

3. Алканы, циклоалканы

3.1. Молекула состава $C_{10}H_{16}$ не содержит кратных связей и при взаимодействии с бромом на свету образует два монобромпроизводных. Структура этой молекулы, которую вам надлежит изобразить, похожа на фрагмент кристаллической решетки алмаза.

3.2. Зависит ли скорость протекания реакции алканов с галогенами в газовой фазе (и как) от: а) температуры; б) освещенности; в) присутствия кислорода; г) дня недели; д) фазы луны; е) материала стенок реактора; ж) формы реактора?

3.3. Приведите механизм свободнорадикального бромирования углеводородов. Укажите лимитирующую стадию процесса. Объясните, почему соотношение скоростей реакций, протекающих по первичным, вторичным и третичным атомам углерода зависит от температуры.

3.4. Какие из изомерных монобромпроизводных пентанов целесообразно получать реакцией бромирования на свету? Ответ поясните.

3.5. При некоторой температуре скорости хлорирования первичного и вторичного углерода в алканах соотносятся как 1 : 3,8. Рассчитайте соотношение моноклорпроизводных продуктов при хлорировании бутана.

3.6. Какие из следующих соединений можно региоселективно подвергнуть действию брома на свету: пентан, изопентан, неогексан (2,2-диметилбутан)? Ответ кратко поясните.

3.7. Напишите структурные формулы всех продуктов моноклорирования изопентана и рассчитайте выход каждого из них (в %), исходя из того, что при 300 °С соотношение скоростей хлорирования первичного, вторичного и третичного атома углерода составляет 1 : 3,3 : 4,4.

3.8.* При хлорировании пропана образуются 1-хлорпропан и 2-хлорпропан в соотношении 1 : 1. Определите процентное содержание 1-хлорбутана в продуктах моноклорирования бутана в тех же условиях.

3.9. С каким из галогенов реагирует изобутан на свету с образованием преимущественно одного моногалогидпроизводного: а) F_2 ; б) Cl_2 ; в) Br_2 ; г) I_2 ? Ответ поясните. Объясните, с чем связана различная региоселективность реакции свободнорадикального галогиро-

дирования. Считая, что скорости хлорирования первичного и третичного атомов углерода в алканах соотносятся как 1 : 6, рассчитайте соотношение продуктов монохлорирования изобутана.

3.10. Определите соотношение продуктов монохлорирования 2-метилбутана, если скорости разрыва связей C–H при третичном, вторичном и первичном атомах углерода относятся как 5 : 3 : 1 соответственно.

3.11. Определите соотношение продуктов монохлорирования *n*-гептана, если скорости разрыва индивидуальных связей C–H при вторичном и первичном атомах углерода относятся как 3,5 : 1 соответственно.

3.12. Определите соотношение продуктов монохлорирования 1,3-диметилциклопентана, если скорости разрыва индивидуальных связей C–H при третичном, вторичном и первичном атомах углерода относятся как 5 : 3,5 : 1. Какие соединения могут быть получены из основного продукта реакции при действии на него: а) натрия; б) спиртового раствора щелочи?

3.13.* При свободнорадикальном сульфохлорировании соединения брутто-формулы C_9H_{20} образуются только два моносulfохлорпроизводных. Изобразите структурные формулы этих продуктов и количественно оцените их соотношение. Приведите механизм свободнорадикального сульфохлорирования углеводородов. Укажите лимитирующую стадию процесса.

3.14. Полагая, что скорости хлорирования первичного и вторичного углерода в алканах соотносятся как 1 : 4, рассчитайте соотношение продуктов моносulfохлорирования бутана.

3.15. Сколько структурных и геометрических изомеров будут содержать продукты свободнорадикального монобромирования триметилбромэтилена при 300 °C? Напишите уравнение реакции.

3.16. Обоснуйте расчетом и приведите структуру преобладающего продукта монозамещения, образующегося при фотохимическом хлорировании 1,4-диметилциклогексана в присутствии избытка SO_2 . Приведите схему механизма реакции.

3.17. Обоснуйте расчетом и приведите структуру преобладающего продукта монозамещения, образующегося при окислении кислотом 1,2-диметилциклопентана в присутствии $HNBr$ при 160 °C. Приведите схему механизма реакции.

3.18. При свободнорадикальном хлорировании соединения брутто-формулы $C_{13}H_{28}$, имеющего третичных атомов углерода в четыре раза больше, чем четвертичных, образуются только два моноклорпроизводных. Изобразите структурные формулы этих продуктов и количественно оцените их соотношение.

3.19. Какая из двух реакций происходит при действии хлора при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ на 2-метилпропен: а) присоединение по двойной связи; б) замещение водорода? Выбор обоснуйте.

3.20. Напишите структурные формулы всех возможных монобромпроизводных изомерных пентанов. Какие из этих соединений легче всего получить реакцией бромирования на свету? Дайте объяснение, рассмотрев механизм реакции.

3.21. *N*-Бромсукцинимид является реагентом радикального бромирования. Какой основной продукт получится в реакции монобромирования 3-метилциклогекса-1,4-диена с *N*-бромсукцинимидом, почему? Напишите механизм этой реакции.

Ответьте на те же вопросы для случая реакции *N*-бромсукцинимида с 2,4-диметилпентеном-2.

3.22. Какие мононитропроизводные изомерных пентанов получают при нитровании в условиях реакции Коновалова? Напишите их формулы. На примере одного из них (любого) напишите механизм реакции.

3.23. Гентриаконтан – алкан, обнаруженный в пчелином воске. Он содержит 31 атом углерода, среди которых нет ни третичных, ни четвертичных атомов. Сколько атомов водорода в этом соединении? Сколько различных продуктов моносulfoxлорирования может образоваться из этого соединения? Выберите любой из этих продуктов и приведите механизм его образования в реакции сульfoxлорирования.

3.24. Напишите механизм реакции фотохимического сульfoxлорирования углеводорода нормального строения состава $C_{16}H_{34}$ и превращения продукта реакции в поверхностно-активное вещество – синтетическое моющее средство.

3.25. При нитровании по Коновалову углеводорода состава C_6H_{14} было получено преимущественно одно вторичное нитросоединение состава $C_6H_{13}NO_2$. Напишите механизм образования этого мононитропроизводного.

3.26. Напишите уравнения реакций бутана (если они идут) со следующими реагентами: а) H_2SO_4 , 20 °С; б) Br_2 при освещении; в) Na , нагревание; г) I_2 при освещении; д) Br_2 в темноте; е) KOH , нагревание.

3.27. Изобразите механизм реакции монобромирования изобутилбензола бромом при повышенной температуре.

3.28. Опишите стереохимические особенности основного продукта радикального монобромирования 4R-4-бром-2,2,3,4-тетраметилгексана. Укажите асимметрические центры в молекуле продукта и их абсолютную конфигурацию по *R,S*-номенклатуре. Сколько оптических изомеров образуется в этой реакции? Изобразите строение продуктов реакции в виде проекций Фишера и Ньюмена. Будет ли полученная смесь оптически активной, почему?

Решите эту задачу для реакции радикального монобромирования 3S-3-метил-2-фенил-3-хлорпентана.

3.29. Какой из изомерных октанов можно получить с хорошим выходом по реакции Вюрца: 2,2-диметилгексан; 3,3-диметилгексан; 2,4-диметилгексан; 2,5-диметилгексан? Напишите уравнение реакции.

3.30. Приведите конформации типа «кресло» геометрических изомеров и оцените их относительную устойчивость для следующих соединений: а) 1-метил-3-изопропилциклогексан; б) 1-метил-2-циклопропилциклогексан; в) 1-метил-2-третбутилциклогексан; г) 1-метил-3-третбутилциклогексан; д) 1-этил-3-(2-метилпропил)циклогексан; е) 1-вторбутил-3-изобутилциклогексан.

3.31. Изобразите структуру не имеющего кратных связей углеводорода C_4H_4 . Напишите реакцию его гомолитического монобромирования.

Выполните это задание для углеводородов C_6H_6 и C_8H_8 .

3.32. Каков качественный и количественный состав продуктов монозамещения, образующихся при взаимодействии бицикло[3.3.0]октана с хлором и сернистым ангидридом при нагревании? Предложите механизм реакции и на его основе объясните результат.

Решите эту задачу для: а) бицикло[4.4.0]декана; б) 1,2,4,5-тетраметилциклогексана (без учета стереоизомеров).

3.33. Из каких соединений типа $\text{CH}_3\text{—CHX—CH}_3$ можно получить пропан? Приведите схемы синтеза (число стадий не ограничено).

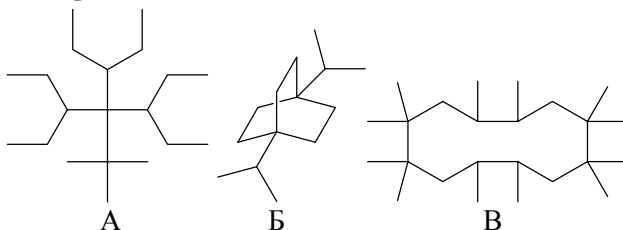
3.34. Предложите способы получения *n*-гексана, в которых происходит: а) удвоение числа атомов углерода; б) уменьшение числа атомов углерода на один; в) сохраняется то же число атомов углерода.

3.35. Какая комбинация карбоновых кислот предпочтительна для синтеза *n*-пентадекана по Кольбе? Охарактеризуйте и назовите все продукты реакции и дайте объяснение вашего ответа на поставленный вопрос.

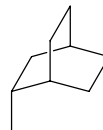
3.36. Какая комбинация алкилгалогенидов является предпочтительной для синтеза *n*-ундекана с использованием реакции Вюрца? Охарактеризуйте и назовите все продукты реакции и дайте объяснение вашего ответа на поставленный вопрос. Считая, что побочных процессов в реакции не происходит, а выход каждого продукта статистический, определите выход *n*-ундекана в этой реакции.

3.37. Предложите максимально возможное число вариантов получения *n*-бутана из других углеводородов и их функциональных производных.

3.38. Считая, что константа скорости свободнорадикального хлорирования по первичным атомам углерода равна единице, вычислите константы скорости этой реакции по вторичным и третичным атомам углерода в приведенных ниже алканах. Соотношение соответствующих этим процессам продуктов монохлорирования составляет для **A** – 30,1, 53,3 и 16,6 %, для **B** – 22,25, 59,25 и 18,5 %, для углеводорода **B** – 40,9, 36,4 и 22,7 %.



3.39. Приведите структуру соединения, получаемого по реакции Вюрца из преобладающего (обоснуйте расчетом!) продукта фотохимического монохлорирования приведенного углеводорода. Приведите механизм реакции его хлорирования



3.40. При некотором значении *n* существует всего шесть изомерных углеводородов состава C_nH_n . Два из этих изомеров (**A** и **B**) не

обесцвечивают бромную воду, но реагируют с хлором на свету. При этом соединение **А** образует единственное монохлорпроизводное. Соединения **В–Е** присоединяют одну молекулу бромоводорода, причем три из них дают одно и то же соединение, тогда как **В** – образует продукт изомерного строения. Соединения **Г–Е** реагируют с бромом с образованием дибромпроизводных, причем дибромпроизводное из **Е** отличается последовательностью связей в молекуле от дибромпроизводных, полученных из **Г** и **Д** (**Г'** и **Д'** соответственно), в которых последовательность связей в молекуле одинакова. Несмотря на последнее обстоятельство, физические свойства дибромпроизводных **Г'** и **Д'** различаются. Установите строение всех упомянутых соединений, приведите уравнения реакций и объясните причину различия в свойствах соединений **Г'** и **Д'**.

3.41. При замене всех атомов водорода в молекуле углеводорода **А** на дейтерий процентное содержание углерода в молекуле уменьшается в 1,077 раза. При замене одного из атомов водорода в молекуле **А** на атом хлора (вещество **Б**) процентное содержание углерода уменьшается в 1,44 раза. Определите строение **А** и укажите условия, в которых его можно превратить в полностью дейтерированный аналог и вещество **Б**.

Решения некоторых задач

3.8. Пусть парциальные скорости хлорирования по первичному атому и вторичному атому углерода соотносятся как $1 : x$, тогда соотношение продуктов монохлорирования – 1-хлорпропана и 2-хлорпропана должно составить $6 \times 1 : 2 \times x = 1$, а $x = 3$. В таком случае, соотношение продуктов монохлорирования бутана составляет первичный : вторичный = $6 \times 1 : 6 \times 3 = 1 : 3$, т. е. образуется 25 % 1-хлорпропана.

3.13. По сути, надо предложить молекулу насыщенного углеводорода, в которой присутствует только два типа атомов водорода. Примером такого соединения является 2,2,4,4-тетраметилпентан, в молекуле которого присутствует два протона у вторичного атома углерода и 18 – у первичных атомов углерода. Другим примером углеводорода, удовлетворяющего условиям задачи, является 3,3-диэтилпентан. Поскольку лимитирующей стадией процесса является взаимодействие алкана с атомом хлора, то соотношение продуктов моносульфохлорирования будет таким же, как и в случае радикаль-

ного хлорирования. Полагая относительные скорости реакции по первичным и вторичным атомам углерода равным 1:3, соотношение продуктов будет $1 \times 18 : 3 \times 2 = 3:1$ в пользу первичного изомера.