

ДОМАШНИЕ ЗАДАНИЯ

Общее методическое указание. При решении заданий, особенно на первых этапах освоения предмета, у Вас могут возникнуть вопросы, касающиеся незнакомых терминов, названий функциональных групп и тривиальных названий органических соединений. С этим поможет быстро разобраться поиск нужной информации в сети Интернет.

Домашнее задание 1 (стереоизомерия)

1.1. Расположите указанные группы и заместители в порядке понижения старшинства по системе Кана-Ингольда-Прелога в рядах а-в:

а) $-D$ (дейтеро), $-H$, $-CH_3$ (метил, Me), $-OCH_3$ (метокси, OMe), $-OH$ (гидроксил), $-SH$ (меркапто), $-NH_2$ (амино), $-Cl$ (хлор), $-I$ (иод), $-SO_3H$ (сульфо);

б) $-CH=CH_2$ (винил), $-C_6H_5$ (фенил, Ph), $-CH(CH_3)_2$ (*изо*-пропил, *i*-Pr), $-C(CH_3)_3$ (*трет*-бутил, *t*-Bu), $-C\equiv CH$ (этинил);

в) фенил, 2,6-диметилфенил, 3-нитрофенил, 2,4-динитрофенил, 2-фторфенил, 4-пиридил.

1.2. Используя проекцию Фишера изобразите пространственное строение четырехзамещенной молекулы метана, выбрав на своё усмотрение четыре разных заместителя из задания **1.1**. Определите конфигурацию хирального центра изображенного соединения по R/S-номенклатуре и назовите его согласно правилам ИЮПАК.

1.3. С помощью проекций Фишера изобразите соединения **A-C** в виде пар энантиомеров. Определите для них абсолютную конфигурацию по R/S-системе.

A: 3-(*трет*-бутил)-3-изопропилпент-1-ен-4-ин;

B: 2-нитро-3-оксо-2-фторпропановая кислота;

C: 1-ацетил-2,2-диметил-3,3-дифенилциклопропан-1-карбоновая кислота.

1.4. Определите, чем именно являются по отношению друг к другу пары стереоизомеров – энантиомерами или диастереомерами, если у них:

а) совпадают удельный вес, температуры плавления и кипения, растворимость в ацетоне и спирте и ЯМР-спектры без добавления хиральных реагентов сдвига;

б) дипольный момент совпадает, а удельное оптическое вращение равно по модулю, но отличается по знаку;

в) показатель преломления отличается менее чем на 2%, а удельное оптическое вращение совпадает по знаку, но заметно отличается по модулю.

г) время удерживания в хроматографии на колонке с нехиральным сорбентом совпадает, а с хиральным сорбентом отличается.

1.5. Элементный анализ синтезированного неустойчивого соединения **A** позволил определить его молекулярную (брутто) формулу - C_4H_4O . По своим характеристикам полученное соединение не совпадало ни с известным пятичленным гетероциклом **B**, ни с трехчленными циклическими кетонами **B** и **Г** (для которых известно, что **Г** легко превращается в изомер **B**, проявляющий сильный дипольный момент). Далее было установлено, что соединение **A** не является ни одним из ацетиленовых производных **Д**, **Е** и **Ж**, где **Д** и **Е** содержат терминальную тройную связь. По данным ИК-спектроскопии оказалось, что соединение **A** вовсе не содержит карбонильную группу, поэтому структуры **З** и **И** тоже не подходят. Поэтому выбор остался между четырьмя возможными циклическими эфирами **A**, **К**, **Л**, **М** (включая чисто гипотетические структуры). Однако

дополнительные физико-химические данные свидетельствовали о высокой степени симметрии молекулы А. Напишите структурные формулы соединений А-М. Какие из них могут существовать в виде стереоизомеров? Изобразите их пространственное строение.

Совет: начните решать задачу с изображения всех возможных изомеров соединения C_4H_4O (без бициклических структур и енольных форм), затем присвойте им обозначения.

1.6. Изобразите пространственное строение всех стереоизомеров (а) 1-амино-2-гидрокси-3-меркаптоциклопропанкарбоновой кислоты и (б) 2-*tert*-бутил-3-изопропилгексаналя, указав, какие из них являются по отношению друг к другу энантиомерами, а какие – диастереомерами.

1.7. Какое из двух соединений 3,4-гександиол или 3-метилгександиол-3,4 может существовать в виде мезо-формы? Изобразите ее в виде проекций «кóзлы» и Ньюмена для одной из заслоненных и всех заторможенных конформаций. С помощью проекций Фишера изобразите пространственное строение всех стереоизомеров второго соединения. Для одной из пар энантиомеров определите конфигурацию хиральных центров.

Домашнее задание 2 (алканы)

2.1. Приведите по две структурных формулы соединений $C_{10}H_{22}$, которые можно получить реакцией Вюрца (а) с высоким выходом, (б) с низким выходом, и (в) которые нельзя получить совсем. Ответ аргументируйте.

2.2. Для каждого из пяти структурных изомеров гексана напишите все возможные продукты моногалогенирования одним из выбранных Вами галогенов. Какие галогены не годятся для этого, почему?

Будьте внимательны, частые ошибки: 1) один продукт повторяется дважды, 2) разные продукты учитываются, как один.

а) Объясните, почему в случае *n*-гексана (А) нельзя получить ни один из трех возможных продуктов моногалогенирования в количестве более 50%.

б) Для одного из изомерных гексанов (Б) возможно образование только двух продуктов моногалогенирования – третичного и первичного галогенпроизводного, еще для одного (В) образуются пять продуктов – один третичный, два вторичных и два первичных галогенпроизводных. Какие это изомеры? Определите доли третичного продукта монобромирования (в %) для соединений Б и В, если скорости бромирования по первичному, вторичному и третичному атомам углерода относятся как 1:80:1600.

Не забудьте учесть статистический фактор.

в) Среди оставшихся изомеров для Г образуется один третичный, один вторичный и два первичных продукта моногалогенирования, а для соединения Д один вторичный и два первичных. Определите долю вторичных продуктов монохлорирования соединений Г и Д, если скорость хлорирования по первичному, вторичному и третичному атомам углерода относятся как 1:4:5. Подсчитайте то же самое для соотношения скоростей 1:3:4, найденного для других условий реакции, и оцените, насколько сильно отличие?

г) Напишите механизм реакции сульфохлорирования соединения Д, приводящий к образованию продукта замещения вторичного атома водорода. Будет ли этот продукт основным? Ответьте на аналогичный вопрос для изомера Г.

2.3. Фракцию C₄ (смесь изомерных бутанов и бутенов) подвергли бромированию в условиях облучения. Перечислите исходные соединения C₄ в порядке падения реакционной способности в данной реакции. Для каждого компонента фракции напишите наиболее вероятные продукты монобромирования. Какие из них представляют собой рацемическую смесь энантиомеров?

2.4. Какой основной продукт образуется в случае радикального монобромирования (5*R*)-5-бром-5-метил-3-фенилоктана? Объясните высокую региоселективность этой реакции и охарактеризуйте её стереохимический результат. Изобразите полученные продукты с помощью проекций Фишера, Ньюмена и «кóзел». Будет ли полученная смесь оптически активной? Аргументируйте свой ответ. Определите абсолютную конфигурацию одного из изомеров по (R/S)-номенклатуре. Чем являются продукты реакции по отношению друг к другу (термин)?

Домашнее задание 3 (алкены)

3.1. Напишите продукты реакций **2-метилбутена-2** с реагентами 1-20. Если образуется смесь стереоизомеров, охарактеризуйте их пространственное строение, используя, на Ваш выбор, подходящие проекционные формулы (Фишера и др.).

1) H ₂ , Ni	9) NOCl	14) горячий KMnO ₄
2) Br ₂ , CCl ₄	10) Hg(OAc) ₂ , CH ₃ OH, затем NaBH ₄ -CH ₃ OH	15) O ₃ , затем Zn/AcOH
3) DBr,	11) Br ₂ , H ₂ O	16) PhCO ₃ H, затем H ₃ O ⁺
4) Cl ₂ , hv	12) Br ₂ , MeOH	17) HCO ₃ H
5) Br ₂ , 300°C	13) холодный	18) BH ₃ , затем H ₂ O ₂ и NaOH,
6) H ₂ SO ₄	щелочной раствор	19) NBS, (PhCOO) ₂ , 80 °C
7) CHCl ₃ , KOH	KMnO ₄	20) CH ₂ I ₂ , Zn/Cu
8) H ₂ O, H ⁺		

3.2. Напишите продукты взаимодействия стирола со следующими реагентами:

1) HBr	5) (PhCOO) ₂ (перекись бензоила)
2) HBr, перекиси	6) HCl
3) Для реакций 1) и 2) приведите механизм	7) CH ₂ I ₂ , Zn/Cu, затем Br ₂ (25 °C, в темноте) или Br ₂ , hv
4) Br ₂ , затем избыток KNH ₂	

3.3. Какие продукты образуются при взаимодействии CH₃OCH=CHCF₃ с: (а) HBr; (б) Br₂, MeOH; (в) Br₂ в присутствии меченого NaBr*? Ответ поясните, рассмотрев механизм.

3.4. Напишите реакцию (*E*)-2-метилгексена-3 (**A**) с *N*-бромсукцинимидом в присутствии перекиси бензоила при нагревании. Предварительно укажите атомы (группы атомов) водорода в алкене **A** в порядке уменьшения их реакционной способности в этой реакции и оцените, какие основные продукты образуются (с учетом всех резонансных структур интермедиатов). Напишите продукт реакции соединения **A** с OsO₄ (катал.)/H₂O₂ и охарактеризуйте его пространственное строение.

3.5. Используя любые необходимые реагенты, превратите 2-метилпентен-2 в 2-метилпентанол-2, 2-метилпентанол-3 и 2-метил-4-бромпентен-2. В продуктах укажите хиральные центры (если таковые есть). Будут ли полученные продукты реакций проявлять оптическую активность?

3.6. Напишите продукт полимеризации акрилонитрила ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$), а также продукт его сополимеризации со стиролом. Почему анионная и радикальная полимеризация акрилонитрила заведомо предпочтительнее катионной? Радикальная полимеризация акрилонитрила протекает при температуре 100°C (в присутствии перекиси бензоила), тогда как анионная (инициируемая реактивом Гриньяра) быстро и количественно протекает уже при -10°C . Почему?

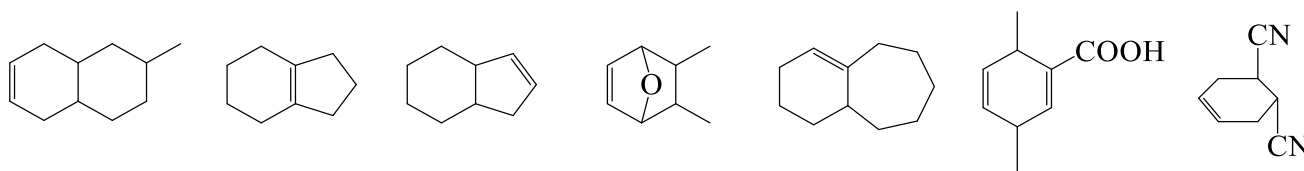
Домашнее задание 4 (диены, алкины)

4.1. Напишите структурные формулы продуктов, образующихся при взаимодействии **4-метилпентина-1** со следующими реагентами:

- | | |
|--|---|
| 1) избыток H_2 , Ni | 9) $\text{Hg}(\text{OAc})_2$, CH_3COOH |
| 2) H_2 , Pd/BaSO ₄ , Pb^{+2} | 10) H_3O^+ , Hg^{2+} |
| 3) 2 моля Br_2 | 11) KMnO_4 , H_2O , 0°C , pH 7 |
| 4) 2 моля HBr | 12) KMnO_4 , H_2O , t° |
| 5) CH_3MgI | 13) (а) NaNH_2 , (б) CH_2O |
| 6) бутадиен-1,3 | 14) <i>N</i> -бромсукцинимид / CCl_4 , 80°C |
| 7) KOH , ацетон | 15) $\text{Cu}^+/\text{NH}_4\text{Cl}$ |
| 8) (а) CH_3MgI , (б) окись этилена, затем H_3O^+ | 16) CuCl , O_2 , NH_4Cl |
| | 17) NaNH_2 (катал.), t° |

4.2. Используя любые необходимые реагенты, превратите гексин-3 в: (а) пентановую, (б) гексановую и (в) гептановую кислоты. *Рекомендация:* на заключительной стадии синтеза для всех кислот можно применить перманганат калия в качестве окислителя.

4.3. Какие из приведенных соединений могут быть получены по реакции Дильса – Альдера? Приведите структуры соответствующих диенов и диенофилов.



4.4. Исходя из ацетилена и используя необходимые реагенты, получите:

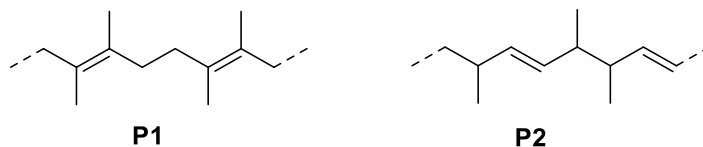
- а) (*Z*)-4-метилпентен-2
 б) (*E*)-2-метилпент-3-ен-2-ол

4.5. Напишите структурные формулы продуктов, образующихся при взаимодействии 2-метилбутадиена-1,3 со следующими реагентами (если реакция не идет – укажите):

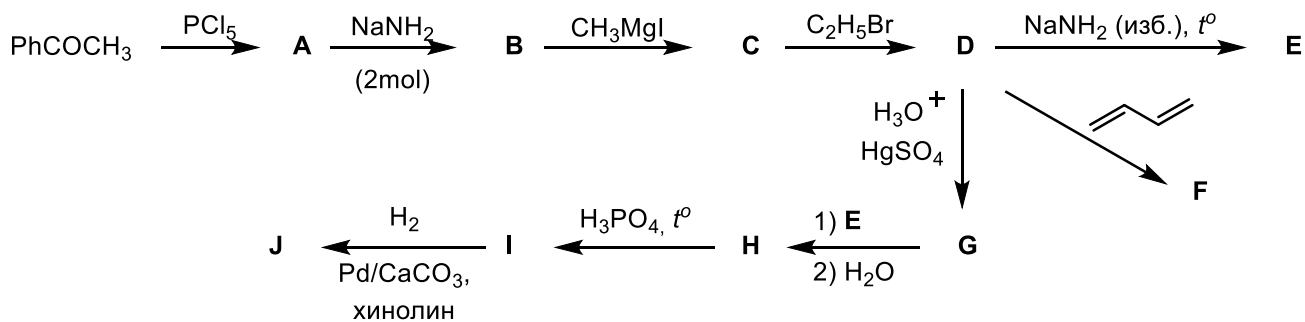
- | | |
|--|--|
| 1) HBr (1 моль), 40°C | 6) H_2 , Pt |
| 2) HBr/ROOR , 0°C , | 7) O_3 ; затем $\text{Zn} + \text{CH}_3\text{COOH}$ |
| 3) Br_2 (1 моль), MeOH , 60°C | 8) PhCO_3H (1 моль) |
| 4) Br_2 (1 моль) CCl_4 , -80°C | 9) $(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ |
| 5) Na, NH_3 (ж.) | |

4.6. При полимеризации мономеров **M1** и **M2** получены полимеры **P1** и **P2** соответственно. Определите структуру исходных мономеров. Напишите реакцию озонлиза полимеров с последующей обработкой перекисью водорода.

Какие продукты образуются в результате реакции полимера **P2** с бромом в среде органического растворителя и его последующего взаимодействия с амидом натрия (NaNH_2) при нагревании?

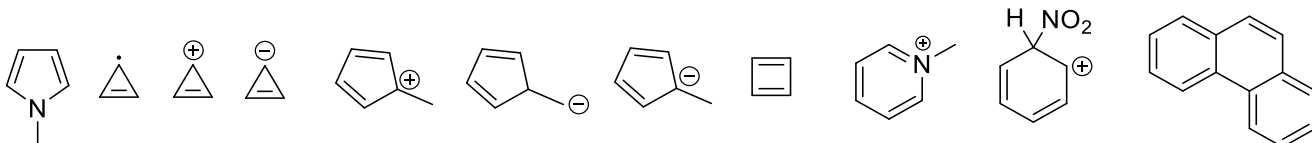


4.7. Заполните цепь превращений:

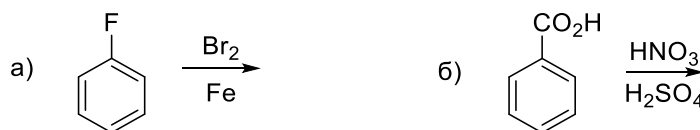


Домашнее задание 5 (ароматические соединения)

5.1. Какие из приведенных структур являются ароматическими? Ответ обоснуйте с применением критериев ароматичности и правила Хюккеля.

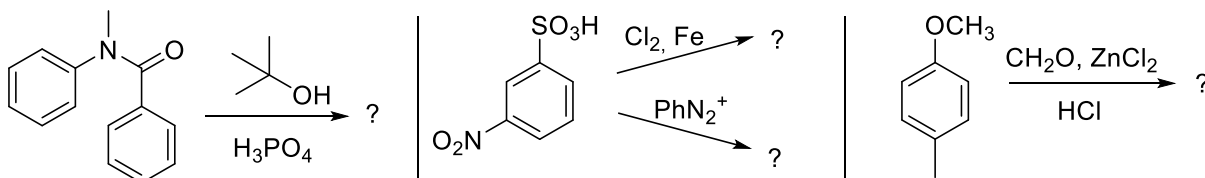


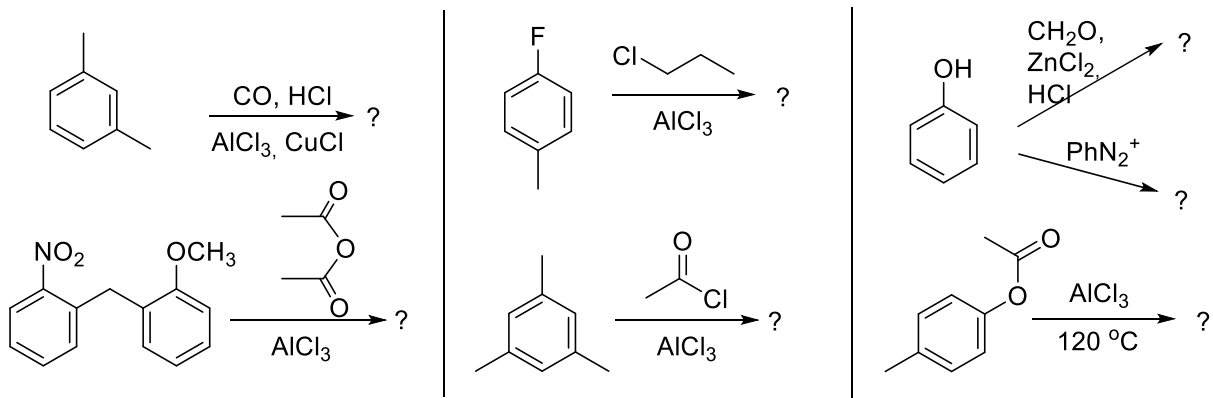
5.2. С помощью резонансных структур промежуточных сигма-комплексов предскажите основное направление (региоселективность) превращений (а) и (б) и напишите соответствующие продукты. Какую роль выполняет железо и серная кислота (поясните схемами реакций)?



5.3. Расположите приведенные соединения в порядке увеличения реакционной способности в реакциях электрофильного ароматического замещения: *m*-ксилол, анизол (метоксибензол), нитробензол, бензол, хлорбензол, *o*-дихлорбензол, 3-метоксианизол, толуол, бензойная кислота, 3-метиланизол, ацетофенон. Ответ аргументируйте. Какие из перечисленных соединений **не будут** давать продукты реакций алкилирования или ацилирования по Фриделю-Крафтсу и хлорметилирования по Блану?

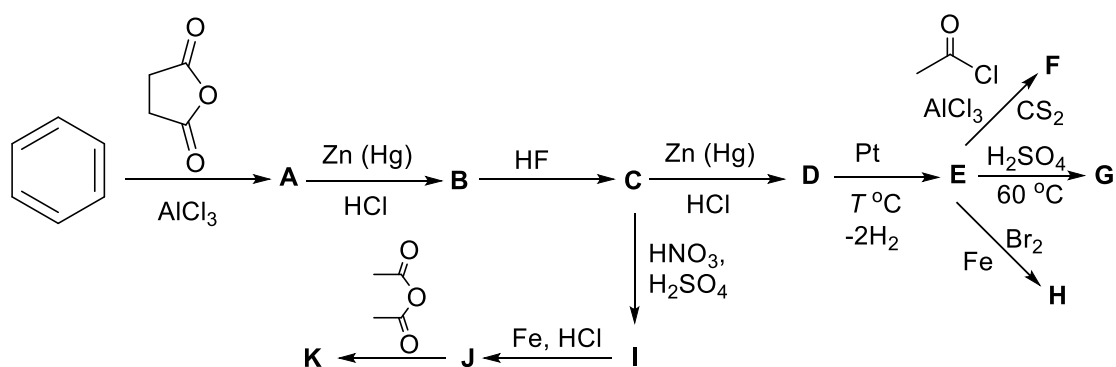
5.4. Напишите продукты реакций. Если реакция не идет, укажите это.



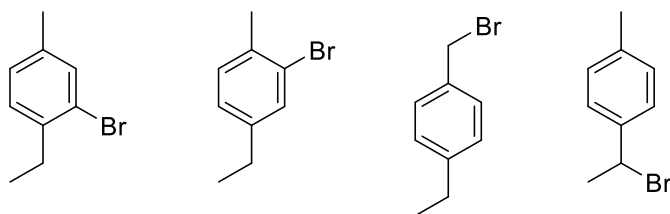


5.5. Предложите реагенты и условия превращения кумола (изопропилбензол) в 4-хлоркумол и 4-йодкумол. Как превратить эти соединения в соответствующие 4-галогенфенолы?

5.6. Расшифруйте цепь превращений.

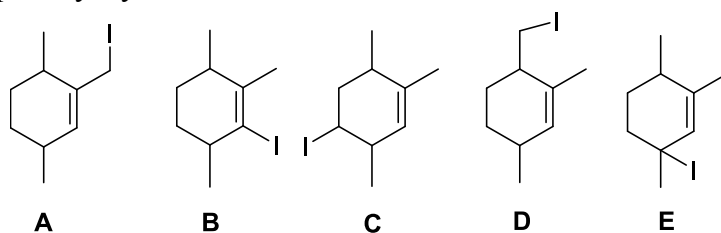


5.7. Предложите способы синтеза представленных соединений исходя из неорганических реагентов.

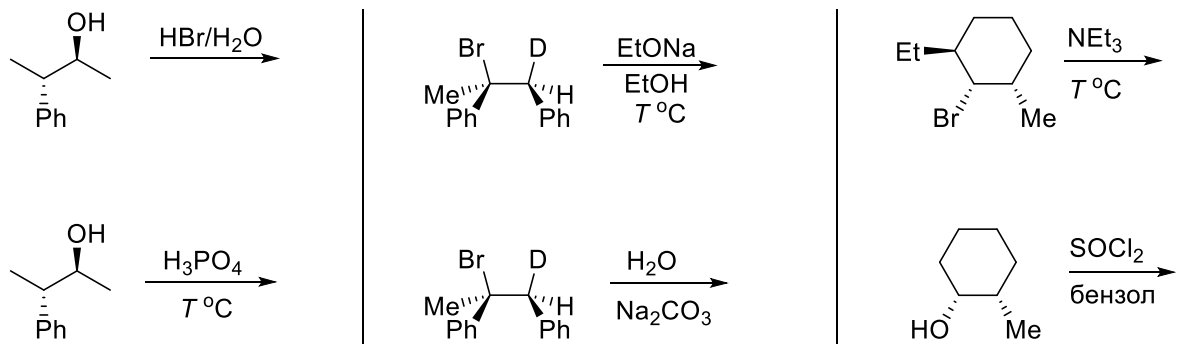


Домашнее задание 6 (реакции нуклеофильного замещения и элиминирования)

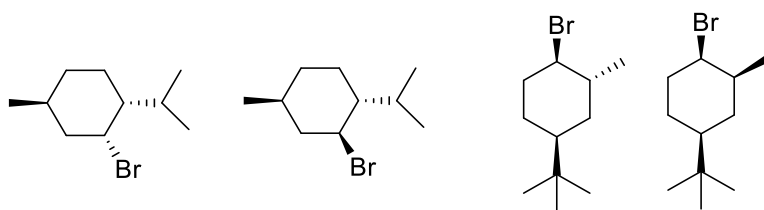
6.1. Расположите представленные соединения в порядке увеличения реакционной способности в реакциях S_N1 и S_N2 . Дайте краткие пояснения. Для соединения **Е** приведите возможные продукты реакции с ацетатом натрия в уксусной кислоте.



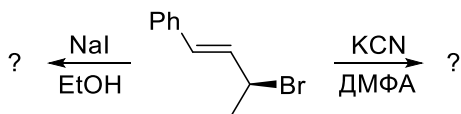
6.2. Напишите продукты реакций и укажите возможный механизм (S_N1 , S_N2 , S_Ni , E1 или E2) по которому они образуются.



6.3. Изобразите продукты реакции элиминирования для производных бромциклогексана при действии этилата натрия в этаноле при нагревании. Для каких соединений влияние стерического фактора на устойчивость конформаций будет способствовать, а для каких – препятствовать образованию конечного продукта (т.е. замедлять реакцию)? Ответ обоснуйте, рассмотрев механизм реакции с привлечением конформационных формул.

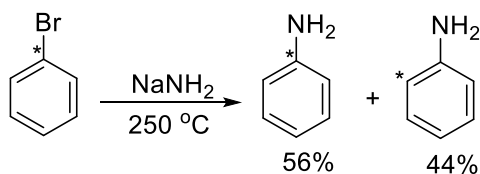


6.4. Напишите продукты реакций и укажите для них возможный механизм.

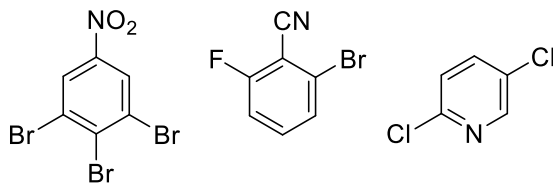


6.5. Предложите способ превращения (*R*)-бутанола-2 в указанные соединения: (а) (*R*)-2-иодбутан; (б) (*S*)-втор-бутилэтиловый эфир; (в) (*R*)-2-метоксибутан; (г) (*S*)-2-метоксибутан.

6.6. Назовите механизмы образования продуктов реакции и рассчитайте их вклад.



6.7. Какое строение будут иметь продукты реакций следующих соединений с эквимольным количеством метилата натрия. Обоснуйте ответ, рассмотрев механизм реакции.



Домашнее задание 7 (спирты, фенолы, простые эфиры)

7.1. Расположите соединения в порядке уменьшения их О–Н кислотности в рядах а-в:

а) пропанол-1, метанол, *трет*-бутанол, 3,3,3-трифторпропанол-1, изопропанол;

б) 4-этилфенол, 4-фторфенол, циклогексанол, 2,4-динитрофенол; фенол; 4-нитрофенол; 3-нитрофенол;

в) 2-метилпропанол-1; этанол, трифторметанол, бензиловый спирт, гидроксиацетон.

7.2. Напишите структурные формулы и назовите основные продукты, образующиеся при взаимодействии (если оно происходит) **пентанола-3** со следующими реагентами:

- | | |
|---------------------------------------|---|
| 1) холодная разб. (10% р-р) H_2SO_4 | 14) CrO_3 / H_2SO_4 |
| 2) H_2SO_4 , нагревание | 15) $KMnO_4, H^+, t^\circ$ |
| 3) $SOCl_2$ | 16) Al_2O_3, t° |
| 4) конц. водный р-р HI | 17) $KOH, EtOH, t^\circ$ |
| 5) $Br_2 + P$ | 18) продукт (5) + Mg/Et_2O |
| 6) хлоруксусная кислота, H^+ | 19) продукт (18) + продукт (14) |
| 7) $COCl_2$ (0.5 экв.) | 20) продукт (2) + $HCOOH / H_2O_2$ |
| 8) Na | 21) продукт (20) + $HI O_4$ |
| 9) $NaOH$ (водн.) | 22) продукт (20) + H_2SO_4 , нагревание |
| 10) H_2, Ni | 23) продукт (22) + продукт (2), нагревание |
| 11) $LiAlH_4$ | 24) продукт (2) + <i>N</i> -бромсукцинимид + RO^\bullet |
| 12) $EtMgBr$ | 25) продукт (2) + $OsO_4 / H_3O^+ / NaIO_4$ |
| 13) $MeLi$ | 26) продукт (8) + CH_3I |

7.3. Напишите структурные формулы продуктов реакций:

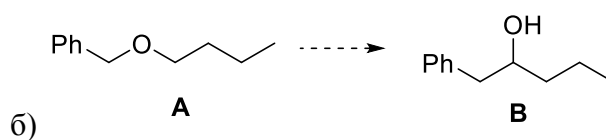
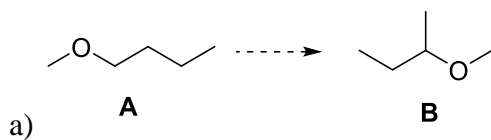
- | | |
|--|--|
| 1) изопропиловый спирт + толуол + H_3PO_4 | 8) бензиловый спирт + $MnO_2, 25^\circ C$ |
| 2) изоамиловый спирт + фенилуксусная кислота + H_2SO_4 | 9) бутан-2,3-диол + Al_2O_3, t |
| 3) метанол + Mg | 10) 2-метилбутан-2,3-диол + конц. $H_2SO_4, t^\circ C$ |
| 4) 1,3-дихлорпропан + избыток $NaOH$ (водн.) | 11) <i>n</i> -крезол + 2,4-динитрофторбензол, $NaOH$ (водн.) |
| 5) бензилхлорид + KOH (водн.) | 12) <i>o</i> -крезол + диметилсульфат, $NaOH$ (водн.) |
| 6) аллиловый спирт + $Cu, 250^\circ C$ | 13) <i>m</i> -крезол + $CH_3I, NaOH$ (водн.) |
| 7) $EtOH + EtMgBr$ | |

7.4. Напишите схемы получения приведенных ниже спиртов, исходя из соответствующих реактивов Гриньяра и альдегидов или кетонов (если возможны различные комбинации реагентов, укажите каждую из них): (а) пропанол-1; (б) 1-метилциклопентанол; (в) 2-метилциклопентанол; (г) 2-фенилпентанол-2; (д) *трет*-бутанол; (е) бензиловый спирт.

7.5. Напишите продукты, образующиеся в реакциях **4-метилфенола** со следующими реагентами (во всех ли случаях будут происходить какие-либо реакции?):

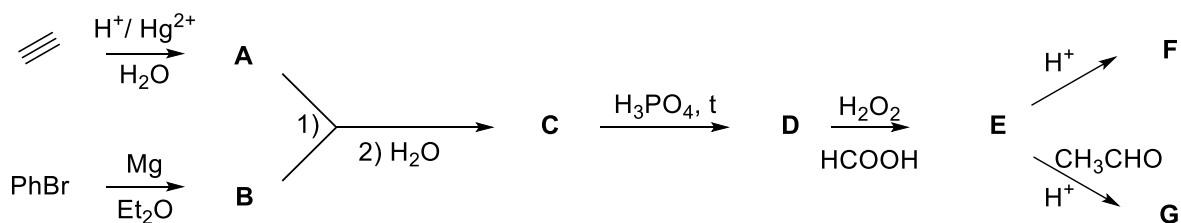
- | | |
|--------------------------------------|--|
| 1) водн. $NaOH$ | 8) уксусный ангидрид (Ac_2O) |
| 2) водн. $NaHCO_3$ | 9) продукт (8) + $AlCl_3, 160^\circ C$ |
| 3) CH_2N_2, Et_2O | 10) продукт (4), $125^\circ C$ |
| 4) 1-хлорбутен-2, $K_2CO_3 /$ ацетон | 11) продукт (4), $AcCl, 0^\circ C$ |
| 5) бромбензол, водн. $NaOH$ | 12) $H_2/Ni, 200^\circ C, 20$ атм |
| 6) Br_2 (изб.) / H_2O | 13) $CHCl_3, KOH$ |
| 7) разб. водн. HNO_3 | 14) $NaOH; CO_2, P, t^\circ C$ |

7.6. Предложите путь превращения соединения **A** в соединение **B**. Используйте только неорганические реагенты и соединения, получаемые из **A**.

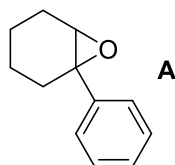


7.7. При взаимодействии (Z)-1-фенилпропена-1 с HOBr образуется соединение **A**. При взаимодействии **A** с Ca(OH)_2 в результате внутримолекулярной реакции образуется соединение **B**. Реакция **B** с метиллитием и последующая обработка реакционной смеси водой приводит к соединению **B**. Установите строение продуктов **A-B**. Охарактеризуйте стереохимический результат всех перечисленных реакций (сколько оптических изомеров образуется на каждой стадии, является ли реакционная смесь оптически активной) с привлечением представлений об их механизмах.

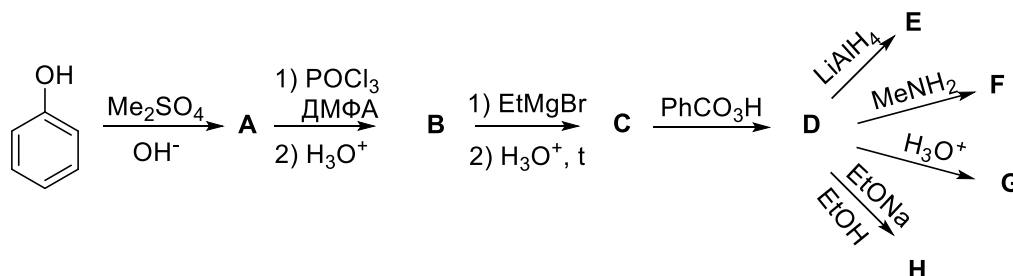
7.8. Установите структуры продуктов **A-G** в цепочке превращений.



7.9. Синтезируйте эпексид **A** исходя из бензола и любых неорганических реагентов.



7.10. Предложите два способа получения фенола и установите структуры соединений **A-H**:



Домашнее задание 8 (амины, азосоединения, соли диазония)

8.1. Расположите соединения в рядах 1-4 в порядке увеличения основности и нуклеофильных свойств атомов азота. Кратко аргументируйте свой выбор.

- 1) аммиак, метиламин, пиперидин, морфолин;
- 2) хлорид аммония, аммиак, *N*-этилацетамид, сукцинимид, нитрометан, амид натрия;
- 3) анилин, циклогексиламин, дифениламин, *n*-толуидин, 4-нитроанилин.
- 4) пиридин, аммиак, 4-метилпиридин, 4-нитропиридин, 4-фторпиридин.

8.2. Укажите строение продуктов, которые могут образоваться при взаимодействии следующих соединений с водным раствором азотистой кислоты: 1) 2-аминопропан; 2) анилин, 0°C; 3) *N,N*-диметиланилин; 4) *N*-метиланилин; 5) триэтиламин, 0°C, 6) метилэтиламин.

8.3. Укажите строение продуктов реакции диэтиламина с указанными ниже реагентами. Если реакция не происходит, укажите это:

- | | |
|----------------------------------|---|
| 1) HCl разб. | 7) CH ₃ COCl |
| 2) H ₂ O | 8) Ac ₂ O |
| 3) NaOH | 9) NaNO ₂ + H ₃ O ⁺ , 0 °C |
| 4) PhBr, 30 °C | 10) этилацетат, 60 °C |
| 5) CH ₃ I изб., 30 °C | 11) <i>n</i> -толуолсульфонилхлорид |
| 6) 2-метилоксиран | 12) 2,4-динитрохлорбензол, ДМСО, 60 °C |

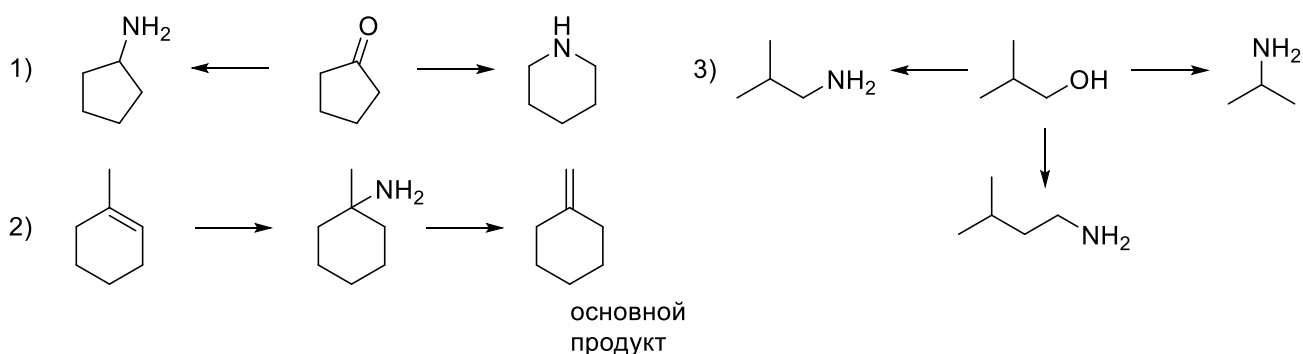
8.4. Укажите строение продуктов реакции анилина с указанными ниже реагентами. Если реакция не происходит, отметьте это:

- | | |
|--|---|
| 1) 1 экв. H ₂ SO ₄ , 20 °C | 7) CH ₃ I (изб.), K ₂ CO ₃ |
| 2) продукт (1), 180 °C | 8) PhBr, 30 °C |
| 3) HNO ₃ / H ₂ SO ₄ | 9) продукт (6) + HNO ₃ конц. |
| 4) NaOH, 50 °C | 10) продукт (9) + KOH / EtOH |
| 5) Br ₂ (изб.) / H ₂ O | 11) бензилбромид, NEt ₃ |
| 6) CH ₃ COCl | 12) продукт (7) + <i>m</i> -хлорнадбензойная кислота |

8.5. Укажите строение продуктов реакции *para*-толуилдiazонийхлорида с указанными ниже реагентами. Если реакция не происходит, отметьте это:

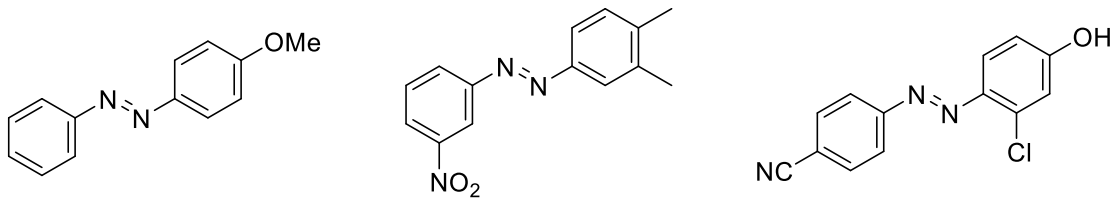
- | | |
|------------------------|---|
| 1) фенол | 10) NaBF ₄ , затем 200 °C |
| 2) нитробензол | 11) KI, 0 °C |
| 3) анилин (рН 5) | 12) NaN ₃ , 0 °C |
| 4) 2-нафтол | 13) CuCN, 0 °C |
| 5) 1-нафтол | 14) CuNO ₂ , 0 °C |
| 6) 4-аминофенол (рН 9) | 15) H ₃ O ⁺ , 70 °C |
| 7) CuCl, 0 °C | 16) SnCl ₂ , 0 °C |
| 8) CuBr, 0 °C | 17) EtOH |
| 9) Cu / HBr, 0 °C | 18) Na ₂ SO ₃ |

8.6. Используя любые необходимые реагенты, осуществите указанные превращения в наименьшее число стадий:



8.7. Напишите семь реакций получения *n*-бутиламина из различных исходных соединений.

8.8. Предложите структуры азо- и diazosоставляющих из которых были синтезированы указанные ниже азосоединения:



Домашнее задание 9 (альдегиды и кетоны)

9.1. Объясните более высокую реакционную способность пропаналя по сравнению с изомерным ему ацетоном в реакциях нуклеофильного присоединения.

9.2. Напишите продукты взаимодействия бутанала с этиленгликолем в условиях (а) кислотного и (б) основного катализа, расписав соответствующие механизмы. Что необходимо предпринять для полного смещения равновесия реакций в сторону образования продуктов?

9.3. Укажите условия и напишите уравнения реакций, при помощи которых указанные альдегиды и кетоны можно синтезировать из приведённых соединений в 1-2 стадии:

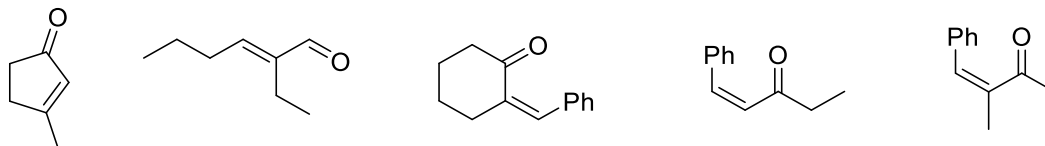
- 1) **пропаналь** из пропанола-1, гексена-3, пропина, хлорангидрида пропионовой кислоты, N,N'-диметиламида пропионовой кислоты;
- 2) **бензальдегид** из толуола, бензилового спирта, бензил хлорида, фенилбромиды, стирола, хлорангидрида бензойной кислоты;
- 3) **ацетон** из изопропилового спирта, пропина, 2,3-диметилбутена-2, уксусной кислоты (2 способа по 2 стадии)
- 4) **ацетофенон** из бензола, 1-фенилэтанола-1, фенилацетилена, бензойной кислоты.

9.4. Укажите строение продуктов реакции **пропаналя** со следующими реagentами. Если реакция не идёт, укажите это.

- | | |
|---|---|
| 1) H ₂ O | 15) Et ₂ NH, H ⁺ |
| 2) EtOH (изб.), H ⁺ | 16) NH ₂ OH, H ⁺ |
| 3) NaSH | 17) N ₂ H ₄ , H ⁺ |
| 4) этан-1,2-дитиол, BF ₃ /Et ₂ O; затем H ₂ , Ni Ренея | 18) N ₂ H ₄ ; затем KOH, T° |
| 5) этан-1,2-дитиол, BF ₃ /Et ₂ O; затем HgCl ₂ (водно-спиртовой р-р) | 19) KMnO ₄ холодный разб. |
| 6) NaHSO ₃ водн. | 20) реактив Толленса |
| 7) LiAlH ₄ ; затем H ₂ O | 21) CrO ₃ , H ₂ SO ₄ |
| 8) H ₂ , Ni, 25°C, 1 атм | 22) PCl ₅ , Et ₂ O |
| 9) H ₂ , Ni, T°, P | 23) Br ₂ , Fe |
| 10) HCN | 24) Br ₂ , AcOH |
| 11) CH ₃ Li; затем H ₂ O | 25) Br ₂ , NaOH |
| 12) EtMgBr, Et ₂ O; затем H ₃ O ⁺ | 26) H ⁺ , T° |
| 13) ацетиленид натрия, затем H ₂ O | 27) OH ⁻ , T° |
| 14) CH ₃ NH ₂ , H ⁺ | 28) D ₂ O, D ⁺ |
| | 29) NaNO ₂ , HCl |

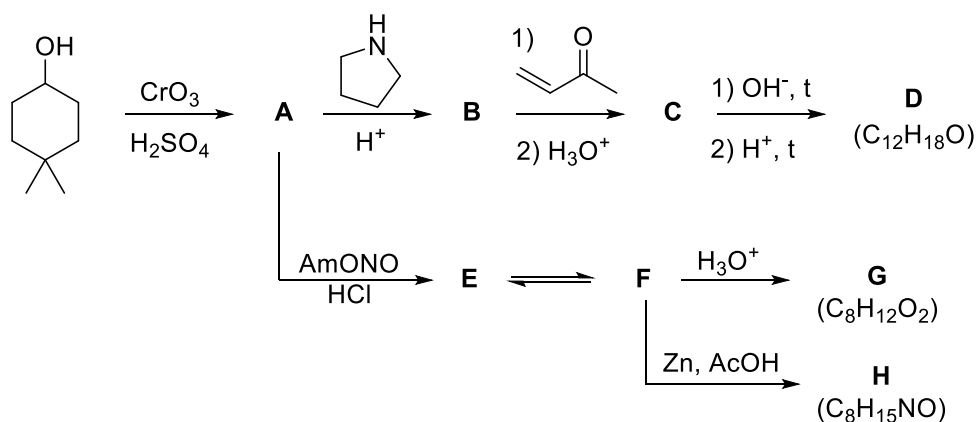
9.5. Решите задачу **9.4.** для ацетофенона.

9.6. Приведённые соединения могут быть получены реакцией альдольно-кетоновой конденсации. Предложите структуры исходных реагентов и условия реакций. Для одного из приведённых соединений приведите продукты реакции с (а) NaBH_4 и (б) Li/NH_3 (ж).



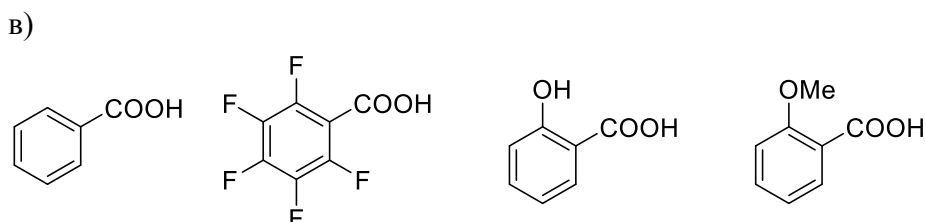
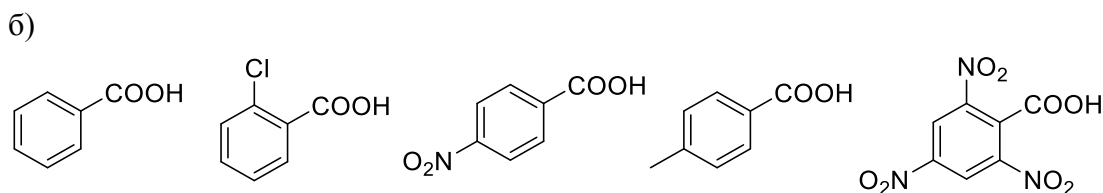
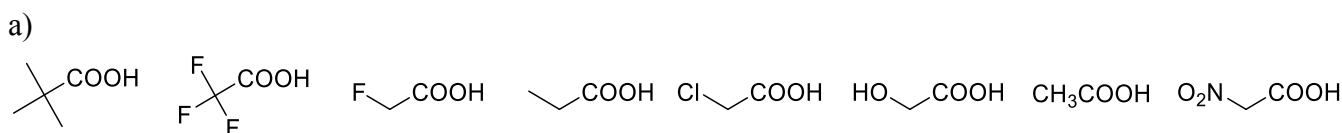
9.7. Соединение **A** состава $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ при окислении даёт соединение **B** состава $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$, которое реагирует с фенилгидразином, но не даёт реакцию «серебряного зеркала». При дегидратации соединения **A** в присутствии H_2SO_4 образуется углеводород, озонлиз которого приводит к получению бензальдегида и формальдегида. Определите структурные формулы соединений **A** и **B**, и напишите уравнения перечисленных реакций.

9.8. Укажите строение продуктов **A-H** в следующих превращениях:



Домашнее задание 10 (карбоновые кислоты и их производные)

10.1. Расположите кислоты в ряд по убыванию их кислотных свойств.



г) муравьиная, малоновая, орто-фталевая, терефталевая, щавелевая, янтарная, пропионовая.

10.2. Укажите реагенты и условия превращений:

- а) 3-этилпентан-1-ола в 3-этилпентановую кислоту,
 б) циклогекс-2-ен-1-карбальдегида в циклогекс-2-ен-1-карбоновую кислоту,

- в) ацетофенона в бензойную кислоту,
- г) 2-метилгекс-2-ена в масляную кислоту,
- д) 1-метил-4-нитробензола в 4-нитробензойную кислоту,
- е) пропина в бут-2-иновую кислоту,
- ж) изобутиронитрила в изобутановую кислоту,
- з) 3-бром-3-этилпентана в 2,2-диэтилбутановую кислоту,
- и) метилацетата, ацетилхлорида, ацетамида и уксусного ангидрида в уксусную кислоту.

10.3. Напишите механизм гидролиза бутилацетата в H_2^{18}O в условиях катализа а) H^+ б) OH^- . Какой продукт гидролиза будет содержать изотопную метку?

10.4. Укажите, с какими из перечисленных ниже веществ будет реагировать **3-метилбутановая (изовалериановая) кислота**, напишите уравнения реакций:

- | | |
|---|--|
| 1) NaHCO_3 | 10) PCl_5 |
| 2) KOH водн. | 11) PCl_3 ; затем EtOH |
| 3) NH_3 водн. | 12) SOCl_2 |
| 4) NH_3 водн., затем $^\circ t$ | 13) SOCl_2 ; затем NHEt_2 |
| 5) LiAlH_4 , ТГФ | 14) $\text{Cl}_2, h\nu$ |
| 6) NaBH_4 , спирт | 15) Br_2, P |
| 7) B_2H_6 , ТГФ; затем H_3O^+ | 16) MeOH, H^+ |
| 8) $\text{H}_2 / \text{Ni}, 20^\circ\text{C}, 1 \text{ атм.}$ | 17) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ водн.; затем $^\circ t > 160^\circ\text{C}$ |
| 9) $\text{CrO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$ | 18) NaOH водн.; затем электролиз |

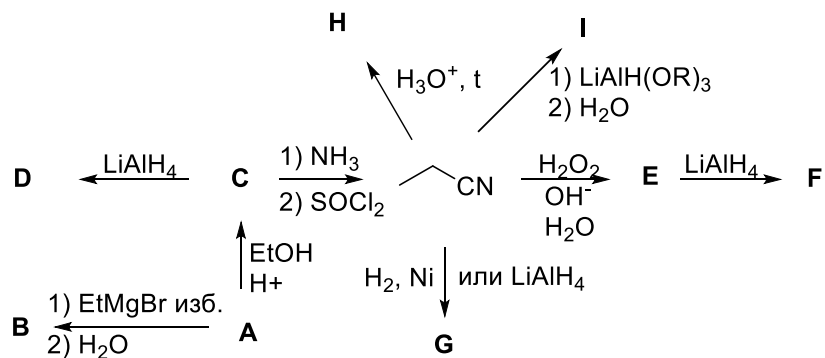
10.5. Предложите 2-3 реагента для получения **пропионилхлорида** (хлорангидрид) из пропионовой кислоты, для **которого** напишите реакции со следующими реагентами, если они происходят:

- | | |
|---|--|
| 1) H_2O | 9) N_2H_4 |
| 2) Na_2CO_3 водный раствор | 10) бензол |
| 3) MeOH | 11) толуол, AlCl_3 |
| 4) 2-метилфенол | 12) LiAlH_4 |
| 5) $\text{EtNH}_2, \text{NEt}_3$ | 13) $\text{LiAlH}(\text{OR})_3$; затем H_2O |
| 6) CH_3COONa | 14) $\text{H}_2, \text{Pd} / \text{BaSO}_4$, хиолин |
| 7) пиридин | 15) EtMgBr ; затем H_2O |
| 8) MeNH_2 ; затем H_2O | 16) Me_2CuLi ; затем H_2O |

10.6. Как можно получить **этилацетат** исходя из 1) уксусной кислоты и 2) производного уксусной кислоты (другой сложный эфир, галогенангидрид, амид)? Приведите уравнения соответствующих реакций. Напишите уравнения реакций **этилацетата**, если они происходят, со следующими реагентами:

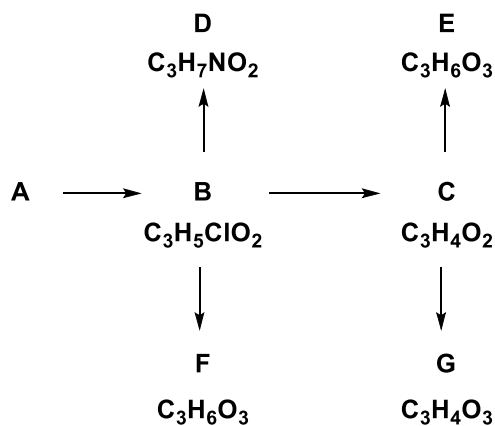
- | | |
|---|---|
| 1) $\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}, t$ | 6) MeNH_2 |
| 2) $\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}, t$ | 7) LiAlH_4 ; затем H_2O |
| 3) циклогексанол, H^+, t | 8) NaBH_4 |
| 4) $\text{PhCH}_2\text{OH}, \text{PhCH}_2\text{ONa}, t$ | 9) EtMgBr (2 экв); затем H_2O |
| 5) NH_3 | 10) Et_2CuLi ; затем H_2O |

10.7. Установите строение продуктов **A-I**.



10.8. Предложите строение продуктов, которые образуются при нагревании 1) аланина, 2) β -аминомасляной, 3) γ -аминовалериановой, 4) 5-аминогексановой, 5) 2-гидроксипропановой, 6) 3-гидроксимасляной, 7) 4-гидроксипентановой и 8) 5-гидроксигексановой кислот. Синтезируйте одну из аминокислот, используя реакцию Габриэля, а другую – реакцией Штреккера.

10.9. Установите структуры карбоновой кислоты **A** и ее производных **B-G**, указав реагенты и условия реакций. Как можно превратить соединение **D** в **F**?



Домашнее задание 11 (углеводы)

11.1. Для D-глюкозы напишите продукты реакции со следующими реагентами:

- | | |
|---|--|
| 1) $\text{Ag}[(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$; | 7) NaBH_4 ; |
| 2) Ac_2O (изб.); | 8) HIO_4 (изб.); |
| 3) Ac_2O (изб.) в присутствии ZnCl_2 ; | 9) CH_3OH , H^+ ; |
| 4) HCN ; | 10) $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, OH^- , затем кислотный гидролиз; |
| 5) $\text{Br}_2/\text{CaCO}_3/\text{H}_2\text{O}$; затем $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$; | 11) PhNHNH_2 (изб.), затем гидролиз. |
| 6) HNO_3 ; | |

11.2. Напишите схему превращения D-рибозы в смесь двух гексоз. Назовите продукты реакции.

11.3. Предложите два способа укорачивания углеродной цепи L-маннозы на один атом углерода (со стороны альдегидной группы). Назовите продукт.

11.4. Изобразите молекулы D-глюкозы и D-фруктозы в пиранозной и фуранозной форме соответственно, используя проекции Хеуорса.

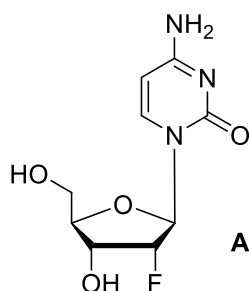
а) Укажите в приведенных формулах все хиральные центры и аномерные атомы.

б) Для молекулы α -D-глюкопиранозы дополнительно напишите конформационную формулу (кресло).

в) Какие дисахариды можно получить из этих моноз путем 1,4-, 1,6- и 1,2-перекрестного сочленения? Приведите примеры (по 1 структуре на Ваш выбор). Сколько всего таких изомеров, учитывая существование α - и β -форм, может быть теоретически?

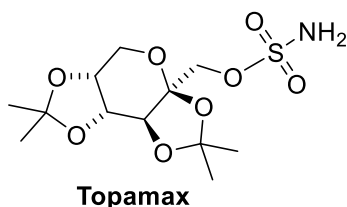
11.5. Напишите формулу α -D-галактопиранозил-(1,6)- α -D-глюкопиранозил-(1,2)- β -D-фруктофуранозида (рафиноза) в виде проекции Хеурса. Является ли этот трисахарид восстанавливающим и возможна ли для него мутаротация? Ответ кратко обоснуйте.

11.6. Нуклеозид А (2'-дезоксидезокси-2'-фторцитидин) является мощным ингибитором РНК полимеразы вируса гепатита С. Используя проекцию Фишера и дав краткие пояснения, определите конфигурацию (по R,S-номенклатуре) аномерного атома в этом соединении. Напишите продукты гидролиза нуклеозида, изобразив полученное производное рибозы в развернутой, фуранозной и пиранозной формах.



11.7. Напишите продукт кислотнo-катализируемой реакции D-глюкозы с избытком ацетона, учитывая, что превращение протекает через α -глюкофуранозную форму углевода.

11.8. Торатах – антиэпилептическое средство. Напишите продукты его кислотного гидролиза и ответьте на вопрос, из какого углевода он получен.



11.9. Приведите условия и напишите продукты реакций исчерпывающего (а) нитрования, (б) ацилирования и (в) гидролиза целлюлозы.

Домашнее задание 12 (гетероциклические соединения)

12.1. Сравните пиррол и имидазол по кислотнo-основным свойствам. Какой из этих гетероциклов является более сильной кислотой, основанием? Ответ кратко обоснуйте. Для пиррола напишите реакцию (а) полимеризации в кислоте, а для имидазола – продукт реакции с йодистым метилом.

12.2. Напишите продукты реакций:

1) пиррол + CH_3MgI

7) тиофен + H_2/Pt

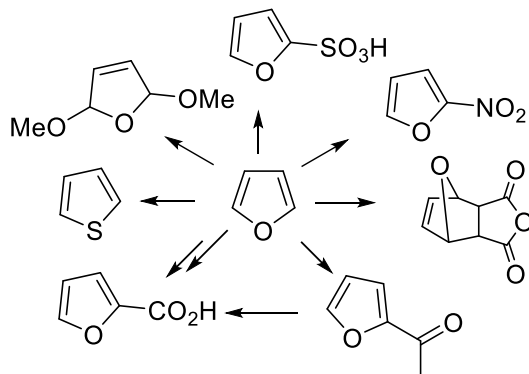
2) продукт (1) + PhCOCl

8) тиофен + 2Br_2

- 3) продукт (1) + EtBr, при $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$
 4) пиррол + Ac_2O
 5) пиррол + $\text{HNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$
 6) пиррол + CH_2O , OH^-

- 9) тиофен + $\text{HNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$
 10) тиофен + $\text{PhCOCl}/\text{SnCl}_2$
 11) тиофен + HgCl_2
 12) тиофен + BuLi, затем + CO_2 , затем + H_3O^+

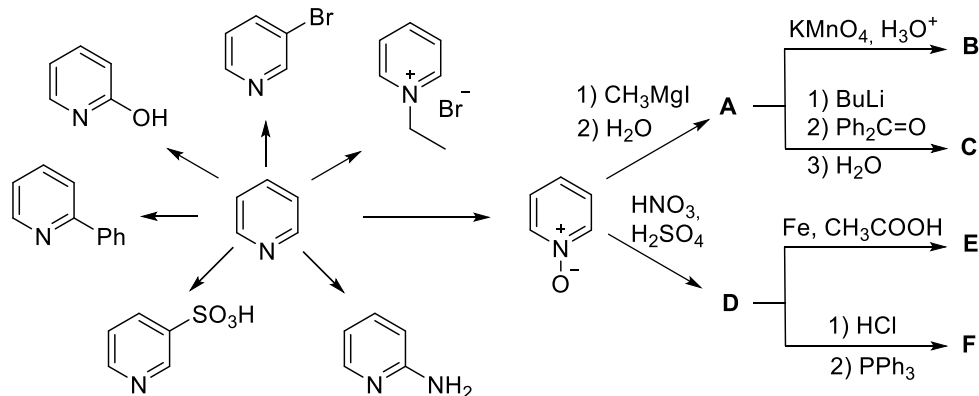
12.3. Предложите реакции, при помощи которых можно осуществить данные превращения фурана:



12.4. Получите хинолин и 4-метилизохинолин исходя из анилина и 2-фенилэтиламина соответственно. Напишите реакции этих соединений со следующими реагентами:

- 1) KOH , t°
 2) KMnO_4 , H^+ , t°
 3) PhCO_3H
 4) EtBr
 5) H_2/Pt , t°
 6) H_2SO_4 , t° ; затем реакция с KOH , t°
 7) NaNH_2 , t° (представьте продукты реакций в виде пар таутомеров)
 8) продукт (7) + $\text{NaNO}_2/\text{H}_3\text{O}^+/0\text{ }^{\circ}\text{C}$, затем + CuCl/HCl .

12.5. Напишите над стрелками необходимые реагенты и условия реакций, определите строение продуктов **A-F**:



12.6. Напишите структурные формулы продуктов **A-L** в цепи превращений:

