

# 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).

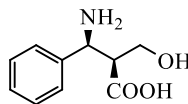
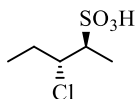
**1.2.** Какие из приведенных ниже физико-химических характеристик будут различаться для пары энантиомеров: а) удельный вес; б) температура плавления; в) удельное оптическое вращение; г) температура кипения; д) ЯМР-спектр; е) обозначение по *R,S*-номенклатуре; ж) показатель преломления; з) растворимость 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 нециклических 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-сульфоная кислота; б) 4-амино-5-гидрокси-2,6-диметил-1-циклогексил-гептанол-2; в) 2,7-диметил-4-(2-пропил)-3-фенилоктадиен-1,6. Для последнего соединения нарисуйте все пары энантиомеров и диастереомеров.

**1.5.** Изобразите и назовите по номенклатуре ИЮПАК структурные формулы для всех изомеров **2-метилбутана**, а также нескольких (2-3) его гомологов. Если в указанных соединениях имеются асимметрические центры, отметьте их.

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)  $(CH_3)_2SO$  (диметилсульфоксид); в)  $HC\equiv CCOOH$  (ацетиленмонокарбоновая кислота). В каком валентном состоянии находятся неводородные атомы в каждом из этих соединений?

## 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? Объясните почему?

2.2. С каким из галогенов реагирует изобутан на свету с образованием преимущественно одного моногалоидпроизводного: а)  $Br_2$ ; б)  $F_2$ ; в)  $I_2$ ; г)  $Cl_2$ ? Ответ поясните. Полагая, что скорости хлорирования первичного и третичного углерода в алканах (при  $25^{\circ}C$ ) 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. Для всех изомерных нециклических алканов состава  $C_5H_{12}$  напишите структурные формулы всех возможных продуктов реакции радикального монобромирования при  $100^{\circ}C$ .

Рассчитайте состав смесей, принимая во внимание, что относительные скорости бромирования первичной вторичной и третичной связи относятся как 1:82: 1640.

2.5. Какой изомер углеводорода состава  $C_6H_{14}$  при радикальном сульфохлорировании образует 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 монобromирования (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?

### 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 продуктов тех реакций, где это необходимо.

1) $D_2$ , Ni	8) $Br_2$ , $300^\circ C$	15 $HCO_2H$ , $H_2O_2$
2) $H_2O$ , NaOH	9) $CH_3Cl$	16) $O_3$ , затем Zn/AcOH
3) $H_2O$ , $H^+$	10) $CH_3MgBr$	17) $CH_2I_2$ , затем Zn/Cu
4) $H_2O$ , $Br_2$	11) $CHCl_3$ , NaOH	18) MeOH, $Hg(OAc)_2$ , затем $NaBH_4$
5) MeOH, $H^+$	12) NOCl	19) $BH_3$ , затем $H_2O_2$ и NaOH
6) MeOH, $Br_2$	13) $KMnO_4$ холодный	
7) $Br_2$ , $CCl_4$	14) $KMnO_4$ горячий	

**3.2.** Для реакции 1,5,6-триметилциклогексена с *N*-бромсукцинимидом в присутствии перекиси при нагревании

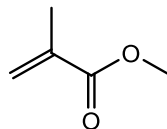
а) укажите атомы (группы атомов) водорода в порядке уменьшения их реакционной способности;

б) нарисуйте промежуточную частицу, образующуюся при отрыве наиболее активного атома водорода и ее резонансную структуру.

в) какие продукты образуются и какой из них будет основным.

**3.3.** Для 1,5,6-триметилциклогексена напишите механизмы и продукты взаимодействия с  $HBr$  в присутствии и отсутствии перекисей.

**3.4.** 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?



**3.5.** Какие продукты образуются при взаимодействии  $O_2NCH=C(OEt)_2$  с а)  $HBr$ , б) бромной водой, в)  $Br_2$  в присутствии меченого  $NaBr^*$ ? Ответ поясните.

**3.6.** 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.

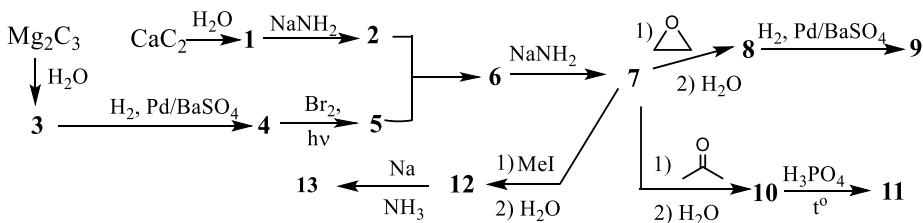
а) В тех продуктах, где появятся асимметрические атомы углерода, укажите их.

б) Будет ли для этих соединений наблюдаться оптическая активность?

в) Будет ли хиральным продукт взаимодействия исходного соединения с  $OsO_4$  с последующей обработкой  $NaHSO_3$  и будет ли он оптически активным.

#### Домашнее задание 4 (диены, алкины)

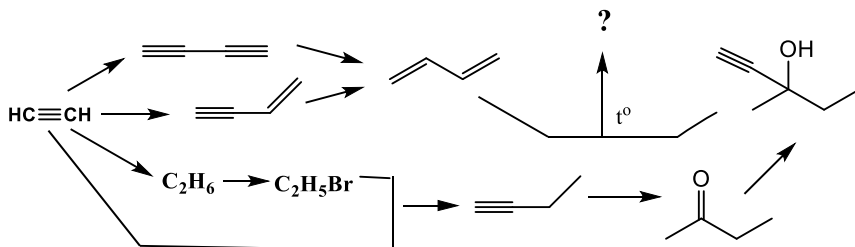
**4.1.** Заполните цепь превращений



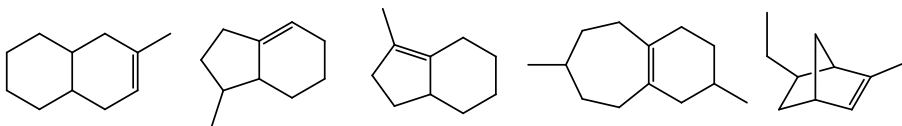
**4.2.** Напишите формулы органических соединений, образующихся при взаимодействии **5-этилгептина-1** со следующими реагентами .

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

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

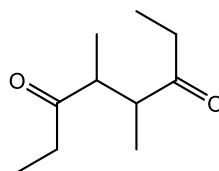


**4.4.** Укажите, какие из приведенных соединений можно получить по реакции Дильса-Альдера. Приведите структуры диенов и диенофилов.



**4.5.** В результате исчерпывающего озонлиза полимера и соответствующей обработки (укажите какой) 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.



г) Какие продукты образуются при взаимодействии мономера с

- $\text{Br}_2$  при  $-80^\circ\text{C}$  и при  $0^\circ\text{C}$ ;
- $\text{HBr}$  при  $-40^\circ\text{C}$  и при  $+40^\circ\text{C}$ ,
- малеиновым ангидридом при нагревании.

### Домашнее задание 5 (ароматические соединения)

**5.1.** Учитывая, что бензол не реагирует с бромом при УФ-облучении, предскажите результат реакции *этилбензола* с бромом а) «на свету»; б) при повышенной температуре, но в темноте.

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

а) с *n*-пропилхлоридом с образованием изопропилбензола; б) с изобутилхлоридом с образованием *трет*-бутилбензола; в) с неопентилхлоридом с образованием *трет*-пентилбензола.

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

**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, кратко объясните почему:

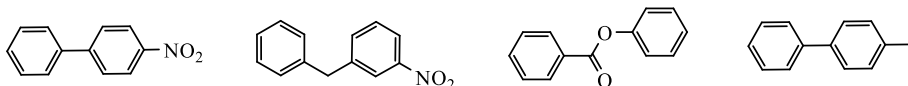
а) ацетофенон ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ )	г) бензотрифторид ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ )
б) фенол ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ )	д) ацетанилид
в) йодбензол	( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3$ )

**5.5.** Напишите структурные формулы и назовите основные органические продукты, образующиеся при моносulфировании следующих соединений: а) салицилового альдегида ( $o\text{-НОC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ ); 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. Аргументируйте свой выбор с помощью резонансных структур.



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

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

### Домашнее задание 6

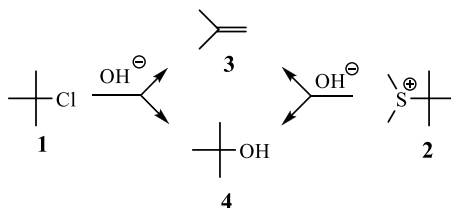
(реакции нуклеофильного замещения и элиминирования)

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

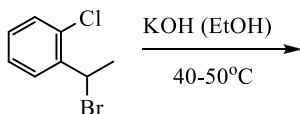


**6.2.** Какие продукты образуются при взаимодействии второго из указанных выше соединений с NaI в условиях  $S_N1$  и  $S_N2$  замещения (что это за условия)?

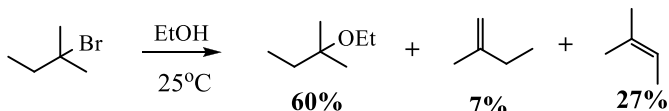
**6.3.** Почему соединения 1 и 2 при взаимодействии со щелочью дают продукты 3 и 4 в одинаковых количествах?



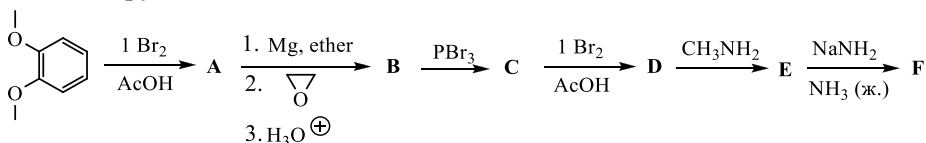
6.4. Приведите основные и побочные продукты реакции. Назовите механизм образования основного продукта.



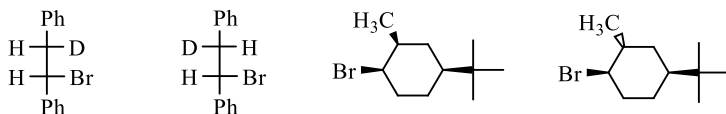
6.5. При взаимодействии 2-бром-2-метилбутана со спиртом при 25° С образуются три соединения. Предложите механизм, объясняющий образование каждого из них.



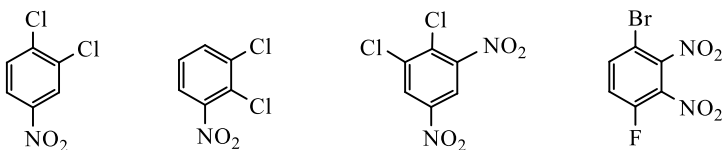
6.6. Приведите строение соединений в цепи превращений, учитывая, что имеет место **монобромирование** в пара-положение относительно метокси-групп.



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 эквимольным количеством этилата 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, циклогексиловый спирт;
- 3) *м*-нитрофенол, фенол, *п*-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 | 3) 1-метилциклогексанол |
| 2) 2-фенилпропанол-2 | 4) циклогексилкарбинол  |

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

- |                             |  |
|-----------------------------|--|
| 1) холодная конц. $H_2SO_4$ | 12) $Cu$ , $250\text{ }^\circ C$           |
| 2) $H_2SO_4$ , нагревание   | 13) $NaOH$ (водн.)                         |
| 3) хол. разб. р-р $KMnO_4$  | 14) продукт (5) + $Mg$                     |
| 4) $Br_2 / CCl_4$           | 15) продукт (14) + продукт (12)            |
| 5) конц. водный р-р $HBr$   | 16) продукт (2) + $Br_2 / CCl_4$           |
| 6) $P + I_2$                | 17) продукт (2) + $Cl_2 / OH^-$            |
| 7) $CH_3COOH$ , $H^+$       | 18) продукт (2) + $HCOOH / H_2O_2$         |
| 8) $Na$                     | 19) продукт (18) + $HIO_4$                 |
| 9) $H_2$ , $Ni$             | 20) продукт (2) + <i>N</i> -бромсукцинимид |
| 10) $CH_3MgBr$              | 21) продукт (2) + $NaIO_4 / OsO_4$         |
| 11) $CrO_3 / H_2SO_4$       | 22) продукт (12) + $C_6H_5MgBr$            |

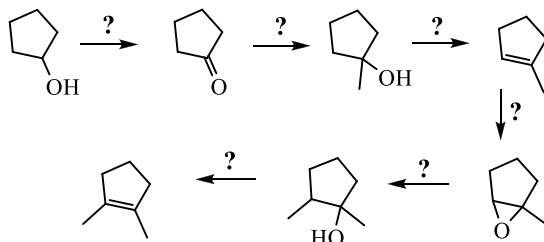
**7.4.** Напишите структурные формулы и назовите основные органические продукты следующих реакций:

- 1) бензиловый спирт + Mg
- 2)  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$
- 3) бутиловый спирт +  $\text{H}_2/\text{Pt}$
- 4) 1,2-дибромэтан + избыток NaOH (водн.)
- 5) *n*-бромбензилбромид + NaOH (водн.)
- 7)  $\beta$ -фенилэтиловый спирт + Cu, 250 °C
- 8) кротилловый спирт ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ ) +  $\text{Br}_2 / \text{H}_2\text{O}$
- 9) *трет*-бутиловый спирт +  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2\text{SO}_4$
- 10) 2,3-диметилбутан-2,3-диол +  $\text{Al}_2\text{O}_3, t$
- 11) 2,3-диметилбутан-2,3-диол + конц. HBr,  $t^\circ\text{C}$
- 12) 2,3-диметилбутан-2,3-диол + конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4, t^\circ\text{C}$
- 13) кротилловый спирт +  $\text{MnO}_2, 25^\circ\text{C}$

**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. $\text{NaHCO}_3$                     |                      | 6) $\text{H}_2 / \text{Ni}, 200^\circ\text{C}, 20 \text{ атм}$ |
| 3) бромбензол, водн. NaOH, $20^\circ\text{C}$ |                      | 7) конц. $\text{H}_2\text{SO}_4, t^\circ\text{C}$              |
| 4) 2,4-динитрохлорбензол, водн. NaOH          |                      | 8) продукт 5) + $\text{AlCl}_3, 160^\circ\text{C}$             |

**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), *para*-нитроанилин (6), *meta*-аминоанилин (7), пиперидин (8), дифениламин (9), бензиламин (10), *para*-гидроксианилин (11). Дайте объяснения своему выбору.

**8.2.** Укажите строение продуктов, которые могут образоваться при взаимодействии следующих соединений 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.

2) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> конц., 20 °C

3) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> конц., 250 °C

4) PhBr, 30 °C

5) CH<sub>3</sub>I, 30 °C

6) CH<sub>3</sub>COCl

7) HNO<sub>3</sub> конц.

8) продукт (6) + HNO<sub>3</sub> конц.

9) NaNO<sub>2</sub> + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, 0 °C

10) Br<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

11) NaOH, 50 °C

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

1) бензол

2) фенол

3) 1-нафтол

4) 2-нафтол

5) 6-амино-2-нафтол (pH 10)

6) 6-амино-2-нафтол (pH 5)

7) анилин (pH 7)

8) CuBr, 0 °C

9) Cu / HCl, 0 °C

10) NaI, 0 °C

11) OH<sup>-</sup>, 0 °C

12) H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, 100 °C

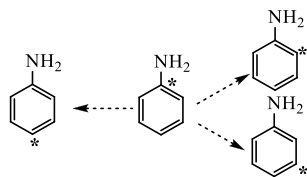
13) NaBF<sub>4</sub>, затем 200 °C

14) NaHSO<sub>3</sub>, 0 °C

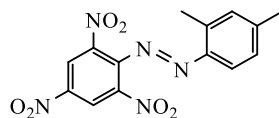
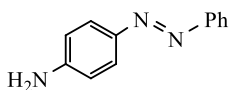
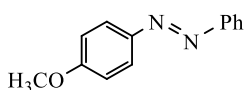
**8.5** Третичный амин А (C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>N) в результате последовательности реакций превращается в тривинилметан Б (C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>) и триметиламин. Установите структуру амина А и напишите последовательность реакций.

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

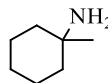
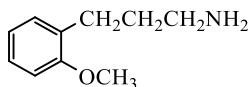
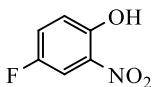
**8.7.** Осуществите следующие превращения (не в одну стадию). *Примечание.* Знаком «\*» помечен атом углерода  $^{13}\text{C}$ .



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

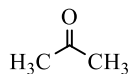
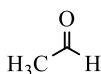
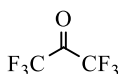


**8.9.** Предложите методы синтеза указанных ниже соединений.

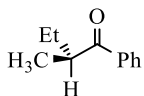


### Домашнее задание 9 (альдегиды и кетоны)

**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  $\text{RCH}^{18}\text{O}$ , меченного по карбонильному кислороду, – оставить обычный альдегид в растворе  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  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) $EtOH/HCl(\text{газ})$ .              |

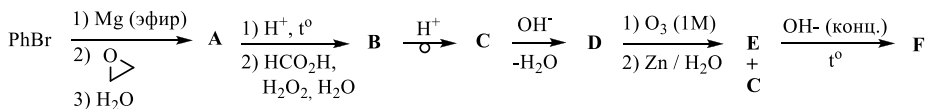
**9.5.** Ответьте на вопросы задачи **9.4** для случая ацетофенона.

**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, $\text{H}^+$ |

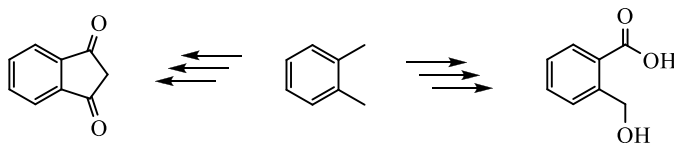
**10.5.** Напишите схемы реакций (если они происходят) и назовите все продукты, образующиеся при взаимодействии **бутирилхлорида** со следующими реагентами:

- |                                       |  |
|---------------------------------------|--|
| 1) H <sub>2</sub> O                   | 9) CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>                   |
| 2) изопропиловый спирт                | 10) продукт 8) + Li[Al(OEt) <sub>3</sub> ]           |
| 3) п-нитрофенол.                      | 11) (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N                |
| 4) аммиак                             | 12) продукт 8) + LiAlH <sub>4</sub>                  |
| 5) толуол                             | 13) (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cd |
| 6) нитробензол, AlCl <sub>3</sub>     | 14) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> MgBr               |
| 7) водный раствор NaHCO <sub>3</sub>  | 15) спиртовой раствор AgNO <sub>3</sub>              |
| 8) (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH |  |

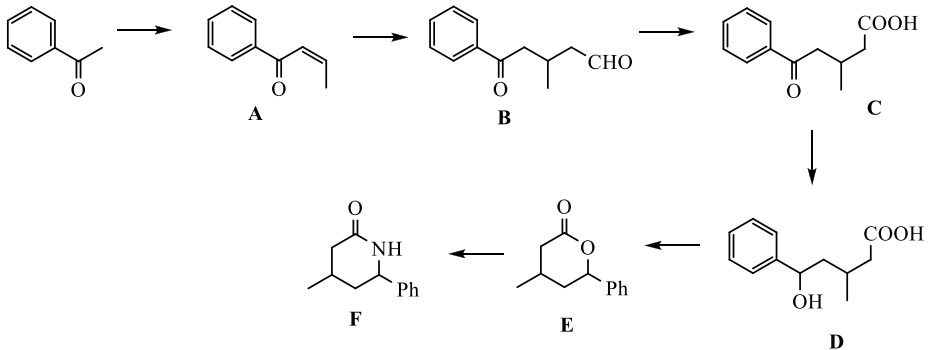
**10.6.** Напишите схемы реакций **метилбутирата**, если они происходят, с указанными ниже реагентами, и назовите все образующиеся органические продукты:

- |  |   |
|--|---|
| 1) горячий водный раствор H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                   | 6) изобутилмагнийбромид   |
| 2) горячий водный раствор KOH  | 7) H <sub>2</sub> , CuO.CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , нагрев, давление |
| 3) изопропиловый спирт H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                      | 8) LiAlH <sub>4</sub> , затем кислота                                       |
| 4) бензиловый спирт +<br>C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> ONa | 9) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> MgBr                                       |
| 5) аммиак  | 10) Na, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH                                    |

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



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



**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<br>( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCOCl}$ ) |

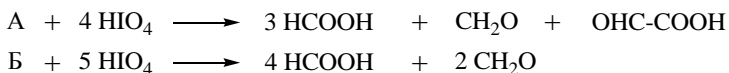
**10.10.** Исходя из аналогии с поведением гидроксикислот, предскажите структуры соединений, которые образуются при нагревании следующих **аминокислот**:

- 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 (углеводы)

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

**11.2.** Соединения А–Г – производные D-глюкозы. Идентифицируйте их по продуктам окисления:

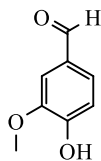






**11.3.** Арбутин – (4-гидроксифенил-β-D-глюкопиранозид) содержится в листьях груши, которые осенью становятся черными из-за протекания процесса ферментативного расщепления (гидролиза). Напишите формулу арбутина и реакцию его гидролиза.

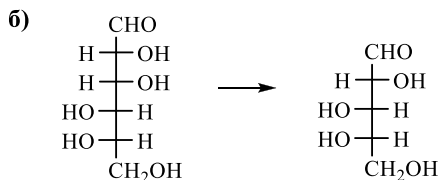
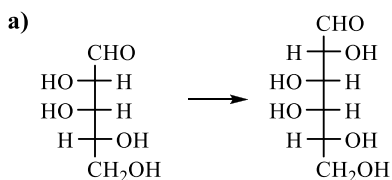
**11.4.** При ферментативном гидролизе ванильного сахара (природного гликозида стручков ванили) был выделен ванилин и глюкоза. Для исходного гликозида: а) напишите структурную формулу, если известно, что фермент селективно расщепляет только β-гликозидные связи; б) укажите аномерный атом углерода, гликозидную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



**Ванилин**

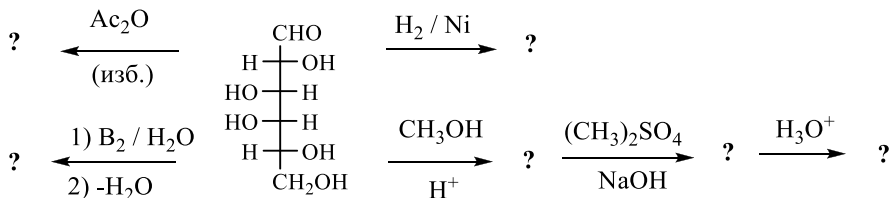
**11.5.** Нарисуйте структурную формулу 4-(О-α-D-галактопиранозил)-β-D-фруктофуранозида в виде проекции Хеуорса. Является ли этот дисахарид восстанавливающим? Ответ поясните. Для указанного дисахарида: а) изобразите продукт взаимодействия с избытком ацетона в кислой среде; б) осуществите исчерпывающее метилирование и последующий гидролиз.

**11.6.** Как можно осуществить следующие превращения?



**11.7.** 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)  $\text{KMnO}_4$  (холодный); к) продукт (з) + диметилсульфат ( $\text{OH}^-$ ).

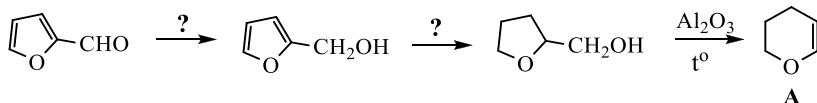
**11.8.** Напишите уравнения реакций. Среди образующихся производных сахаров найдите те, которые являются оптически неактивными.



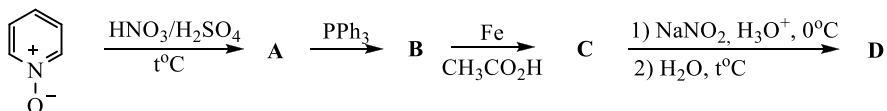
**11.9.** Осуществите следующие превращения: D-глюкоза → D-глюконовая кислота → D-глюколактоны (разделение) → L-гулурановая кислота.

### Домашнее задание 12 (гетероциклические соединения)

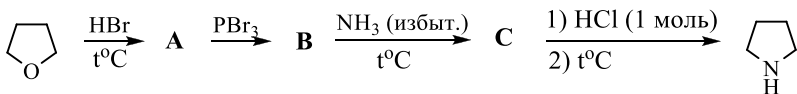
**12.1.** а) Заполните схему получения соединения А из фурфурола; б) предложите механизм последней стадии, происходящей в условиях кислого катализа (в данном случае – в присутствии кислоты Льюиса); в) если на первой стадии использовать горячую концентрированную водную щелочь, какой ещё продукт будет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



**12.2.** Укажите строение продуктов А–С 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 +  $\text{CH}_3\text{MgI}$

б) продукт (а) +  $\text{CH}_3\text{COCl}$

в) продукт (а) +  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $0^\circ\text{C}$

г) продукт (а) +  $\text{PhBr}$

з) пиррол +  $\text{SO}_3 \cdot$  пиридин

и) пиррол +  $\text{POCl}_3$  / ДМФА

к) пиррол +  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$

л) тиофен +  $\text{H}_2/\text{Pt}$

м) тиофен +  $\text{Br}_2$

н) тиофен +  $\text{PhCOCl}/\text{ZnCl}_2$

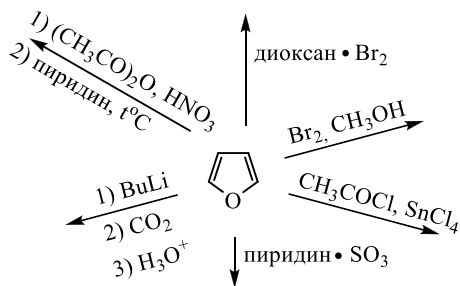
о) тиофен +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.)

п) тиофен +  $\text{HgCl}_2$

р) тиофен + малеиновый ангидрид

с) тиофен +  $\text{CH}_3\text{CO}-\text{O}-\text{NO}_2$

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



**12.7.** Из бензола и любых органических соединений, в состав которых входит 1–2 атома углерода, предложите метод синтеза соединений, структура которых приведена ниже:

