

## ДОМАШНИЕ ЗАДАНИЯ

### ♦ Домашнее задание 1 (*стереоизомерия*)

**1.1.** Расположите указанные функциональные группы и заместители в порядке понижения старшинства по *R,S*-номенклатуре в соответствии с правилами Кана–Ингольда–Прéлога:  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  (винил),  $-\text{COOH}$  (карбоксил),  $-\text{D}$  (дейтеро),  $-\text{CH}_3$  (Me, метил),  $-\text{OCH}_3$  (OMe, метокси),  $-\text{SO}_3\text{H}$  (сульфо),  $-\text{Br}$  (бром),  $-\text{C}_6\text{H}_5$  (Ph, фенил),  $-\text{C}_3\text{H}_7$  (*n*-Pr, пропил),  $-\text{SH}$  (меркапто),  $-\text{Cl}$  (хлор), изо- $\text{C}_3\text{H}_7$  (*i*-Pr, изопропил),  $-\text{C}\equiv\text{CH}$  (этинил),  $-\text{F}$  (фтор),  $-\text{NO}_2$  (нитро),  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  (*t*-Bu, *трет*-бутил),  $-\text{CHO}$  (формил),  $-\text{COCH}_3$  (ацетил),  $-\text{OH}$  (гидроксил),  $-\text{NH}_2$  (амино),  $-\text{H}$ ,  $-\text{I}$  (иод).

**1.2.** Какие из приведенных ниже физико-химических характеристик будут различаться для пары энантиомеров: а) удельный вес; б) температура плавления; в) удельное оптическое вращение; г) температура кипения; д) ЯМР-спектр; е) обозначение по *R,S*-номенклатуре; ж) показатель преломления; з) растворимость в одинаковом растворителе; и) ИК-спектр; к) время удерживания в хроматографии на колонке с хиральным сорбентом; л) дипольный момент.

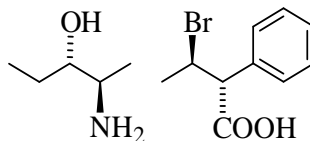
**1.3.** Нарисуйте структурные формулы всех четырёх ациклических диеновых углеводородов  $\text{C}_5\text{H}_8$  с сопряжёнными и изолированными двойными  $\text{C}=\text{C}$  связями. Назовите их по номенклатуре ИЮПАК.

**1.4.** Нарисуйте структурные формулы следующих соединений и укажите, сколько оптических изомеров возможно для каждого из них: а) 3-нитро-1-фенил-4-формил-1-циклопропилгексан-2-сульфоновая кислота; б) 4-амино-5-гидрокси-2,6-диметил-1-циклогексилгептанол-2; в) 2,7-диметил-4-(2-пропил)-3-фенилоктадиен-1,6. Для последнего соединения укажите все пары энантиомеров и диастереомеров.

**1.5.** Изобразите и назовите по номенклатуре ИЮПАК структурные формулы всех гомологов циклопентана, молекула которых содержит семь атомов углерода ( $\text{C}_7\text{H}_{14}$ ). Для всех пар

энантимеров укажите абсолютную конфигурацию асимметрических атомов по *R,S*-номенклатуре.

**1.6.** Назовите приведенные соединения и изобразите для них проекции Фишера, Ньюмена и проекцию «кóзлы». Укажите конфигурации асимметрических атомов по *R,S*-номенклатуре в каждой проекции.



**1.7.** Изобразите электронные структуры (структуры Льюиса) приведенных соединений: а)  $C_6H_5NO_2$  (нитробензол); б)  $CH_2=C(CH_3)CH=CH_2$  (изопрен); в)  $(CH_3)_2SO$  (диметилсульфоксид); г)  $NH_2CONH_2$  (карбамид, мочеви́на), д)  $HC\equiv CCOOH$  (ацетиленмонокарбоновая кислота). В каком валентном состоянии находятся неводородные атомы в каждом из этих соединений? На развернутых структурных формулах соединений укажите примерное значение валентных углов между атомами.

♦ **Домашнее задание 2 (алканы)**

**2.1.** Какой из перечисленных изомерных октанов можно получить с высоким выходом по реакции Вюрца: а) 2,2-диметилгексан; б) 3,4-диметилгексан; в) 2,4-диметилгексан; г) 2,5-диметилгексан?

**2.2.** С каким из галогенов реагирует изобутан на свету с образованием преимущественно одного моногалогидпроизводного: а)  $Br_2$ ; б)  $F_2$ ; в)  $I_2$ ; г)  $Cl_2$ ? Ответ поясните. Полагая, что скорости хлорирования первичного и третичного углерода в алканах соотносятся как 1:6, рассчитайте соотношение продуктов монохлорирования.

**2.3.** Какая из двух реакций происходит при действии хлора на 2-метилпропен при  $300^\circ C$ : а) присоединение по двойной  $C=C$  связи; б) замещение водорода? Ответ кратко поясните.

**2.4.** Напишите структурные формулы всех возможных монобромпроизводных изомерных пентанов. Какие из этих соединений селективно (избирательно) получаются в реакции

бромирования соответствующего алкана на свету? Дайте объяснение на основании представлений о механизме реакции.

**2.5.** При радикальном сульфохлорировании углеводорода состава  $C_6H_{14}$  образуется преимущественно одно вторичное хлорсульфосоединение состава  $C_6H_{13}SO_2Cl$ . Нарисуйте его структурную формулу и напишите механизм реакции.

**2.6.** Опишите стереохимические особенности основного продукта радикального монобромирования (3*S*)-3-метил-2-фенил-3-хлорпентана. Сколько оптических изомеров образуется в этой реакции? Укажите асимметрические центры и их абсолютную конфигурацию по *R,S*-номенклатуре. Будет ли полученная смесь оптически активной, если да, почему?

**2.7.** Учитывая, что бензол не реагирует с бромом при УФ-облучении, предскажите результат реакции этилбензола с бромом «на свету». Какой продукт будет основным при взаимодействии эквимолекулярных количеств этилбензола и брома при повышенной температуре, но в темноте?

♦ **Домашнее задание 3 (алкены)**

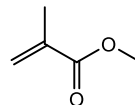
**3.1.** С какими из следующих реагентов будет реагировать 1-метилциклогексен? Напишите структурные формулы продуктов, если они образуются. Укажите пространственное строение.

1) $D_2$ , Ni	8) $Br_2$ , $300^\circ C$	15) $MeCO_3H$
2) $H_2O$ , $OH^-$	9) $CH_3Cl$	16) $HCO_2H$ , $H_2O_2$
3) $H_2O$ , $H^+$	10) $CH_3MgBr$	17) $O_3$ , затем $Zn/AcOH$
4) $H_2O$ , $Br_2$	11) $CHCl_3$ , $NaOH$	18) $CH_2I_2$ , затем $Zn/Cu$
5) $MeOH$ , $H^+$	12) $NOCl$	19) $MeOH$ , $Hg(OAc)_2$ , затем $NaBH_4$
6) $MeOH$ , $Br_2$	13) $KMnO_4$ холодный	20) $BNH_3$ , затем $H_2O_2$ , $NaOH$
7) $Br_2$ , $CCl_4$	14) $KMnO_4$ горячий	

**3.2.** а) Для реакции 1,5,6-триметилциклогексена с *N*-бромсукцинимидом в присутствии перекиси при нагревании укажите атомы (группы атомов) водорода в порядке уменьшения их реакционной способности. Нарисуйте промежуточную частицу, образующуюся при отрыве наиболее активного атома водорода и ее

резонансную структуру. Какие продукты образуются на основе этой частицы, какой из них будет основным. Увеличится или уменьшится селективность и скорость реакции, если вместо NBS взять  $\text{Cl}_2$ . б) Для этого же соединения напишите механизмы и продукты взаимодействия с  $\text{HBr}$  в присутствии и отсутствии перекисей.

**3.3.** Напишите механизмы реакций радикальной и ионной полимеризации метилметакрилата и нарисуйте структуру получаемого в этих реакциях органического стекла (плексигласа). Почему в данном случае не используют катионную полимеризацию и в каких случаях ее можно использовать?

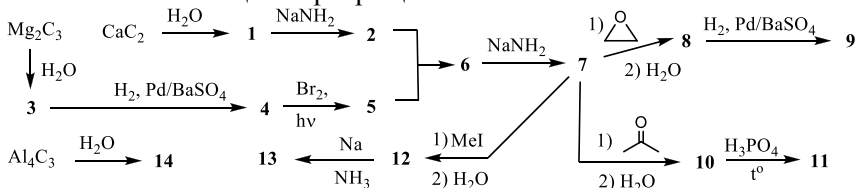


**3.4.** Какие продукты образуются при взаимодействии  $\text{O}_2\text{NCH}=\text{C}(\text{OEt})_2$  с а)  $\text{HBr}$ , б) бромной водой, в)  $\text{Br}_2$  в присутствии меченого  $\text{NaBr}^*$ ? Ответ поясните.

**3.5.** Исходя из 2-метилбутена-2 используя любые реагенты, получите (не обязательно в одну стадию) 2-метилбутанол-2; 3-метилбутанол-2; 2-бром-2-метилбутан и 2-бром-3-метилбутан. Какие из этих продуктов являются хиральными. Будет ли для них наблюдаться оптическая активность? Будет ли хиральным продукт взаимодействия исходного соединения с  $\text{OsO}_4$  с последующей обработкой  $\text{NaHSO}_3$  и будет ли он оптически активным.

♦ **Домашнее задание 4 (диены, алкины)**

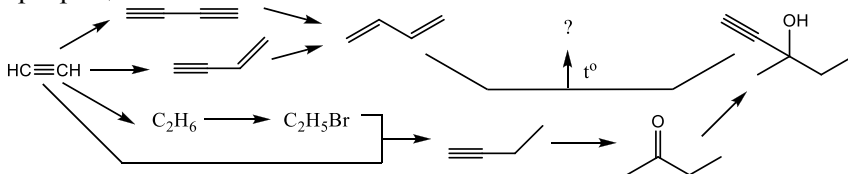
**4.1.** Заполните цепь превращений



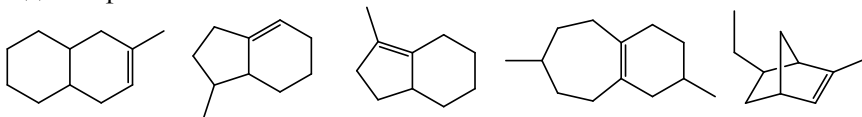
**4.2.** Напишите формулы органических соединений, образующихся при взаимодействии 5-этилгептина-2 со следующими реагентами.

- |                                 |  |   |
|---------------------------------|--|---|
| 1) $H_2$ , Pd/BaSO <sub>4</sub> | 5) 1 моль HCl                                    | 9) бутадиен-1,3                                     |
| 2) избыток $H_2$ , Ni           | 6) 1 моль HCl, CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H | 10) $H_2O$ , $H^+$ , $Hg^{2+}$                      |
| 3) 1 моль Br <sub>2</sub>       | 7) $KMnO_4$ , $H_2O$ , 0°C, pH 7                 | 11) $Hg(OAc)_2$ , CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H |
| 4) 2 моль Br <sub>2</sub>       | 8) $KMnO_4$ , $H_2O$ , t°                        | 12) N-бромсукцинимид, CCl <sub>4</sub> , 80°C       |

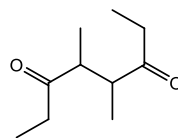
**4.3.** Напишите недостающие реактивы и (при необходимости) условия реакций. Для последней стадии предложите структуру продукта. Напишите также название реакции, используемой для превращения алкинов в кетоны



**4.4.** Укажите, какие из приведенных соединений можно получить по реакции Дильса-Альдера. Приведите структуры диенов и диенофилов.



**4.5.** В результате исчерпывающего озонлиза полимера был получен дикетон, приведенный справа. Установите исходную структуру полимера. Какие продукты будут образовываться при



взаимодействии полимера с бромом в органическом растворителе и последующим взаимодействием с NaOEt при нагревании. Установите структуру мономера и напишите реакцию полимеризации. Какие продукты образуются при взаимодействии мономера с Br<sub>2</sub> при -80°C и при 0°C; с HBr при -40°C и при +40°C, а также с малеиновым ангидридом при нагревании (2 б)

♦ **Домашнее задание 5 (ароматические соединения)**

**5.1.** Некоторые активированные производные бензола могут хлорироваться хлорноватистой кислотой  $\text{HOCl}$ ; эта реакция катализируется  $\text{H}^+$ . Какова роль  $\text{H}^+$  в этом случае?

**5.2.** Как вы объясните то, что бензол в присутствии  $\text{AlCl}_3$  реагирует:

а) с *n*-пропилбромидом с образованием изопропилбензола; б) с изобутилбромидом с образованием *трет*-бутилбензола; в) с неопентилбромидом с образованием *трет*-пентилбензола.

**5.3.** Напишите структурные формулы и назовите основные органические продукты, образующиеся при мононитровании следующих соединений: а) *m*-дибромбензола; б) *n*-нитроацетанилида ( $n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3$ ); в) *o*-крезола ( $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ).

**5.4.** Приведите структуры и названия всех основных продуктов, которые могут получиться при монобромировании перечисленных ниже соединений. Укажите в каждом из случаев, будет ли это соединение бромироваться быстрее или медленнее бензола:

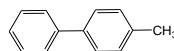
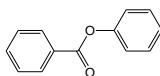
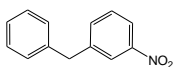
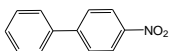
а) ацетанилид ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3$ )		г) фенол ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ )
б) йодбензол		д) бензотрифторид ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ )
в) ацетофенон ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ )		

**5.5.** Напишите структурные формулы и назовите основные органические продукты, образующиеся при моносulфировании следующих соединений: а) салицилового альдегида ( $o\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ ); б) *m*-нитрофенола; в) *o*-фторанизола.

**5.6.** Расположите следующие соединения в порядке уменьшения их реакционной способности в реакции нитрования:

- 1) бензол, *m*-ксилол, мезитилен (1,3,5-триметилбензол), толуол, *n*-ксилол;
- 2) бензол, бромбензол, нитробензол, толуол;
- 3) ацетанилид, ацетофенон, анилин, бензол.

**5.7.** Приведите структуры основных продуктов мононитрования следующих соединений:

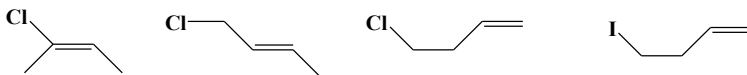


**5.8.** Укажите все стадии синтеза следующих соединений из бензола и (или) толуола с использованием любых необходимых алифатических и неорганических реагентов. Допускается, что чистый *para*-изомер может быть выделен из смеси *ortho*- и *para*-изомеров:

- 1) *n*-бромбензолсульфокислота;
- 2) *n*-бромбензойная кислота;
- 3) *m*-бромбензойная кислота;
- 4) 4-бром-3-нитробензойная кислота.

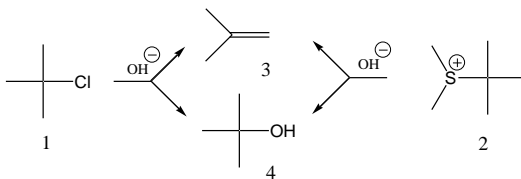
♦ **Домашнее задание 6 (реакции нуклеофильного замещения и элиминирования)**

**6.1.** Сравните реакционную способность указанных ниже соединений в реакциях  $S_N1$  и  $S_N2$  замещения. Дайте пояснения.

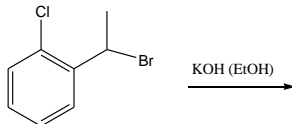


**6.2.** Какие продукты образуются при взаимодействии второго из указанных выше соединений с NaI в условиях  $S_N1$  и  $S_N2$  замещения (что это за условия)?

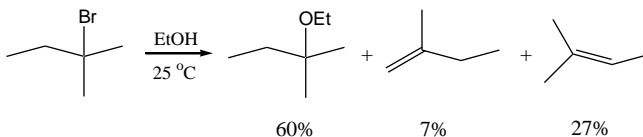
**6.3.** Почему соединения 1 и 2 при взаимодействии со щелочью дают продукты 3 и 4 в одинаковых количествах?



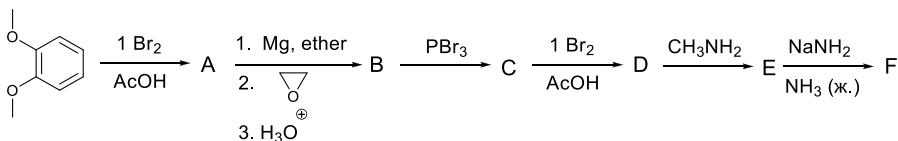
**6.4.** Приведите основные и побочные продукты реакции.



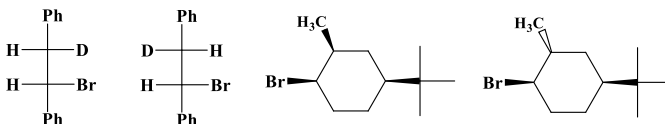
**6.5.** При взаимодействии 2-бром-2-метилбутана со спиртом при 25° С образуются три соединения. Предложите механизм, объясняющий образование каждого из них.



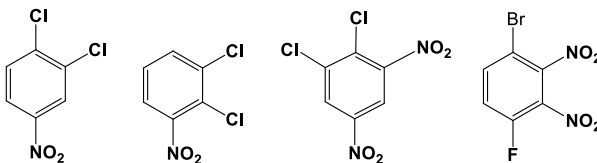
**6.6.** Приведите строение соединений в цепи превращений, учитывая, что имеет место бромирование в пара-положение относительно метокси-групп.



**6.7.** Какие продукты элиминирования образуется в результате взаимодействия приведенных ниже соединений с метилатом натрия в полярном апротонном растворителе? Ответ обоснуйте, рассмотрев механизм реакции.



**6.8.** Какие продукты образуются в результате реакции следующих арилгалогенидов с эквимолярным количеством этилата натрия (диэтиламина, фенолята натрия)?



**6.9.** Предложите метод синтеза (*R*)-2-йодбутана исходя из (*R*)-2-хлорбутана.

♦ Домашнее задание 7 (спирты и фенолы)

**7.1.** Расположите спирты в порядке уменьшения их кислотных свойств:

1) метанол; *трет*-бутанол, *н*-бутанол; бутанол-2;; фенол;



2) 4-хлорфенол, 2,4-диметилфенол, 2,4,6-трихлорфенол, фенол, циклогексильный спирт;

3) *m*-нитрофенол, фенол, *n*-крезол, 2,4,6-тринитрофенол;

4) бензиловый спирт, фенол, 1-циклогексилэтанол.

**7.2.** Напишите структурные формулы реактивов Гриньяра и альдегидов или кетонов, которые необходимо использовать для получения приведенных ниже спиртов. Если возможна более чем одна комбинация реагентов, укажите каждую из них:

1) 1-фенилпропанол-1

2) 2-фенилпропанол-2

3) 1-метилциклогексанол

4) циклогексилкарбинол

**7.3.** Напишите структурные формулы и назовите основные продукты, образующиеся при взаимодействии (если оно происходит) циклогексанола со следующими реагентами:

1) холодная конц.  $H_2SO_4$

2)  $H_2SO_4$ , нагревание

3) хол. разб. р-р  $KMnO_4$

4)  $Br_2 / CCl_4$

5) конц. водный р-р  $HBr$

6)  $P + I_2$

7)  $CH_3COOH, H^+$

8)  $Na$

9)  $H_2, Ni$

10)  $CH_3MgBr$

11)  $CrO_3 / H_2SO_4$

12)  $Cu, 250\text{ }^\circ C$

13)  $NaOH$  (водн.)

14) продукт (5) +  $Mg$

15) продукт (14) + продукт (12)

16) продукт (2) +  $Br_2 / CCl_4$

17) продукт (2) +  $Cl_2 / OH^-$

18) продукт (2) +  $HCOOH / H_2O_2$

19) продукт (18) +  $HIO_4$

20) продукт (2) + *N*-бромсукцинимид

21) продукт (2) +  $NaIO_4 / OsO_4$

22) продукт (12) +  $C_6H_5MgBr$

**7.4.** Напишите структурные формулы и назовите основные органические продукты следующих реакций:

1) бензиловый спирт +  $Mg$

2)  $CH_3OH + C_2H_5MgBr$

3) бутиловый спирт +  $H_2/Pt$

4) 1,2-дибромэтан + избыток  $NaOH$  (водн.)

5) *n*-бромбензилбромид +  $NaOH$  (водн.)

7)  $\beta$ -фенилэтиловый спирт +  $Cu, 250\text{ }^\circ C$

8) кротиловый спирт

$(CH_3CH=CHCH_2OH)$

+  $Br_2 / H_2O$

9) *трет*-бутиловый спирт +  $C_6H_6 + H_2SO_4$

10) 2,3-диметилбутан-2,3-диол +  $Al_2O_3, t$

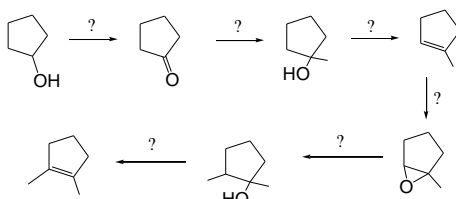
11) 2,3-диметилбутан-2,3-диол + конц.  $HBr, t\text{ }^\circ C$

- |  |  |   |
|--|--|---|
| 6) изобутиловый спирт + бензойная кислота + H <sup>+</sup> |  | 12) 2,3-диметилбутан-2,3-диол + конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , t °C |
|  |  | 13) кротиловый спирт + MnO <sub>2</sub> , 25 °C                             |

**7.5.** Напишите структурные формулы и назовите основные органические продукты, образующиеся в реакциях *o*-крезола со следующими реагентами (во всех ли случаях будут происходить какие-либо реакции?):

- |                                      |  |  |
|--------------------------------------|--|--|
| 1) водн. NaOH                        |  | 5) уксусный ангидрид                           |
| 2) водн. NaHCO <sub>3</sub>          |  | 6) H <sub>2</sub> / Ni, 200 °C, 20 атм         |
| 3) бромбензол, водн. NaOH, 20° C     |  | 7) конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , t °C |
| 4) 2,4-динитрохлорбензол, водн. NaOH |  | 8) продукт 5) + AlCl <sub>3</sub> , 160° C     |

**7.6.** Заполните схему синтеза *цис*-1,2-диметилциклопентана, указав реагенты и условия проведения реакций



**7.7** Исходя из *o*-дихлорбензола и других необходимых реагентов получите 2-гидрокси-3-метокси-бензальдегид.

**7.8** Приведите схему синтеза нитрила *цис*-гептен-4-овой кислоты, исходя из ацетилена и других необходимых реагентов.

♦ **Домашнее задание 8 (амины, азосоединения, соли диазония)**

**8.1.** Расположите соединения в ряд в порядке увеличения основности: аммиак (1), метиламин (2), *N*-метиланилин (3), ацетанилид (4), анилин (5), *пара*-нитроанилин (6), *мета*-аминоанилин (7), пиперидин (8), дифениламин (9), бензиламин (10), *пара*-гидроксианилин (11). Дайте объяснения своему выбору.

**8.2.** Укажите строение продуктов, которые могут образоваться при взаимодействии следующих соединения с водным раствором азотистой кислоты: 1) бутиламин, 2) диэтиламин, 3) триэтиламин, 4) анилин, 5) *N,N*-диметиланилин, 6) *N*-метиланилин.

**8.3** Укажите строение продуктов реакции анилина с указанными ниже реагентами. Если реакция не происходит, отметьте это:

- |   |   |
|---|---|
| 1) HCl разб.                                    | 7) HNO <sub>3</sub> конц.                                   |
| 2) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> конц., 20 °С  | 8) продукт (6) + HNO <sub>3</sub> конц.                     |
| 3) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> конц., 250 °С | 9) NaNO <sub>2</sub> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> , 0 °С |
| 4) PhBr, 30 °С                                  | 10) Br <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O                       |
| 5) CH <sub>3</sub> I, 30 °С                     | 11) NaOH, 50 °С   |
| 6) CH <sub>3</sub> COCl                         |   |

**8.4** Укажите строение продуктов реакции фенилдиазонийхлорида с указанными ниже реагентами. Если реакция не происходит, отметьте это:

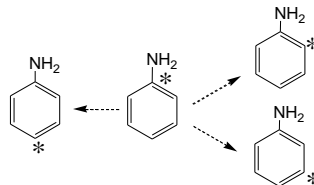
- |                             |  |
|-----------------------------|--|
| 1) бензол                   | 8) CuBr, 0 °С                              |
| 2) фенол                    | 9) Cu / HCl, 0 °С                          |
| 3) 1-нафтол                 | 10) NaI, 0 °С                              |
| 4) 2-нафтол                 | 11) OH <sup>-</sup> , 0 °С                 |
| 5) 6-амино-2-нафтол (pH 10) | 12) H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> , 100 °С |
| 6) 6-амино-2-нафтол (pH 5)  | 13) NaBF <sub>4</sub> , затем 200 °С       |
| 7) анилин (pH 7)            | 14) NaHSO <sub>3</sub> , 0 °С              |

**8.5** Третичный амин А (C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>N) в результате последовательности реакций превращается в тривинилметан Б (C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>) и триметиламин. Установите структуру амина А и напишите последовательность реакций.

**8.6.** Предложите метод синтеза 4-аминобутанола исходя из тетрагидрофурана без примесей других азотсодержащих соединений.

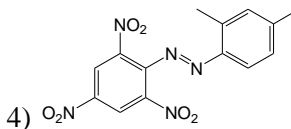
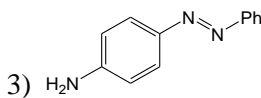
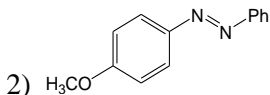
**8.7.** Осуществите следующие превращения (не в одну стадию).

*Примечание.* Знаком «\*» помечен атом углерода <sup>13</sup>C.

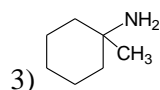
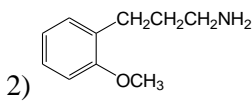
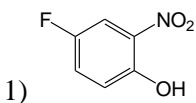


**8.8.** Предложите методы синтеза указанных ниже азосоединений.

1) Ph-N=NPh

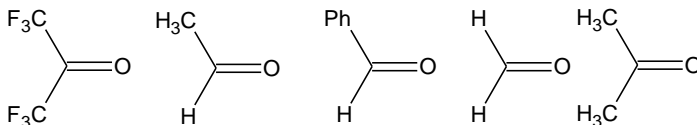


**8.9.** Предложите методы синтеза указанных ниже соединений.

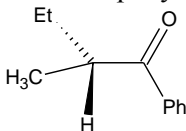


### Домашнее задание 9 (альдегиды и кетоны)

**9.1.** Укажите порядок возрастания устойчивости гидратов карбонильных соединений (гем-диолов) и дайте пояснения



**9.2.** Объясните, почему кетон, структура которого приведена ниже, претерпевает рацемизацию в присутствии кислоты?



**9.3.** Простейший путь получения альдегида RCH<sup>18</sup>O, меченного по карбонильному кислороду, – оставить обычный альдегид в растворе H<sub>2</sub><sup>18</sup>O в присутствии следов кислоты на некоторое время. Каков подробный механизм этого обмена кислорода?

**9.4.** Напишите уравнения реакций и назовите все органические продукты, образующиеся при взаимодействии

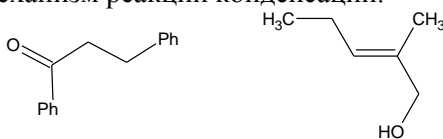
метилфенилацетальдегида со следующими реагентами (со всеми ли реагентами он будет реагировать?):

- |   |  |
|---|--|
| а) реактив Толленса;                                | и) изопропилмагнийхлорид, затем $H_2O$ ; |
| б) $CrO_3/H_2SO_4$ ;                                | к) $NaHSO_3$                             |
| в) холодн. разбавл. $KMnO_4$                        | л) $NaCN, H^+$ ;                         |
| д) $H_2, Ni, 1 \text{ атм.}, 30 \text{ }^\circ C$ ; | м) гидроксилламин;                       |
| е) $LiAlH_4$ ;                                      | н) фенилгидразин;                        |
| з) $C_6H_5MgBr$ , затем $H_2O$ ;                    | о) $EtOH/HCl(\text{газ})$ .              |

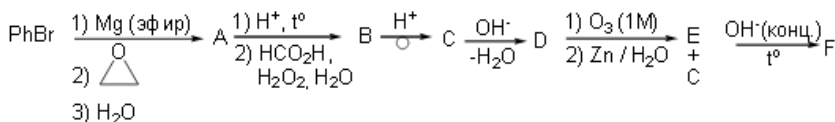
**9.5.** Ответьте на вопросы задачи **9.4** для случая ацетофенона.

**9.6.** Винилалкиловые эфиры  $RCH=CHOR'$  очень легко гидролизуются разбавленными водными растворами кислот с образованием спирта  $R'OH$  и альдегида  $RCH_2CHO$ . Гидролиз в  $H_2^{18}O$  дает спирт  $R'OH$ , не содержащий  $^{18}O$ . Укажите все стадии наиболее вероятного механизма гидролиза. Покажите, как этот механизм объясняет не только результаты опыта с изотопной меткой, но и необычайную легкость, с которой протекает этот гидролиз.

**9.7** Вещества, структуры которых приведены ниже, получены реакцией альдольно-кетоновой конденсации с последующим восстановлением продукта конденсации. Напишите всю схему превращений и механизм реакции конденсации.



**9.8** Укажите строение всех соединений в следующих превращениях



♦ Домашнее задание 10 (*карбоновые кислоты*)

**10.1.** Расположите кислоты в ряд по возрастанию их кислотных свойств: 1) муравьиная, уксусная, трихлоруксусная, 2-гидроксипропионовая, щавелевая; 2) бензойная, *o*-толуиловая, *m*-нитробензойная, *n*-метоксибензойная, фталевая; 3) малоновая, щавелевая, уксусная, масляная, янтарная.

**10.2.** Напишите уравнения реакций, при помощи которых указанные ниже соединения можно превратить в **масляную кислоту**: 1) бутиловый спирт; 2) пропиловый спирт (два способа); 3) метилпропилкетон. Какой из перечисленных методов можно использовать для получения триметилуксусной кислоты из соответствующего спирта или кетона?

**10.3.** Укажите все стадии возможных лабораторных синтезов следующих кислот с использованием любых алифатических и неорганических реагентов: 1) фенилуксусной; 2) *para*-толуиловой; 3) *meta*-хлорбензойной.

**10.4.** Укажите, с какими из перечисленных ниже веществ будет реагировать **бензойная кислота**; напишите уравнения реакций:

- |  |  |
|--|--|
| 1) $\text{Na}_2\text{CO}_3$                            | 9) $\text{SOCl}_2$                           |
| 2) $\text{NH}_3$ (водн.)                               | 10) $\text{Br}_2/\text{Fe}$                  |
| 3) продукт 2) + нагрев.                                | 11) $\text{Br}_2/300^\circ$                  |
| 4) $\text{H}_2/\text{Ni}$ , $20^\circ\text{C}$ , 1 атм | 12) $\text{Br}_2 + \text{P}$                 |
| 5) $\text{LiAlH}_4$                                    | 13) $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$     |
| 6) горячий водный раствор $\text{KMnO}_4$              | 14) дымящая $\text{H}_2\text{SO}_4$          |
| 7) $\text{PCl}_5$                                      | 15) $\text{CH}_3\text{Cl} / \text{AlCl}_3$   |
| 8) $\text{PCl}_3$                                      | 16) <i>n</i> -пропиловый спирт, $\text{H}^+$ |

**10.5.** Напишите схемы реакций (если они происходят) и назовите все продукты, образующиеся при взаимодействии **бутирилхлорида** со следующими реагентами:

- |                         |   |
|-------------------------|---|
| 1) $\text{H}_2\text{O}$ | 9) $\text{CH}_3\text{NH}_2$                           |
| 2) изопропиловый спирт  | 10) продукт 8) + $\text{Li}[\text{Al}(\text{OEt})_3]$ |

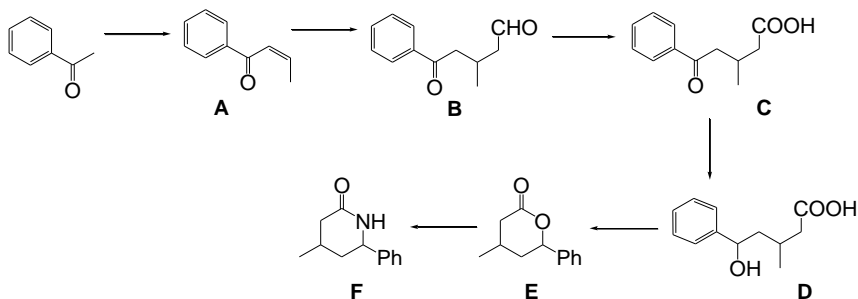
- 3) п-нитрофенол.
- 4) аммиак
- 5) толуол
- 6) нитробензол,  $\text{AlCl}_3$
- 7) водный раствор  $\text{NaHCO}_3$
- 8)  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$

- 11)  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$
- 12) продукт 8) +  $\text{LiAlH}_4$
- 13)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cd}$
- 14)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$
- 15) спиртовой раствор  $\text{AgNO}_3$

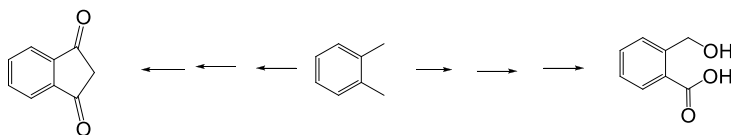
**10.6.** Напишите схемы реакций **метилбутирата**, если они происходят, с указанными ниже реагентами, и назовите все образующиеся органические продукты:

- |   |  |
|---|--|
| <ol style="list-style-type: none"> <li>1) горячий водный раствор <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math></li> <li>2) горячий водный раствор <math>\text{KOH}</math></li> <li>3) изопропиловый спирт <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math></li> <li>4) бензиловый спирт + <math>\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{ONa}</math></li> <li>5) аммиак</li> </ol> | <ol style="list-style-type: none"> <li>6) изобутилмагнийбромид</li> <li>7) <math>\text{H}_2</math>, <math>\text{CuO}</math>, <math>\text{CuCr}_2\text{O}_4</math>, нагрев, давление</li> <li>8) <math>\text{LiAlH}_4</math>, затем кислота</li> <li>9) <math>\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}</math></li> <li>10) <math>\text{Na}</math>, <math>\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}</math></li> </ol> |
|---|--|

**10.7.** Заполните схему, указав реагенты и условия проведения реакций. Предложите механизм пре-вращения оксикарбоновой кислоты **D** в лактон **E**.



**10.8.** Предложите методы и реагенты для проведения указанных ниже превращений (превращения протекают в несколько стадий):



**10.9.** Предскажите, какие соединения образуются при взаимодействии **глицина** со следующими реагентами:

- |                               |  |
|-------------------------------|--|
| 1) водный раствор NaOH        | 5) $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$  |
| 2) водный раствор HCl         | 6) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$                         |
| 3) бензоилхлорид + водн. NaOH | 7) продукт 6) + $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$                                       |
| 4) уксусный ангидрид          | 8) бензилхлоркарбонат ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCOC}_2\text{H}_5$ ) |

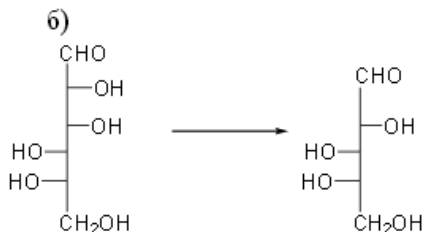
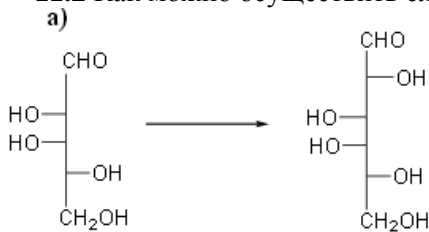
**10.10.** Исходя из аналогии с поведением гидроксикислот, предскажите структуры соединений, которые образуются при нагревании следующих **аминокислот**:

- 1) глицин  $\longrightarrow$   $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$  (*дикетопиперазин*);
- 2)  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{COOH} \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ ;
- 3)  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$  (*лактам*);
- 4)  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$  (*лактам*).

### Домашнее задание 11 (*альдегиды и кетоны*)

**11.1** Сколько разных озонов могут образовывать D-пентозы. Классифицируйте эти озоны с точки зрения оптической изомерии.

**11.2** Как можно осуществить следующие превращения?

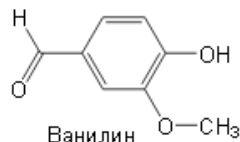




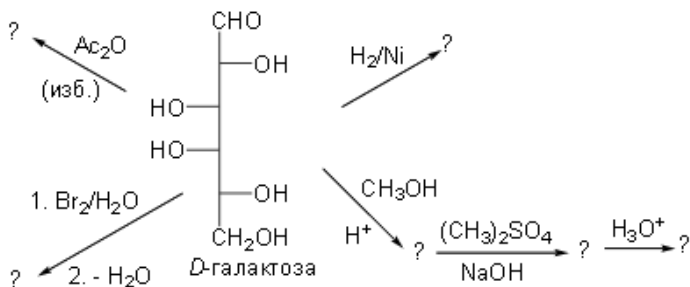
**11.3** Арбутин– (4-гидроксифенил-β-D-глюкопиранозид) содержится в листьях груши, которые осенью становятся черными из-за протекания процесса ферментативного расщепления (гидролиза). Напишите формулу арбутина и реакцию его гидролиза.

**11.4** Приведите строение всех продуктов превращений D-аллозы с реагентами, указанными ниже, и охарактеризуйте каждый из продуктов с точки зрения оптической активности: а) фенилгидразин (избыт.); б) уксусный ангидрид(избыт.); в)  $\text{Ag}[(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ ; г)  $\text{NaBH}_4$ ; д)  $\text{HNO}_3$ ; е)  $\text{HIO}_4$  (избыт.); ж)  $\text{Br}_2, \text{H}_2\text{O}$ ; з) метанол( $\text{H}^+$ , нагрев); и)  $\text{KMnO}_4$ (холод.); к) диметилсульфат( $\text{OH}^-$ ).

**11.5** При ферментативном гидролизе ванильного сахара природного гликозида стручков ванили был выделен ванилин и глюкоза. Для исходного гликозида: а) напишите структурную формулу, если известно, что фермент селективно расщепляет только β-гликозидные связи; б) укажите аномерный атом углерода, гликозидную связь, агликонную часть. Является ли гликозид восстанавливающим сахаром или нет.



**11.6** Напишите уравнения реакций. Среди образующихся производных сахаров найдите те, которые являются оптически неактивными.



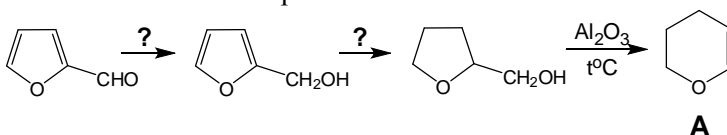
**11.7** Напишите формулу Хеурса для 4-O-(β-D-глюкопиранозил)-α-D-глюкопиранозы, укажите в этом дисахариде аномерные

атомы, объясните явление мутаротации, приведите реакцию с бромной водой, фенилгидразином и кислый гидролиз.

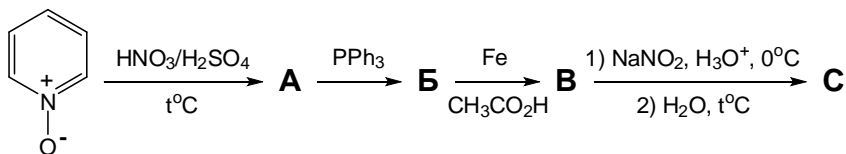
**11.8** Как можно осуществить следующие превращения? а) D-арабиноза → D-арабоглицаровая кислота → D-араболактоны (разделение) → D-арабурановая кислота.

### Домашнее задание 12 (гетероциклические соединения)

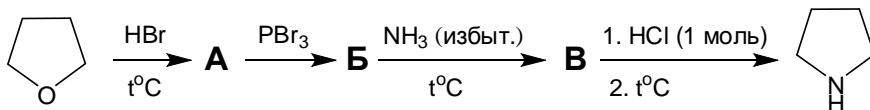
**12.1.** а) Заполните схему получения соединения А из фурфурола; б) предложите механизм последней стадии, происходящей в условиях кислого катализа (в данном случае – в присутствии кислоты Льюиса); в) если на первой стадии использовать горячую концентрированную водную щелочь, какой ещё продукт будет образовываться в эквимольном количестве?



**12.2.** Укажите строение продуктов **A–C** в нижеприведённой последовательности реакций:



**12.3.** Укажите: а) структуры всех промежуточных соединений превращения тетрагидрофурана в пирролидин; б) подробный механизм последней стадии.



**12.4.** Изобразите структурные формулы всех продуктов, образующихся при взаимодействии хинолина с приведёнными реагентами (если реакция не протекает, укажите это).

а)  $\text{Br}_2$ ,  $240^\circ\text{C}$

б)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $240^\circ\text{C}$

в)  $\text{PhCOCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$

г)  $\text{PhCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$

д)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$

е)  $\text{PhMgBr}$ ,  $20^\circ\text{C}$

ж)  $\text{HNO}_3$  (разб.)

з)  $\text{KOH}$ ,  $t$  ( $^\circ\text{C}$ )

и)  $\text{PhCO}_3\text{H}$

к)  $\text{H}_2/\text{Pt}$ ,  $t$  ( $^\circ\text{C}$ )

л)  $\text{PhN}_2^+\text{Cl}^-$

м)  $\text{SO}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$

н)  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}^+$ ,  $t$  ( $^\circ\text{C}$ )

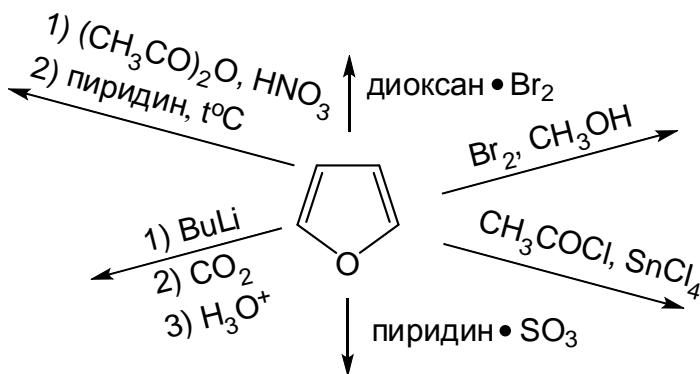
о)  $\text{NaNH}_2$ ,  $t$  ( $^\circ\text{C}$ )

п)  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{H}^+$

**12.5.** Укажите строение продуктов реакции (если реакция не протекает, отметьте это).

а) пиррол + $\text{CH}_3\text{MgI}$	м) тиофен + $\text{Br}_2$
б) продукт (а) + $\text{CH}_3\text{COCl}$	н) тиофен + $\text{PhCOCl}/\text{ZnCl}_2$
в) продукт (а) + $\text{CH}_3\text{Br}$ , $0^\circ\text{C}$	о) тиофен + $\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.)
г) продукт (а) + $\text{PhBr}$	п) тиофен + $\text{HgCl}_2$
з) пиррол + $\text{SO}_3 \bullet$ пиридин	р) тиофен + малеиновый ангидрид
и) пиррол + $\text{POCl}_3$ / ДМФА	с) тиофен + $\text{CH}_3\text{CO-O-NO}_2$
к) пиррол + $\text{CH}_2\text{O}$ , $\text{OH}^-$	
л) тиофен + $\text{H}_2/\text{Pt}$	

**12.6.** Закончите схему превращений фурана, изобразив образующиеся продукты:



12.7. Исходя из пиридина, предложите метод синтеза никотина:

