

## 4. Алкены

4.1. С какими из следующих реагентов будет взаимодействовать циклогексен? Напишите структурные формулы продуктов, если они образуются. Укажите пространственное строение образующихся продуктов реакций.

1) $H_2$ , Ni;	10) $H_2O$ , $H^+$ ;	16) горячий водный раствор $KMnO_4$ ;
2) $Br_2$ , $CCl_4$ ;	11) $Hg(OAc)_2$ ;	17) $O_2$ / Ag, $300\text{ }^\circ C$ ;
3) $DBr$ ;	$CH_3OH$ , затем	18) $HCO_3H/H_2O$ ;
4) $CH_3MgBr$ ;	$NaBH_4-CH_3OH$ ;	19) $O_3$ , затем Zn/ $H_2O$
5) $Cl_2$ (1 моль), $h\nu$ ;	12) $Br_2$ , $H_2O$ ;	
6) $Cl_2$ (2 моля), $h\nu$ ;	13) $I_2$ ;	
7) $Cl_2$ (3 моля), $h\nu$ ;	14) $NOCl$ ;	20) <i>N</i> -бромсукцинимид;
8) $H_2SO_4$ ;	15) холодный щелочн. р-р $KMnO_4$ ;	21) $Br_2/CCl_4$ , затем избыток $I_2$ ;
9) $CHCl_3$ / $KOH$ ;		22) $CH_2I_2$ , Zn/Cu.

4.2. Укажите строение продуктов реакций стирола (винилбензола) со следующими реагентами:

а) $Br_2/H_2O$ ;	г) $HBr$ ;
б) $Br_2/CH_3OH$ ;	д) $HBr$ , перекиси;
в) $Br_2/CCl_4$ , затем избыток $KNH_2$ , нагревание;	е) $(PhCOO)_2$ (перекись бензоила), нагревание.

4.3. Укажите атомы (группы атомов) водорода в молекуле *транс*-6-метилгептена-2 в порядке уменьшения их реакционной способности по отношению к атомам хлора. Напишите реакцию этого соединения с  $OsO_4$  и последующим гидролизом. Охарактеризуйте пространственное строение продукта(ов).

4.4. Как с использованием любых необходимых реагентов превратить 2-метилгексен-1 в 2-метилгексанол-1, 2-метилгексанол-2 и 2-метилгексанол-3.

4.5. Какие продукты образуются в результате присоединения  $HBr$  к  $CF_3CH=CHOCH_3$ ? Какие продукты образуются при взаимодействии этого же соединения с бромной водой, с  $Br_2$  в присутствии меченого  $NaBr^*$ ? Ответ поясните.

4.6. Предложите способы превращения *транс*-гексена-2 в *цис*-гексен-2; в гексен-1.

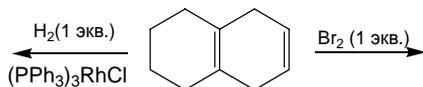
4.7. Какой из вариантов полимеризации акрилонитрила ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$ ) – анионный, свободнорадикальный или катионный – является предпочтительным, почему?

4.8.\* Охарактеризуйте с точки зрения оптической изомерии структуру продукта присоединения брома к *транс*-бутену-2. Изобразите строение продуктов реакции в виде проекций Фишера и Ньюмена. Будет ли полученная реакционная смесь оптически активной, почему?

4.9. Какую конфигурацию должен иметь предшественник для получения *эритро*-2,3-дигидрокси-2-(4-нитрофенил)бутана? Приведите проекции Фишера и механизм реакции.

Ответьте на те же вопросы для случая синтеза *трео*-1,2-дибром-1-фенилпропана.

4.10. Предскажите направление и стереохимический результат реакций:

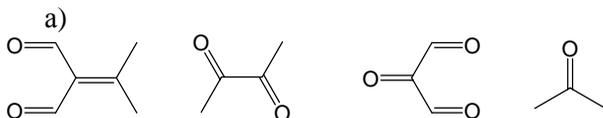


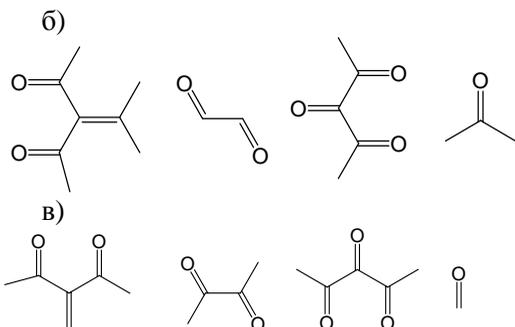
4.11. Несимметричные простые эфиры можно получать, присоединяя спирты к алкенам в присутствии кислот. Например, из этанола и 2-метилпропена образуется 2-этокси-2-метилпропан. Предложите механизм этой реакции.

4.12.\* При обработке пентен-4-ола-1 бромом в четыреххлористом углероде образуется 2-бромметилтетрагидрофуран. Предложите возможный механизм реакции.

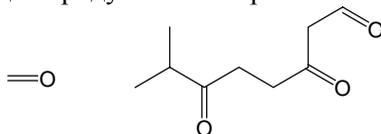
4.13. При взаимодействии гептадиена-1,6 с бромной водой образуется 2,5-бис-бромметилтетрагидрофуран. Предложите возможный механизм реакции.

4.14. Изобразите структуру углеводорода формулы  $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ , из продуктов озонлиза которого могут быть выделены приведенные ниже соединения:



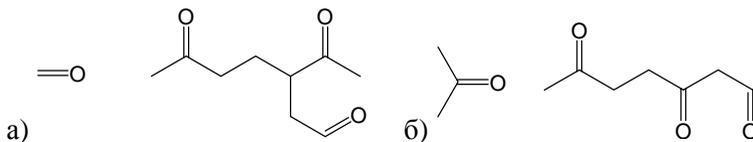


4.15.\* При озонлизе некоторого монотерпена, не содержащего трех- и пятичленных циклов, и последующей обработке (укажите какой) образуется два продукта в молярном соотношении 1 : 1.



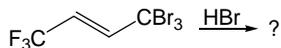
Установите структуру этого монотерпена и пространственное строение основного продукта, получающегося в реакции этого монотерпена с: а) 1 молем  $\text{IN}_3$ ; б) 1 молем  $\text{ICl}$ ; в)  $\text{HBR}_2$ .

Решите ту же задачу для двух других монотерпенов, из которых при озонолизе и последующей обработке образуются в молярном соотношении 1 : 1 следующие продукты:



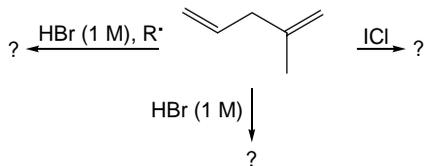
4.16. Определите соотношение продуктов монохлорирования 1,3,5-триметилциклогексана, считая, что скорости разрыва индивидуальных связей С–Н при третичном, вторичном и первичном атомах углерода относятся как 5 : 3 : 1. Какое соединение будет получено в качестве основного при последовательной обработке продуктов монохлорирования: а) спиртовой щелочью, затем б) озоном с последующей восстановительной обработкой?

4.17. Напишите основной продукт в следующей реакции, ответ обоснуйте.

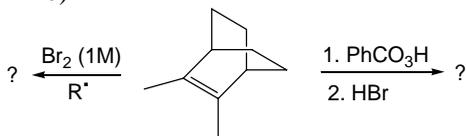


4.18. Укажите строение продуктов реакций:

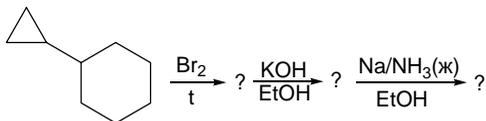
а)



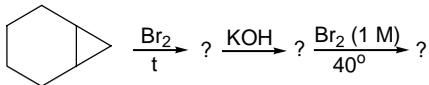
б)



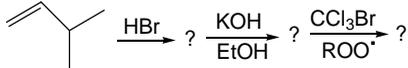
в)



г)

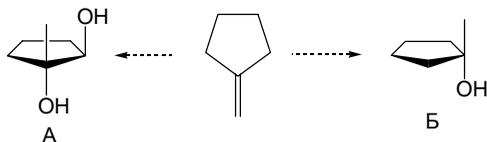


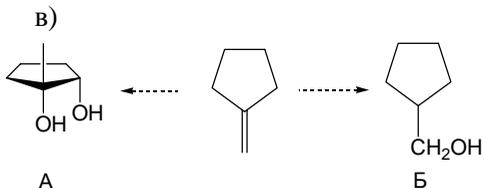
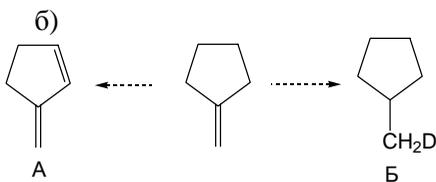
д)



4.19.\* Предложите пути синтеза соединений **A** и **Б** из метиленициклопентана, укажите строение побочных продуктов, которые могут образовываться в процессе выбранного вами пути синтеза.

а)\*

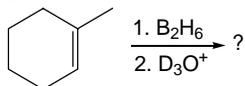




4.20. Охарактеризуйте пространственное строение продукта взаимодействия циклогексена с: а) бромом в  $\text{CCl}_4$ ; б) перекисью водорода в муравьиной кислоте; в) хлором в воде; г) перманганатом калия в щелочной среде.

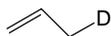
4.21. Охарактеризуйте пространственное строение конечного продукта катализируемой кислотой гидратации 1,2-диметилциклогексена.

4.22. Охарактеризуйте пространственное строение конечного продукта следующих превращений:

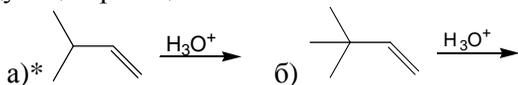


4.23. Имеются три пробирки без этикеток, содержащие растворы: а) циклопропана; б) бутена-1 и в) циклогексана в инертном растворителе. Предложите качественные реакции для определения, опишите последовательность опытов и наблюдаемые явления. Напишите уравнения реакций.

4.24. Предложите метод синтеза из неорганических реагентов.



4.25.\* Укажите все продукты, которые могут образоваться в результате следующих реакций:



4.26. Напишите уравнения реакции окисления *транс*-гексена-3 щелочным раствором  $\text{KMnO}_4$  и изобразите строение продуктов в виде проекций Фишера и Ньюмена. Укажите асимметрические цен-

тры и их абсолютную конфигурацию по *R,S*-номенклатуре для каждого из продуктов. Будет ли реакционная смесь проявлять оптическую активность, почему?

Ответьте на те же вопросы для реакции окисления того же соединения – *транс*-гексена-3 надмуравьиной кислотой  $\text{HCO}_3\text{H}$ .

Сравните строение продуктов этих реакций окисления между собой и укажите их отношение друг к другу с точки зрения оптической изомерии (диастереомеры, энантиомеры и т. д.).

4.27. При электрофильном бромировании смеси *цис*- и *транс*-гексенов-3 образуются изомерные соединения. Напишите уравнения реакции и изобразите строение продуктов в виде проекций Фишера и Ньюмена. Сравните строение продуктов реакции между собой и укажите, какими оптическими изомерами они приходятся друг другу (диастереомерами, энантиомерами и т. п.). Укажите асимметрические центры и их абсолютную конфигурацию по *R,S*-номенклатуре. Сколько оптических изомеров образуется в этой реакции? Будет ли реакционная смесь проявлять оптическую активность, почему?

4.28. Укажите строение спирта, образующегося при взаимодействии винилциклобутана с водой в кислой среде. Изобразите механизм реакции и дайте объяснение причин, по которым в этом случае происходит скелетная перегруппировка.

Ответьте на те же вопросы для 1-метил-1-винилциклогексана.

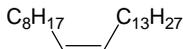
4.29. В результате исчерпывающего озонлиза углеводорода  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  и последующей обработки (укажите какой) выделили уксусную  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  и щавелевую  $\text{HO}_2\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$  кислоты. Определите структуру углеводорода и напишите уравнения упомянутых реакции. Другой изомер углеводорода  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  в тех же условиях образует муравьиную  $\text{HCO}_2\text{H}$  и янтарную  $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  кислоты; определите его строение.

4.30. Укажите строение продуктов реакции присоединения бромистого водорода (в отсутствие и в присутствии перекисей) к 3,3,3-трифторпропену-1. Дайте объяснения.

4.31. Охарактеризуйте с точки зрения оптической изомерии структуру продукта присоединения брома к *цис*-бутену-2. Изобразите строение продуктов реакции в виде проекций Фишера и Ньюмена. Будет ли полученная реакционная смесь оптически активной?

Выполните ту же задачу для *транс*-бутена-2.

4.32. Мускалур – половой аттрактант самки домашней мухи. Опишите стереохимический результат реакции этого соединения с 3 %-м раствором  $\text{KMnO}_4$  и объясните его, рассмотрев механизм реакции. Укажите оптическую активность продукта(ов). Обозначьте конфигурацию асимметрических центров согласно *R,S*-номенклатуре.



4.33.\* Рассмотрите стереохимический результат реакции отщепления одной молекулы бромоводорода от *мезо*-1,2-дибром-1,2-дифенилэтана. При решении задачи используйте общепринятые приемы написания стереоизомеров (типа «козлы», проекции Ньюмена и формулы Фишера). Рассмотрите моно- и бимолекулярные механизмы реакции.

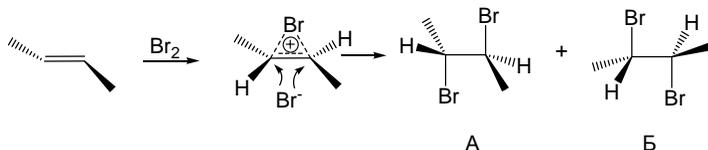
Выполните то же задание для оптически активного 1,2-дибром-1,2-дифенилэтана.

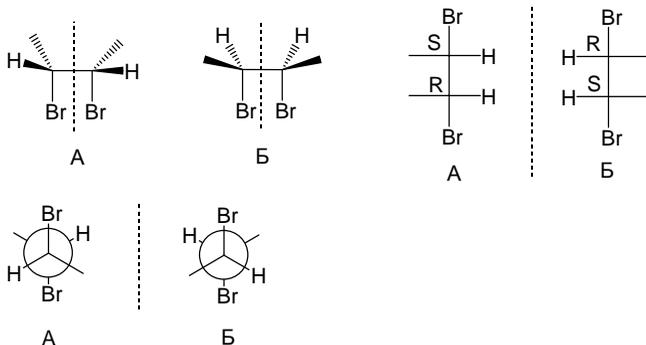
4.34. Охарактеризуйте стереохимический результат реакции окисления *цис*-стильбена  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$  надмуравьиной кислотой, изобразите продукты в виде проекций Фишера, назовите их по *R,S*-номенклатуре. Будет ли смесь продуктов оптически активной? Является ли каждый из продуктов оптически активным, почему?

Выполните то же задание для *транс*-стильбена.

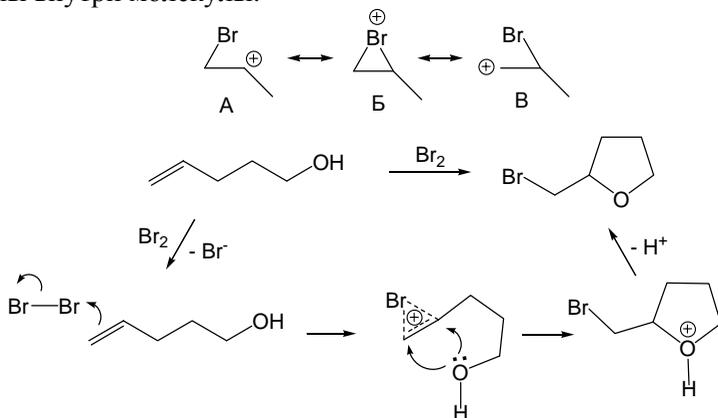
## Решения некоторых задач

4.8. Бром присоединяется по двойной связи по типу *транс*-присоединения через стадию образования бромониевого иона. Присоединение аниона брома к бромониевому иону происходит с тыльной стороны с равной вероятностью к любому из атомов углерода бромониевого цикла, в результате чего образуются продукты **A** и **Б**. Для продуктов приведены проекции типа «козлы», Ньюмена и Фишера. Видно, что молекулы продуктов имеют плоскость симметрии и они на самом деле идентичны друг другу, т. е. в данном случае образуется *мезо*-форма. Следовательно, реакционная смесь будет оптически неактивной.





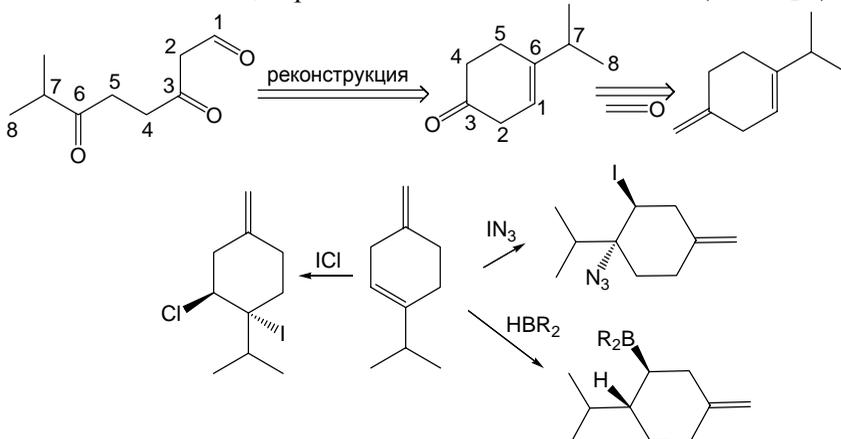
4.12. Бромониевый катион, образующийся на первой стадии реакции может быть представлен набором резонансных структур **A-B**, причем структура **A** является более значимой, чем **B**, поскольку положительный заряд в ней находится на вторичном атоме углерода, что и определяет направление последующей атаки одним из нуклеофилов – анионом брома или атомом кислорода гидроксильной группы внутри молекулы.



Концентрация нуклеофилов в реакционной среде одинакова, анион брома является более сильным нуклеофилом, но в случае атаки гидроксильным атомом кислорода реакция происходит внутримолекулярно, т. е. имеет формальный первый порядок, вследствие чего она и способна успешно конкурировать с присоединением бромид-аниона.

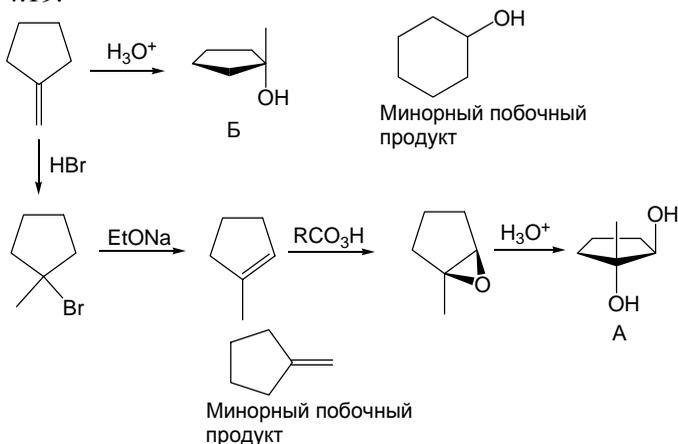
4.15. Поскольку указано, что в молекуле монотерпена не содержится трех- и пятичленных циклов, то единственный вариант решения – это наличие этиленовой связи между атомами углерода 3 и 8. Учитыв-

вая, что продуктами обработки первоначально образующегося озонида являются альдегиды, обработка была восстановительной ( $Zn + H_2O$ ).



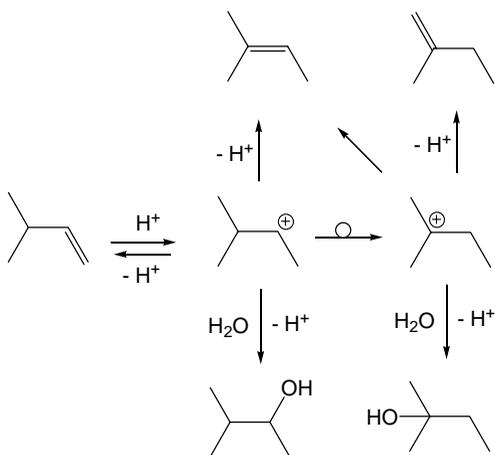
Реакционная способность алкена увеличивается с ростом количества алкильных заместителей у двойной связи, чем и определяется направление указанных реакций. Следует отметить, что в случае реакции с  $IN_3$  и  $ICl$  происходит *транс*-присоединение, причем атом иода в молекуле  $IN_3$  выступает в качестве электрофила, а в молекуле  $ICl$  – нуклеофила. Присоединение  $HBR_2$  является синхронным процессом, что приводит к *цис*-присоединению; направление присоединения определяется поляризацией связи  $B-H$ , при которой частичный отрицательный заряд находится на атоме водорода.

#### 4.19.

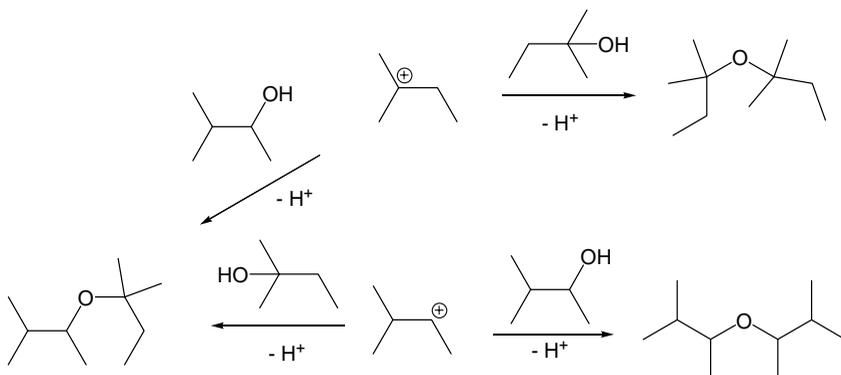


Поскольку присоединение воды к метиленициклопентану в кислой среде происходит через стадию образования наиболее устойчивого третичного катиона, соединение Б является практически единственным продуктом реакции. Минорными побочными продуктами могут быть циклогексанол, образующийся в результате перегруппировки и полимеры – результат катионной полимеризации. По той же причине присоединение бромоводорода к метиленициклопентану происходит с образованием практически единственного продукта (правило Марковникова); на стадии реакции элиминирования в качестве побочного продукта может образоваться исходный метиленициклопентан.

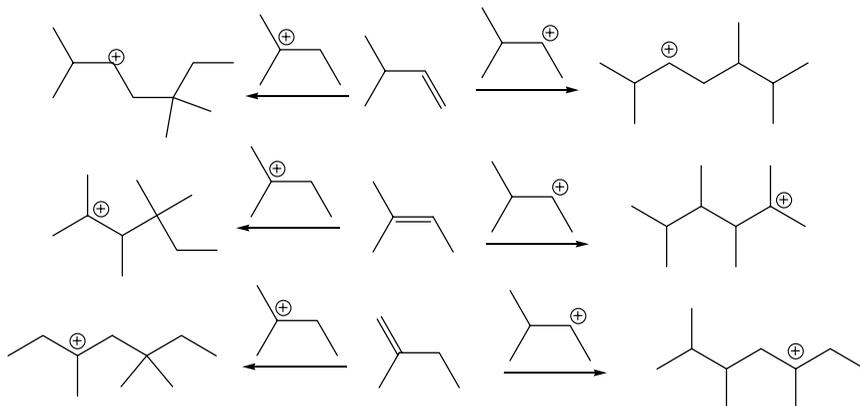
4.25. Первичными продуктами реакции являются изомерные спирты – результат присоединения воды ко вторичному катиону, образующемуся при протонировании исходного алкена или третичному катиону, образующемуся в результате гидридного сдвига, происходящему в первоначально образующемся катионе. Кроме того, поскольку реакция присоединения воды обратима, могут образовываться и изомерные алкены.



Возможно также взаимодействие образующихся катионов со спиртами, приводящее к образованию симметричных и несимметричных простых эфиров.

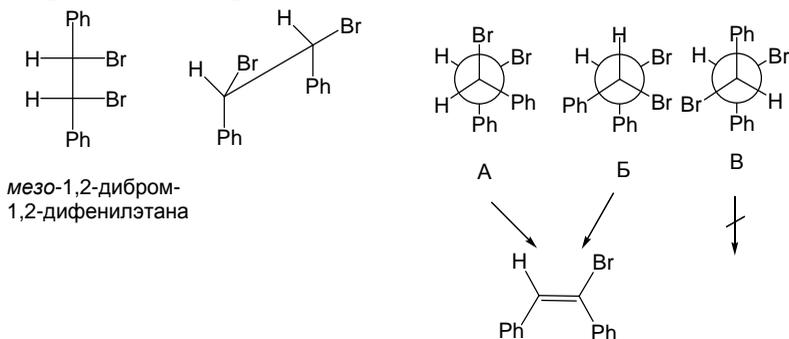


При взаимодействии исходного или изомеризованных алкенов с катионами могут образовываться новые катионы, с которыми могут происходить превращения, указанные выше – образование изомерных алкенов и спиртов с удвоенным количеством атомов углерода, различных простых эфиров. Вновь образующиеся алкены могут вновь реагировать с каким-то из катионов, приводя к олигомерным катионам, алкенам, спиртам, и так вплоть до образования различных полимерных материалов.



Таким образом, количество возможных продуктов в этой реакции бесконечно велико, их соотношение зависит от кислотности среды – чем она выше, тем больше образуется алкенов, простых эфиров и полимерных материалов. Аналогичным образом влияет температура. Чем водная кислота более разбавлена, тем большую долю составляют спирты.

4.33. На схеме изображен *мезо*-1,2-дибром-1,2-дифенилэтан в виде проекций Фишера и Ньюмена, а также в виде «козлов».



*мезо*-1,2-дибром-1,2-дифенилэтана

Для протекания реакции элиминирования необходимо антиперипланарное расположение уходящих групп: связи C–H и C–Br должны лежать в одной плоскости и быть направленными в противоположные стороны. Поэтому, реакция элиминирования может происходить только для конформаций **А** и **Б**, но не **В**, хотя она и является энергетически более выгодной (меньше сильных несвязывающих Ван-дер-Ваальсовских взаимодействий). Продуктом реакции для обоих конформеров **А** и **Б** является один и тот же алкен, в котором фенильные группы расположены в *цис*-положении.