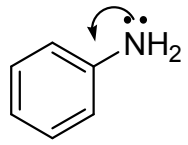
⟶ *м*-хлоранилин

ю) алкилирование ⟶ окисление ⟶ нитрование ⟶

⟶ бромирование (S_E) ⟶ восстановление

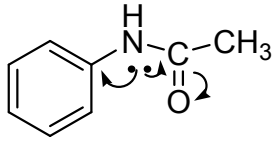
Задача 6.9.

а)



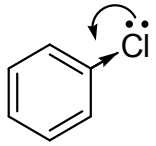
анилин

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



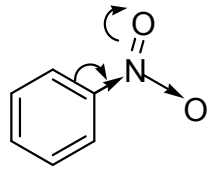
ацетанилид

донорное влияние заместителя, но мéньшее, чем в анилине за счет некоторого акцепторного эффекта ацетильной группы;



хлорбензол

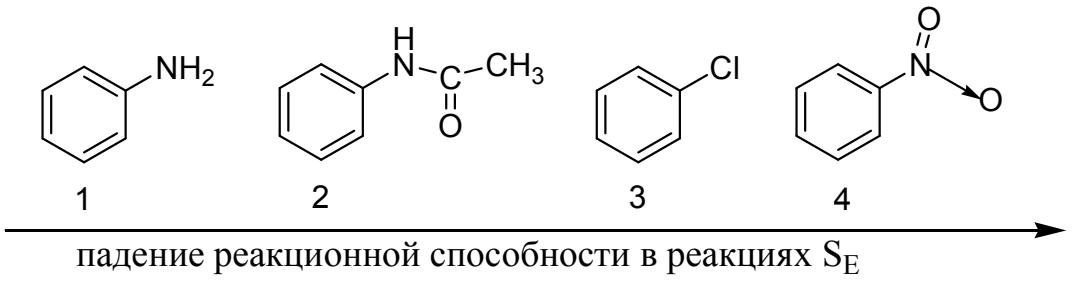
особенностью хлора является проявление как донорного влияния (+M эффект), так и акцепторного (-I эффект), причем -I преобладает над +M



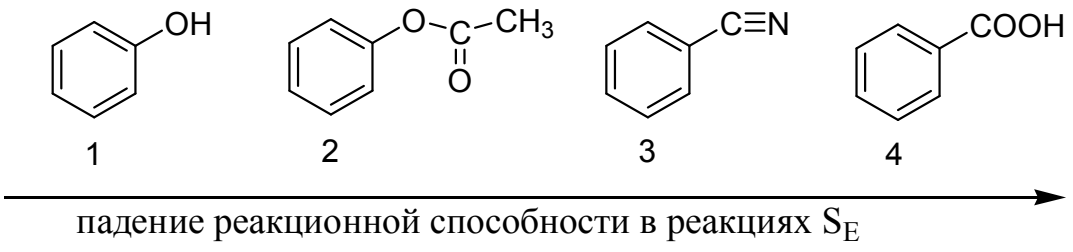
нитробензол

наибольшее акцепторное влияние заместителя (-M, и –I эффекты), следовательно, наибольшее дезактивирующее влияние заместителя в реакциях S_E;

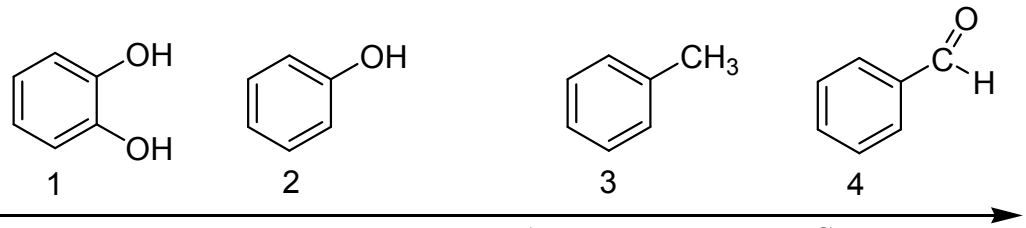
На основании приведенных выше доводов располагаем ароматические соединения в следующие ряды по падению их реакционной способности в реакциях S_E:



б)

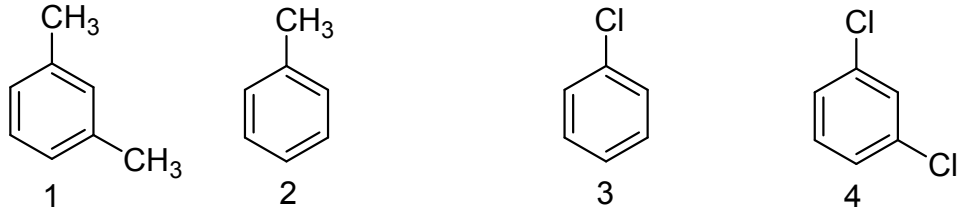


в)



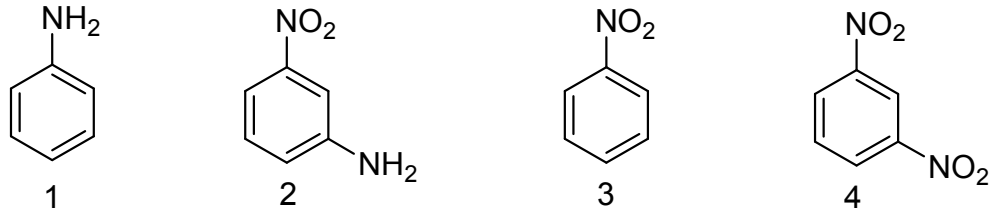
падение реакционной способности в реакциях S_E

г)



падение реакционной способности в реакциях S_E

д)



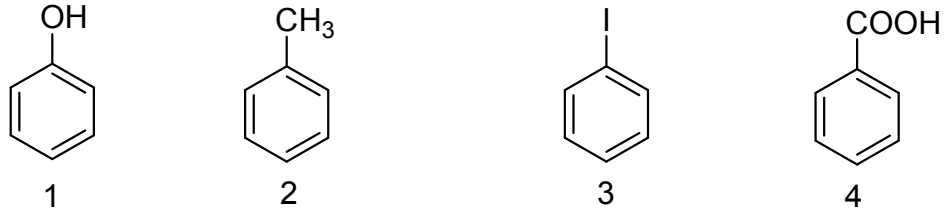
падение реакционной способности в реакциях S_E

е)



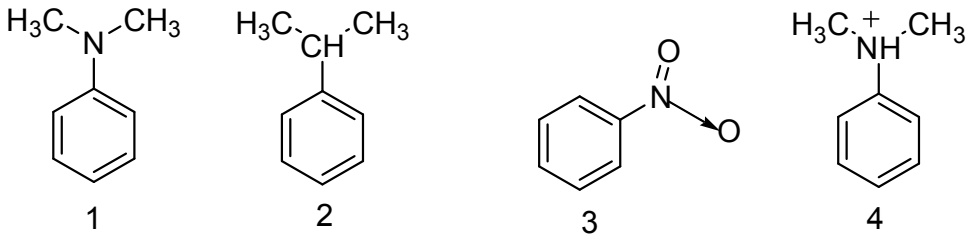
падение реакционной способности в реакциях S_E

ж)



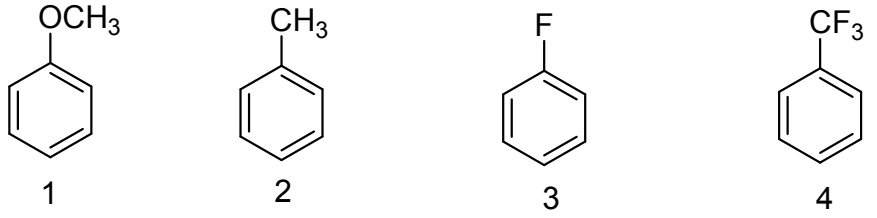
падение реакционной способности в реакциях S_E

з)



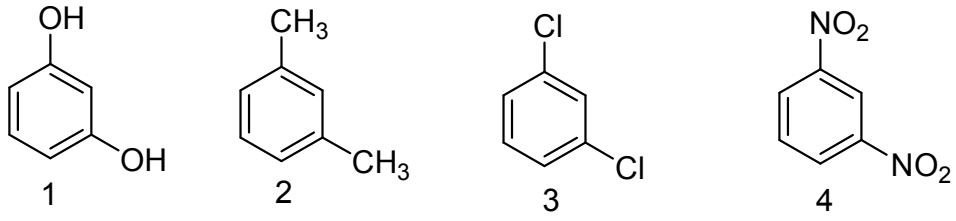
падение реакционной способности в реакциях S_E

и)



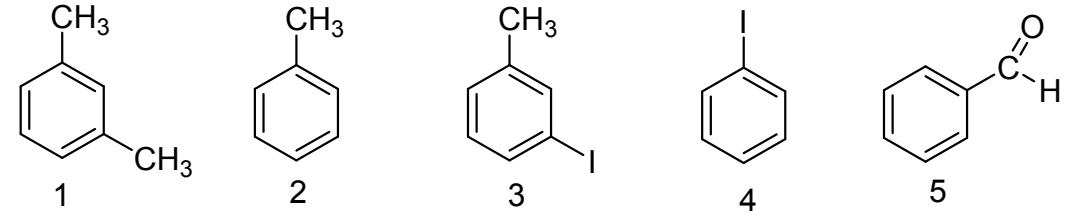
падение реакционной способности в реакциях S_E

к)



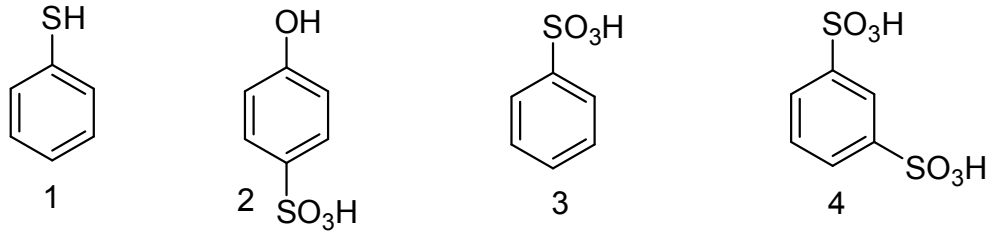
падение реакционной способности в реакциях S_E

л)



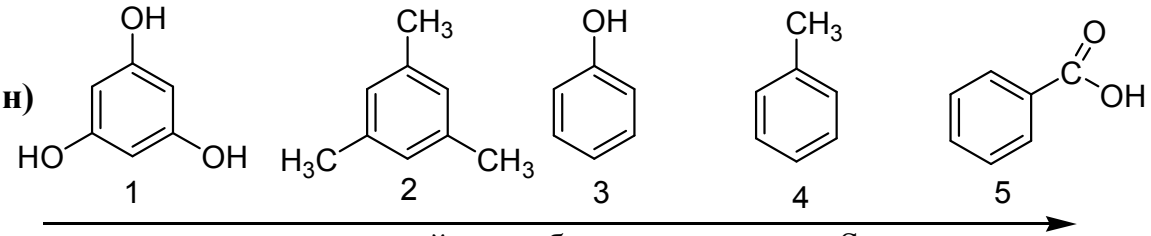
падение реакционной способности в реакциях S_E

м)



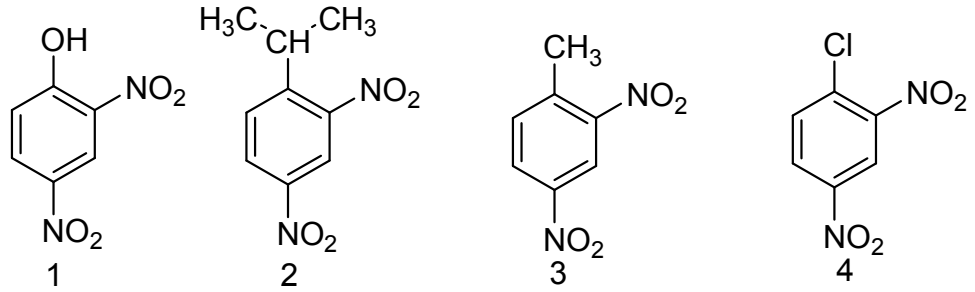
падение реакционной способности в реакциях S_E

н)



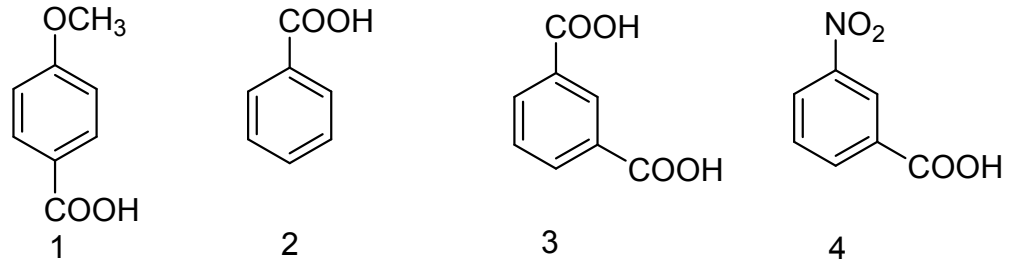
падение реакционной способности в реакциях S_E

о)



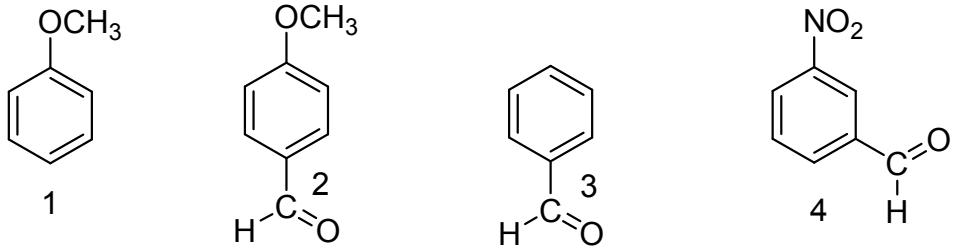
падение реакционной способности в реакциях S_E

п)



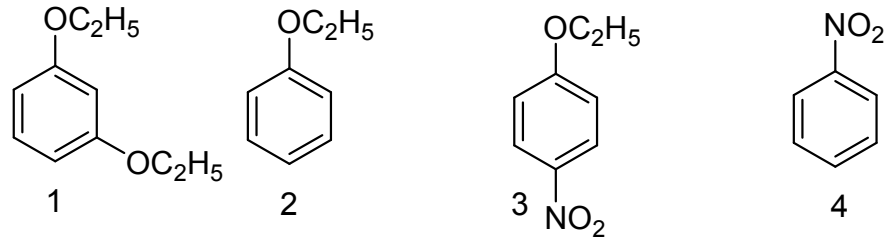
падение реакционной способности в реакциях S_E

р)



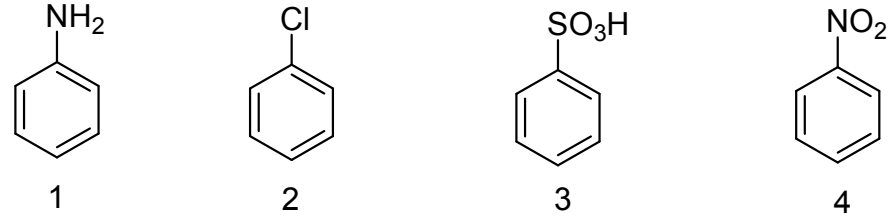
падение реакционной способности в реакциях S_E

с)



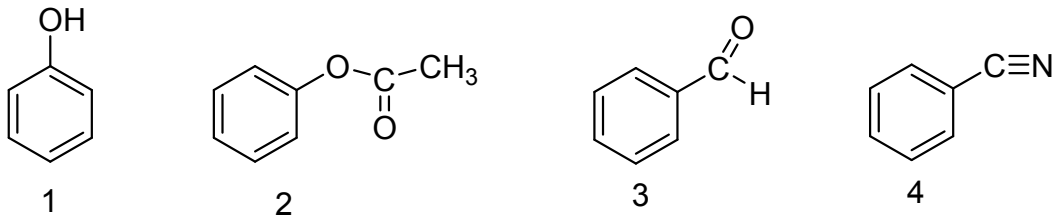
падение реакционной способности в реакциях S_E

т)



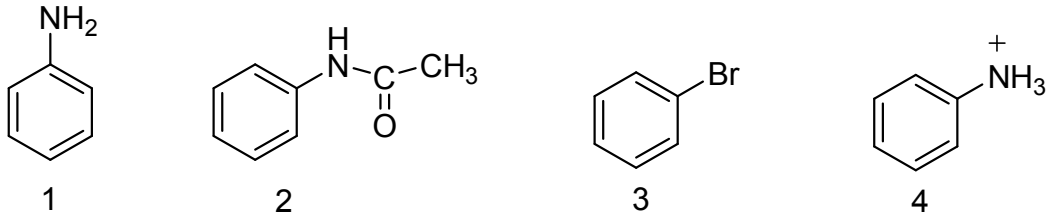
падение реакционной способности в реакциях S_E

у)



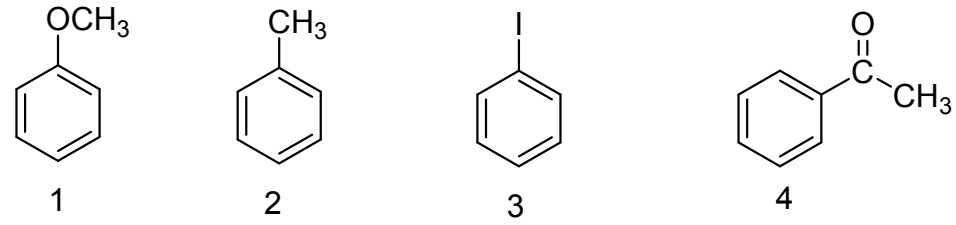
падение реакционной способности в реакциях S_E

ф)



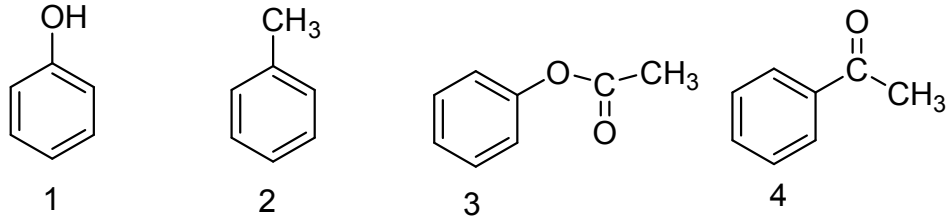
падение реакционной способности в реакциях S_E

х)



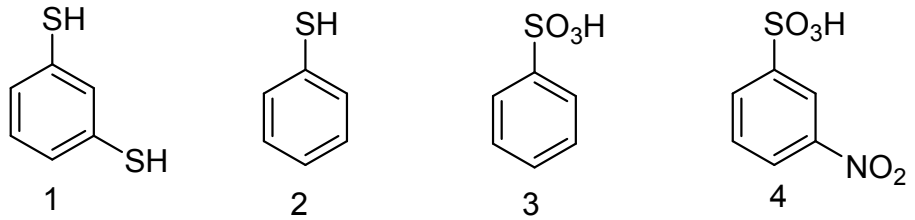
падение реакционной способности в реакциях S_E

ц)



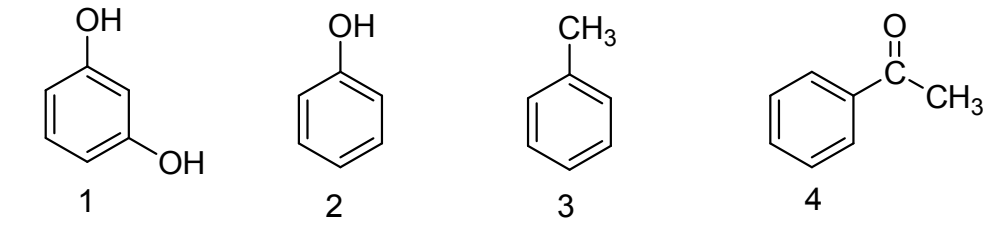
падение реакционной способности в реакциях S_E

ч)



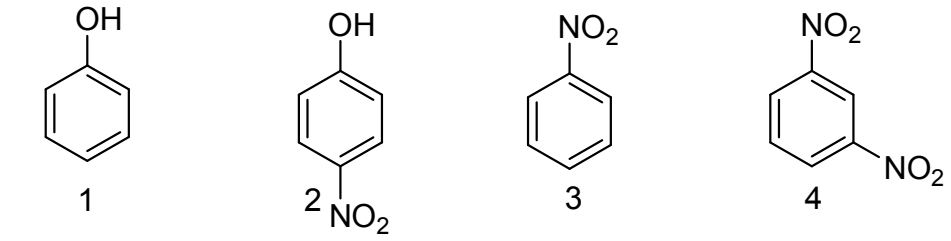
падение реакционной способности в реакциях S_E

ш)



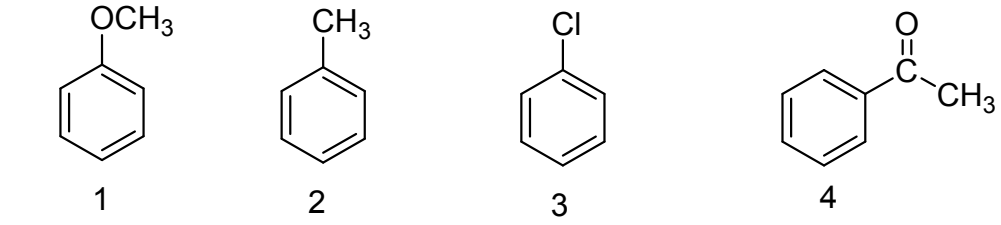
падение реакционной способности в реакциях S_E

щ)



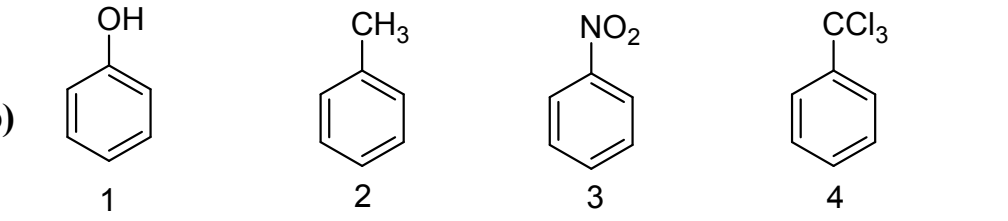
падение реакционной способности в реакциях S_E

э)



падение реакционной способности в реакциях S_E

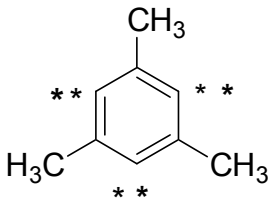
ю)



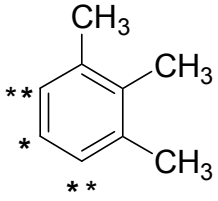
падение реакционной способности в реакциях S_E

Задача 6.10.

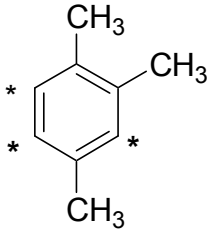
а)



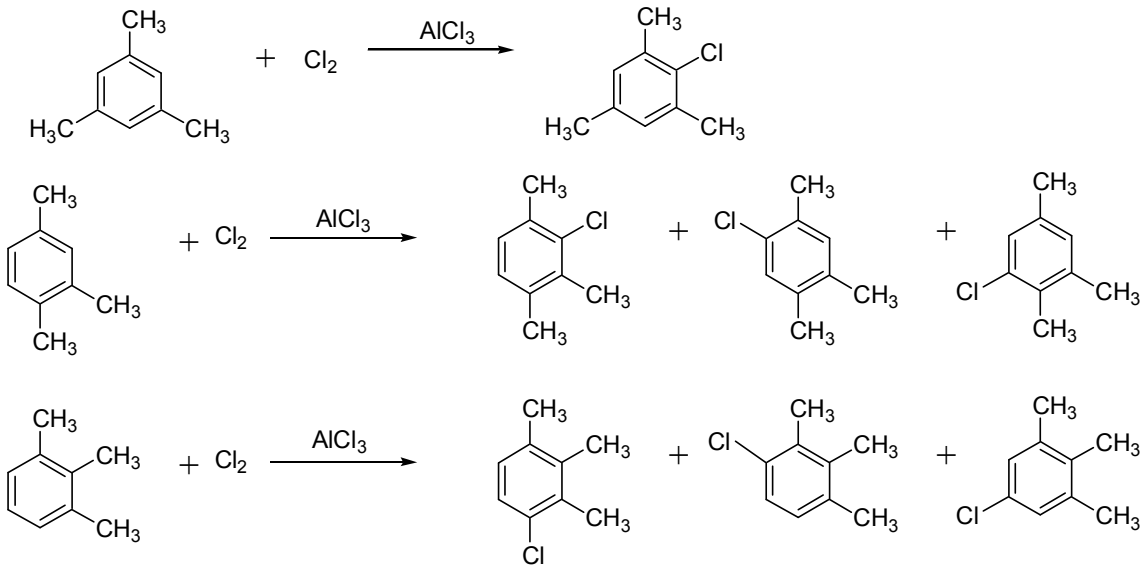
согласованная



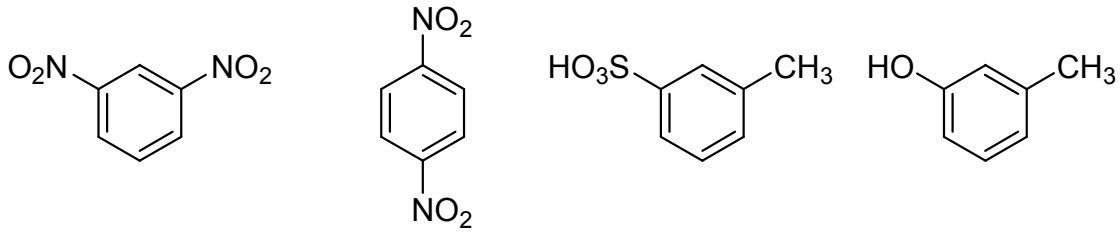
несогласованная



несогласованная

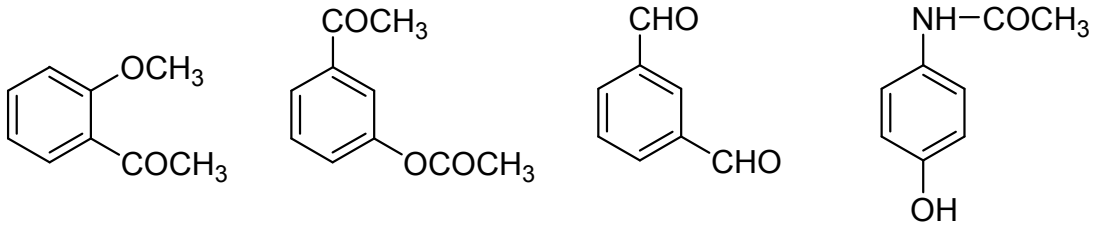


б)



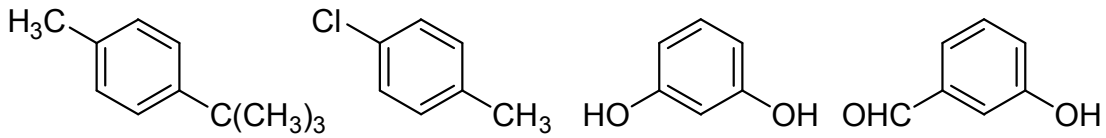
соглас. соглас. несоглас. соглас.

в)



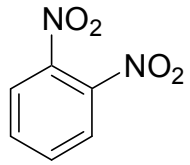
соглас. несоглас. соглас. несоглас.

г)

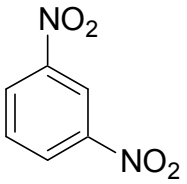


соглас. несоглас. соглас. несоглас.

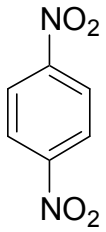
д)



несоглас.

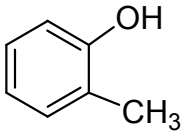


соглас.

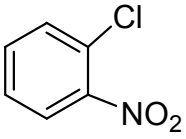


несоглас.

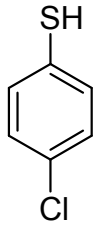
е)



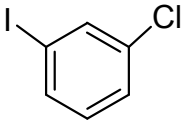
несоглас.



соглас.

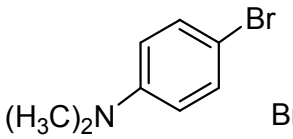


несоглас.

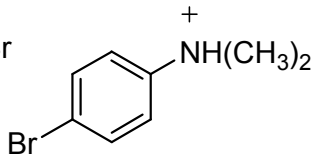


соглас.

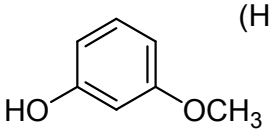
ж)



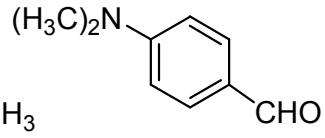
несоглас.



соглас.

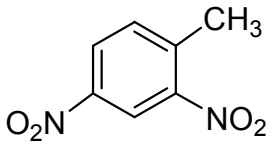


соглас.

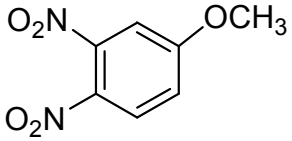


соглас.

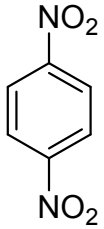
з)



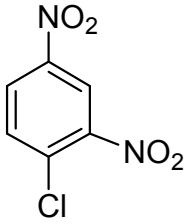
соглас.



несоглас.

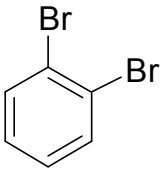


несоглас.

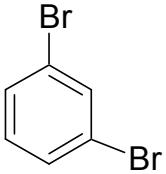


соглас.

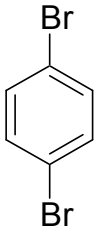
и)



несоглас.

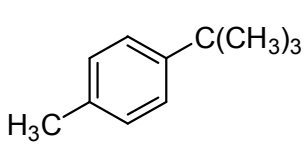


соглас.

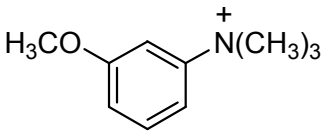


несоглас.

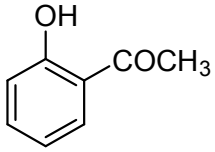
к)



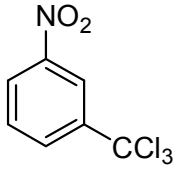
несоглас.



несоглас.

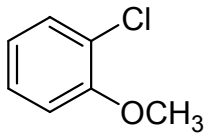


соглас.

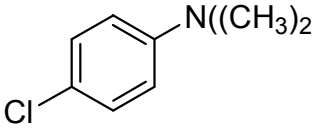


соглас.

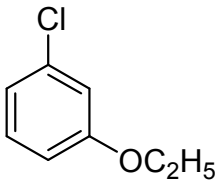
л)



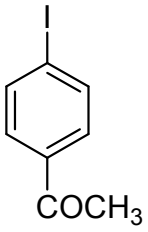
несоглас.



несоглас.

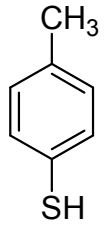


соглас.

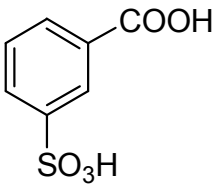


несоглас.

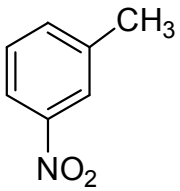
м)



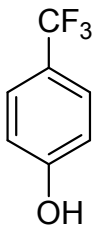
несоглас.



соглас.

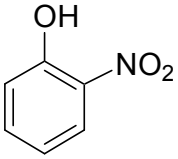


несоглас.

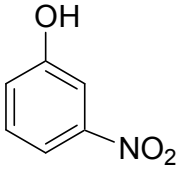


соглас.

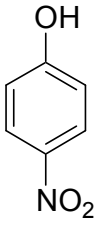
н)



соглас.

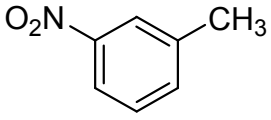


несоглас.

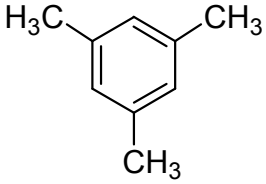


соглас.

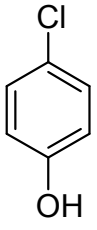
о)



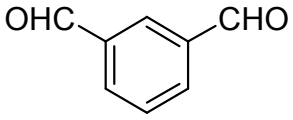
несоглас.



соглас.

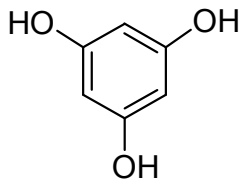


несоглас.

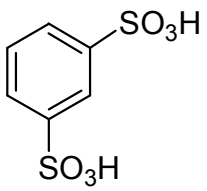


соглас.

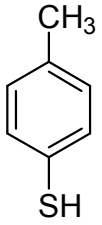
п)



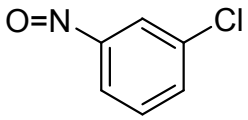
соглас.



соглас.

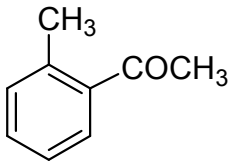


несоглас.

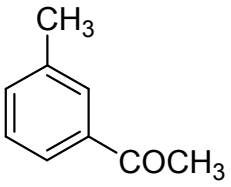


несоглас.

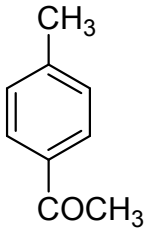
р)



соглас.

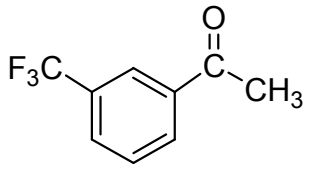


несоглас.

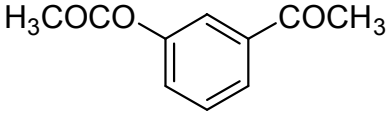


соглас.

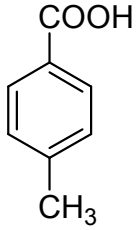
с)



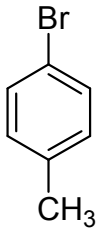
соглас.



несоглас.

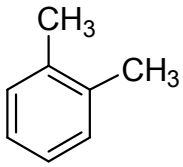


соглас.

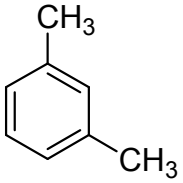


несоглас.

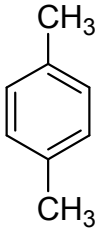
т)



несоглас.

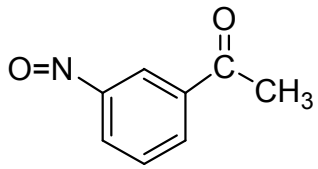


соглас.

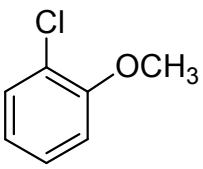


несоглас.

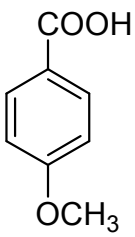
у)



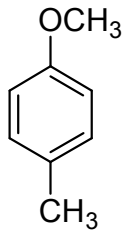
соглас.



несоглас.

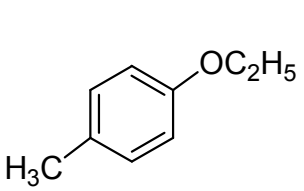


соглас.

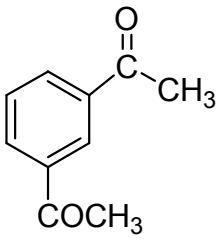


несоглас.

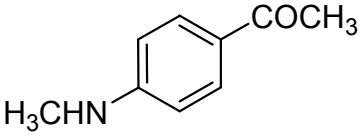
ф)



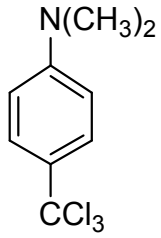
несоглас.



соглас.

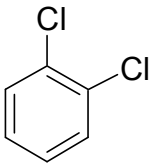


соглас.

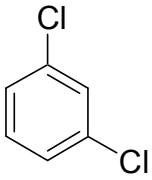


соглас.

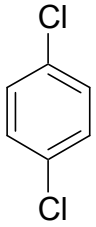
х)



несоглас.

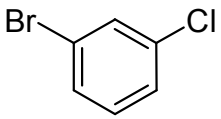


соглас.

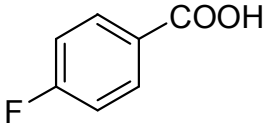


несоглас.

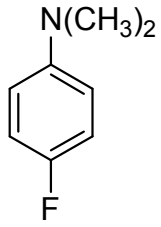
ц)



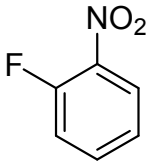
соглас.



соглас.

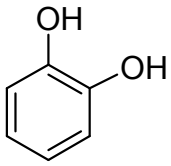


несоглас.

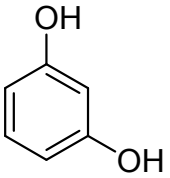


соглас.

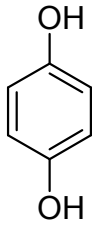
ч)



несоглас.

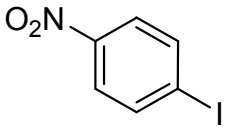


соглас.

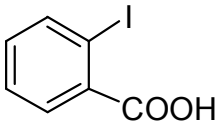


несоглас.

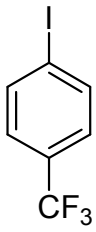
ш)



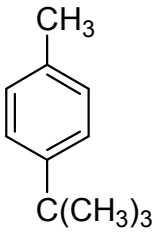
соглас.



соглас.

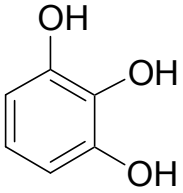


соглас.

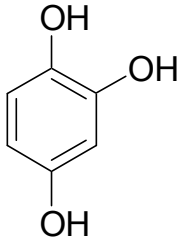


несоглас.

щ)

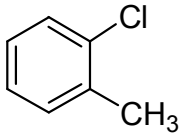


несоглас.

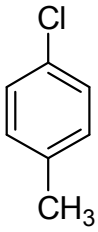


несоглас.

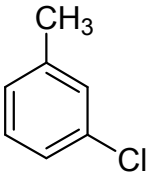
э)



несоглас.

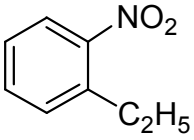


несоглас.

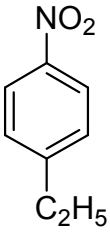


соглас.

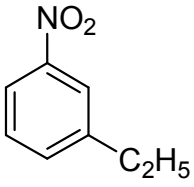
ю)



соглас.



соглас.



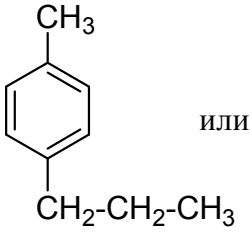
несоглас.

Определение структурной формулы

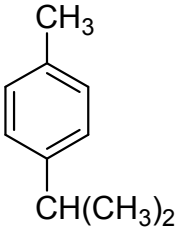
Задача 6.11.

а) $C_{10}H_{14}$= 120 + 14 = 134

Ответ:

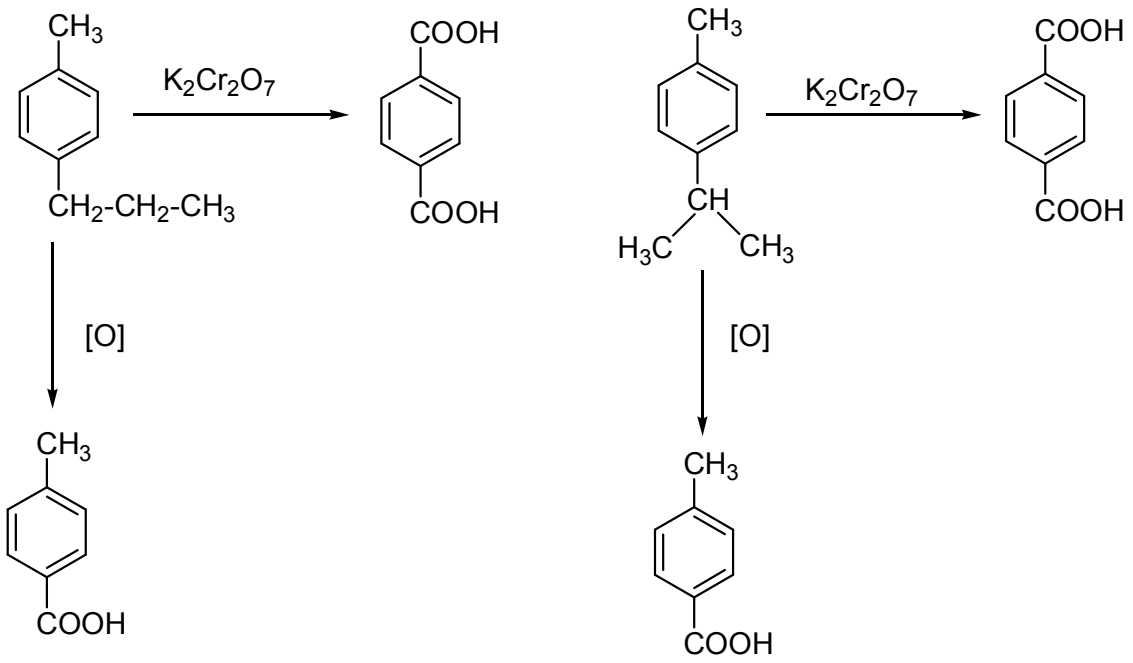


или

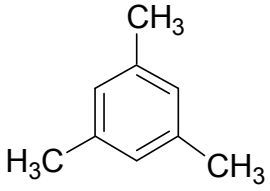


$C_{10}H_{14}$
n-пропилтолуол

$C_{10}H_{14}$
n-изопропилтолуол

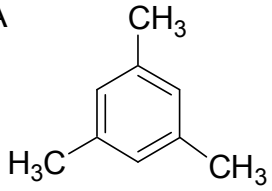


б) C_9H_{12}



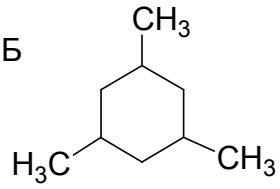
в) C_9H_{12}

А

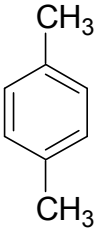


C_9H_{18}

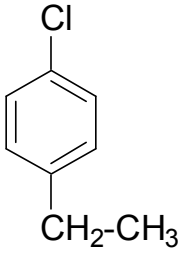
Б



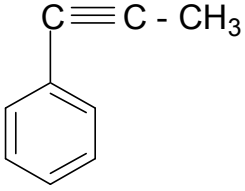
г) C_9H_8



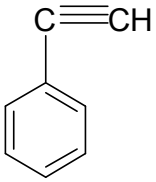
д) C_8H_9Cl



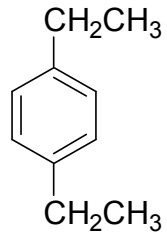
е) C_9H_8

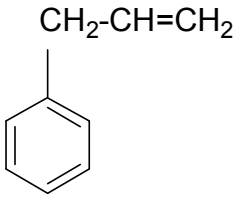


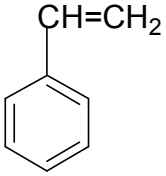
ж) C_8H_6



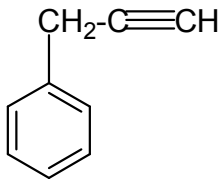
з) $C_{10}H_{14}$ **и)** C_9H_{10} **к)** C_8H_8

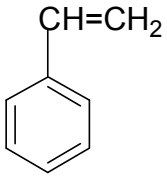




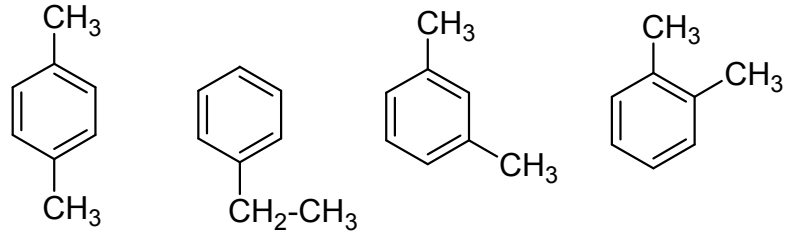


л) C_9H_8 **м)** C_8H_8

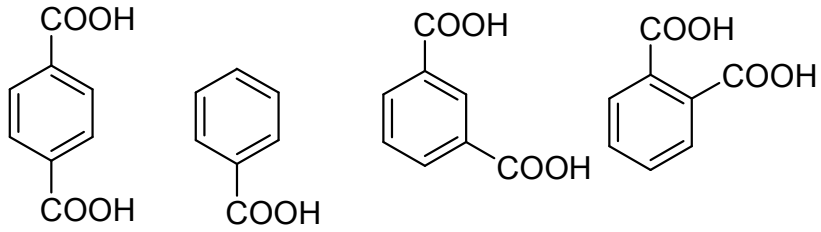




н) Общая формула аренов – C_nH_{2n-6}; $12n + 2n - 6 = 106 \Rightarrow n = 8$
Для C_8H_{10} получаем следующие изомерные ароматические углеводороды:

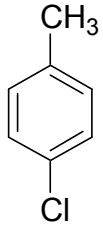


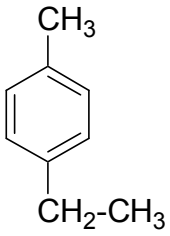
Идентифицировать возможные изомеры можно по продуктам их окисления, которые имеют различные температуры плавления:

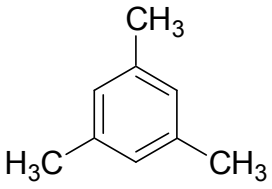


$T_{пл.}$ возг. 300 °C 122,5 °C 346 °C 191 °C

о)

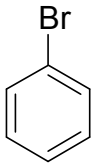


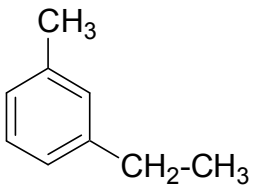


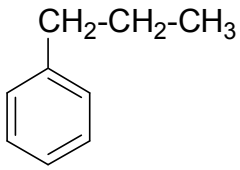


Различить данные соединения можно по температурам плавления продуктов их окисления (см. вариант (н))

п)

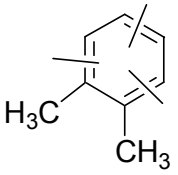






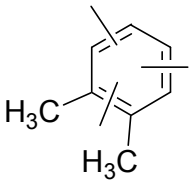
См. вариант (н)

р)



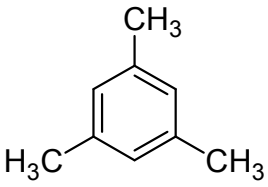
C_8H_{10}

или

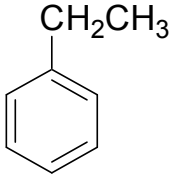


C_8H_{10}

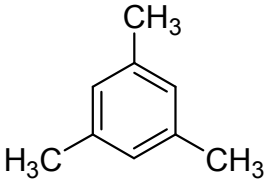
с) C_9H_{12}

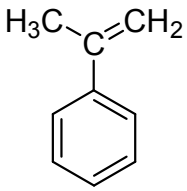


т) C_8H_{10}



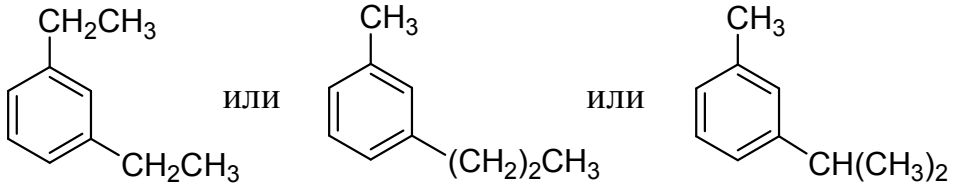
у)



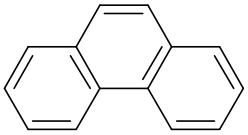


Способы отличия см. (н)

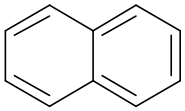
ф) $C_{10}H_{14}$



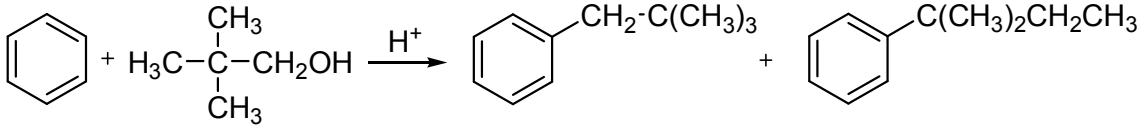
х) $C_{14}H_{10}$



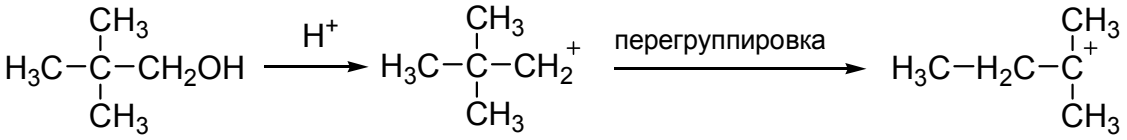
ц) $C_{10}H_8$



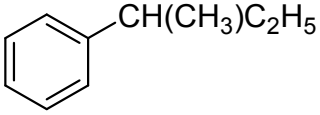
ч)



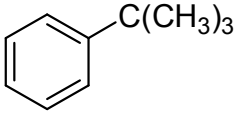
Образование электрофила:



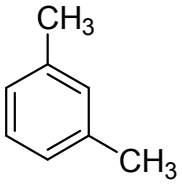
ш) $C_{10}H_{14}$



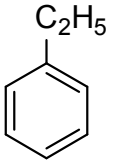
щ) $C_{10}H_{14}$



э)



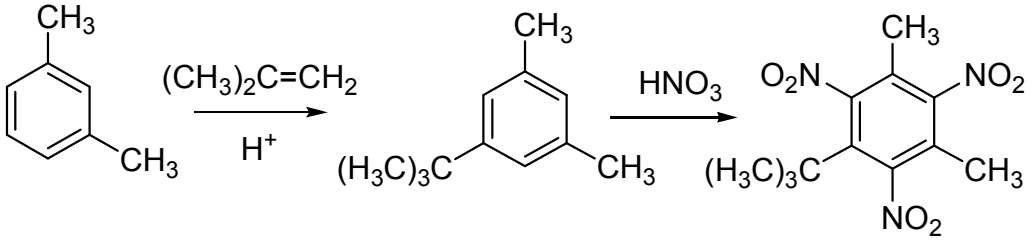
ю)



Задачи повышенной сложности

Задача 6.12.

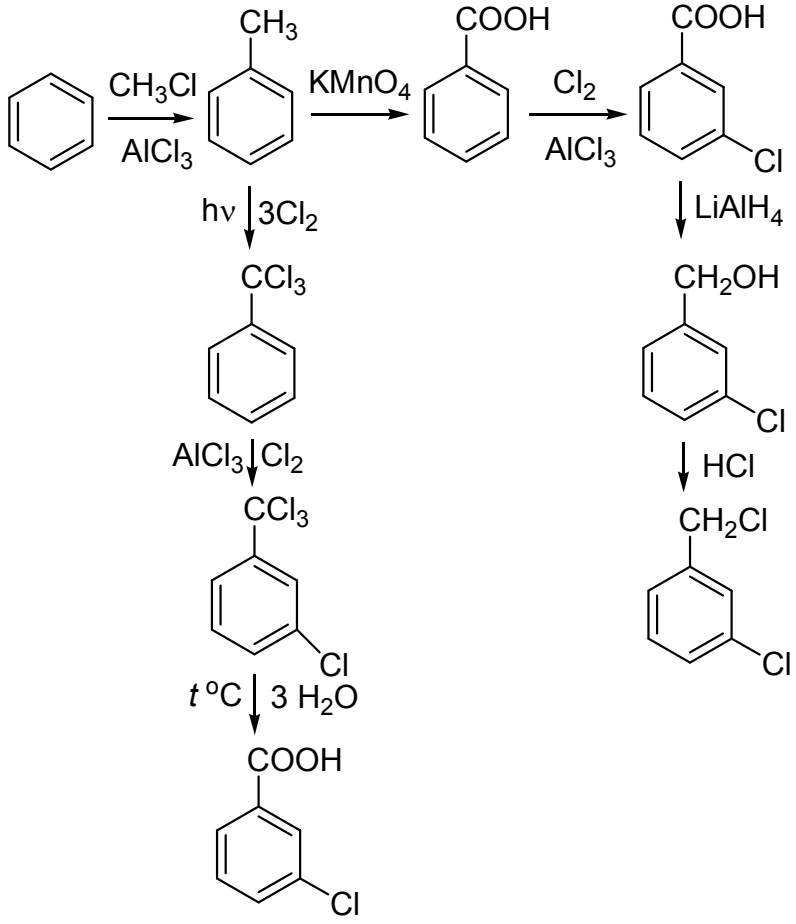
а) 2,4,6-Тринитро-3,5-диметил-*трет*-бутилбензол.



Выбранная последовательность превращений объясняется тем, что в реакциях S_E в ароматическом ряду заместители-доноры активируют бензольное кольцо, поскольку стабилизируют положительный заряд,

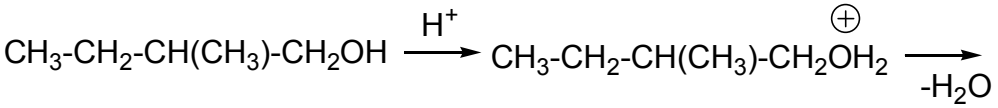
возникающий в активированном комплексе. Первоначальное введение нитрогруппы (заместитель-акцептор) затрудняет последующее электрофильное замещение, поэтому необходимо вначале провести алкилирование, а затем – нитрование.

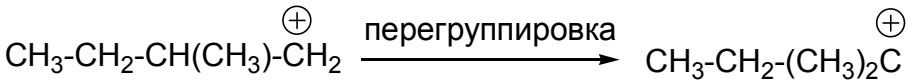
б)



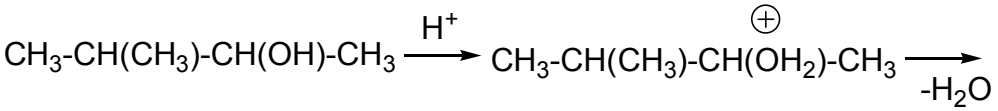
в)

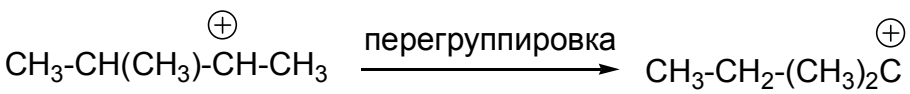
1) 2-метилбутанол-1



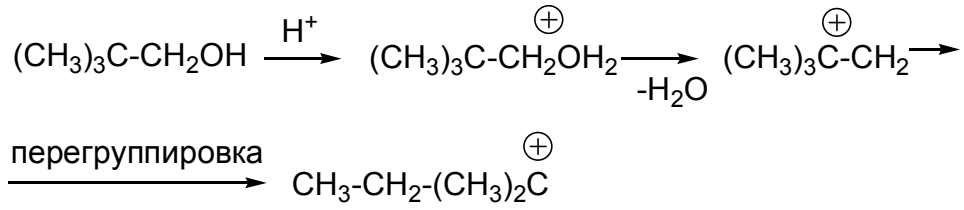


2) 3-метилбутанол-2

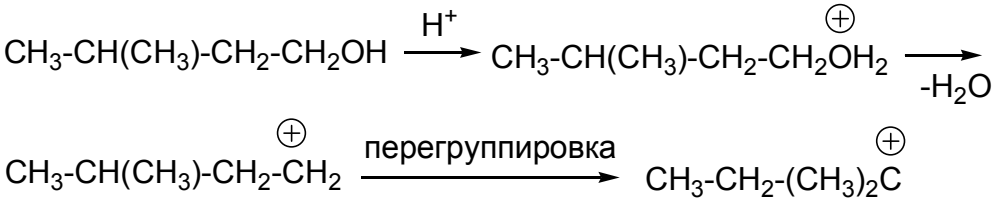




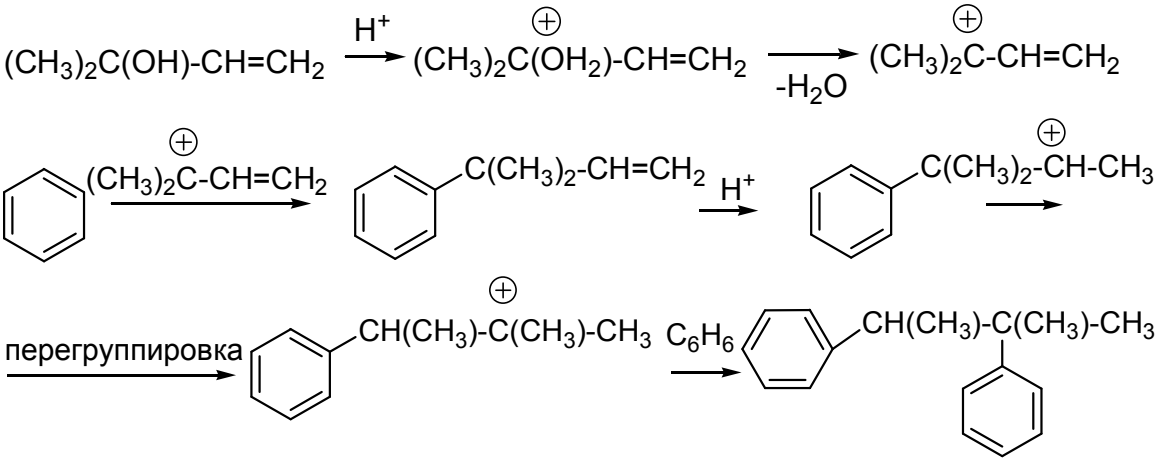
3) 3-метилбутанол-1



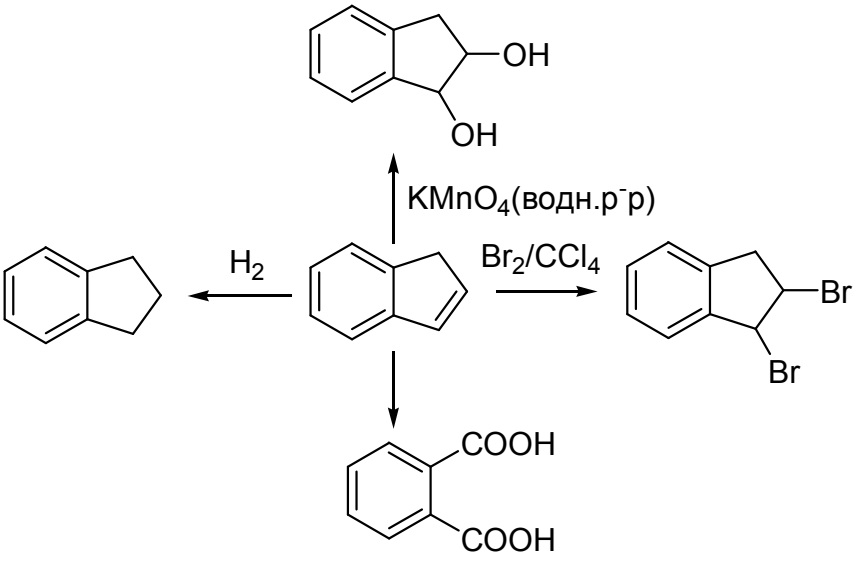
4) 2,2-диметилпропанол-1



г)

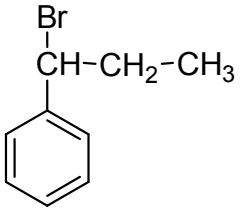


д)



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

ж) Продуктом данной реакции является



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

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

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

СБОРНИК ЗАДАЧ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ С РЕШЕНИЯМИ
Часть 1
«УГЛЕВОДОРОДЫ»

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

Редактор Е. О. Фукалова

Подписано к печати 25.12.2006
Формат 60x84/16. Бумага офсетная.
Печать RISO. Усл.печ.л. 11,57. Уч.-изд.л. 10,47.
Тираж 200 экз. Заказ . Цена свободная.
Издательство ТПУ. 634050, Томск, пр. Ленина, 30.