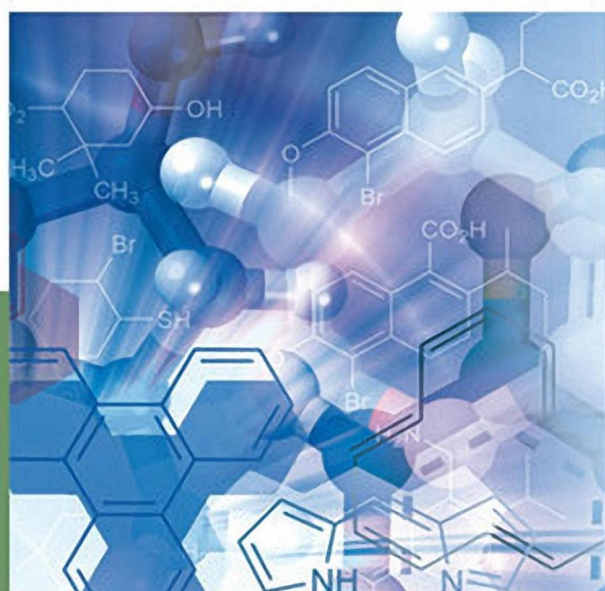


ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Сборник задач и упражнений



Я. В. Зонов
Е. В. Пантелеева
В. А. Резников



ЛАНЬ

E.LANBOOK.COM

**Я. В. ЗОНОВ, Е. В. ПАНТЕЛЕЕВА,
В. А. РЕЗНИКОВ**

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

СБОРНИК ЗАДАЧ И УПРАЖНЕНИЙ

Учебное пособие

Издание второе, стереотипное



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •
• МОСКВА • КРАСНОДАР •
• 2020 •

УДК 547
ББК 24.2я73

З 84 **Зонов Я. В.** Органическая химия. Сборник задач и упражнений : учебное пособие для вузов / Я. В. Зонов, Е. В. Пантелеева, В. А. Резников. — 2-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2020. — 312 с. : ил. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-6420-3

Структура задачника базируется на программе курса «Органическая химия», читаемого студентам химического и биологического отделений факультета естественных наук НГУ. В состав пособия включены задачи, предлагаемые студентам ФЕН в течение ряда лет на контрольных работах, коллоквиумах, экзамене и в качестве домашних заданий. Решения задач не приведены, но содержится раздел, который призван помочь в поисках решений.

Сборник предназначен в первую очередь для студентов классических университетов, обучающихся по направлениям подготовки и специальностям, входящим в УГСН «Химия», «Науки о Земле», «Биологические науки». Пособие также будет полезно для студентов технологических и медицинских вузов, в частности обучающихся по специальности «Фармация» и направлениям подготовки «Химическая технология», «Биотехнология».

УДК 547
ББК 24.2я73

Обложка
Е. А. ВЛАСОВА

© Издательство «Лань», 2020
© Коллектив авторов, 2020
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	4
Список используемых обозначений и сокращений.....	5
1. Общие сведения о строении органических молекул.....	6
2. Стереизомерия органических соединений.....	16
3. Алканы и циклоалканы.....	24
4. Алкены.....	33
5. Диены.....	41
6. Алкины.....	52
7. Ароматические соединения.....	65
8. Реакции нуклеофильного замещения и элиминирования.....	83
9. Металлоорганические соединения, спирты и фенолы.....	97
10. Амины, азосоединения, соли диазония.....	126
11. Альдегиды и кетоны.....	145
12. α,β -ненасыщенные карбонильные соединения.....	153
13. Карбоновые кислоты и их производные.....	167
14. Нитросоединения.....	188
15. Соединения со смешанными функциями.....	197
16. Углеводы.....	212
17. Гетероциклические соединения.....	223
18. Задачи повышенной сложности.....	245
19. Примеры задач, предлагаемых студентам-химикам на экзамене по органической химии	267
20. Рекомендации по решению типовых задач (вместо самих решений).....	272

Предисловие

Предлагаемый вашему вниманию сборник содержит задачи по всем основным разделам базового курса «Органическая химия», предназначенного для студентов, обучающихся по направлению 04.03.01 «Химия» и по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». Настоящий задачник построен аналогично ранее опубликованному (Сборник задач и упражнений по органической химии. Учебное пособие. Новосибирск, НГУ, 2007) – задачи сгруппированы по темам – основным классам органических соединений. В то же время он не является очередным переизданием указанного задачника – все задачи, приведенные в нем, не пересекаются с задачами из предыдущей книги – в него включены задачи, составленные сотрудниками кафедры органической химии ФЕН за последние 10 лет. Это означает, что в нем мало сравнительно простых задач, решение которых требует только знаний основных свойств изучаемых классов соединений, и не стоит полагать, что этот задачник является самодостаточным – лучше в подготовке курса использовать обе книги.

Авторы сборника ни в коем случае не приписывают себе исключительное право на собранные в сборнике задачи, поскольку подавляющее большинство этих задач явились результатом коллективной работы сотрудников кафедры органической химии ФЕН (<https://fen.nsu.ru/fen.phtml?topic=org#19>). Особую благодарность выражаю рецензентам за их кропотливую работу с рукописью.

Надеюсь, что предлагаемый сборник окажется полезным при изучении курса «Органическая химия», а также преподавателям этого курса, студентам старших курсов и аспирантам.

проф. В. А. Резников

Список используемых обозначений и сокращений

Ac – ацетил (CH_3CO)

Alk – алкил

Am – амил (пентил, C_5H_{11})

Bu – бутил (C_4H_9)

t-Bu – *трет*-бутил

cat. – катализатор

DMF – N,N-диметилформамид

DMSO – диметилсульфоксид

Et – этил (C_2H_5)

LDA – диизопропиламид лития

Me – метил (CH_3)

NBS – N-бромсукцинимид

Ni (Ni_{Re}) – никель Ренея (скелетный катализатор гидрирования)

Pr – пропил (C_3H_7)

i-Pr – изопропил (пропил-2)

Ph – фенил (C_6H_5)

Pu – пиридин

Sia – «сиамил» (вторичный изоамил)

Ts – тозил (*пара*-толуолсульфонил)

ДМСО – диметилсульфоксид

ДМФА – N,N-диметилформамид

ж., жидк. – жидкий

изб. – избыток

кат. – катализатор

к., конц. – концентрированный

ПФК – полифосфорная кислота

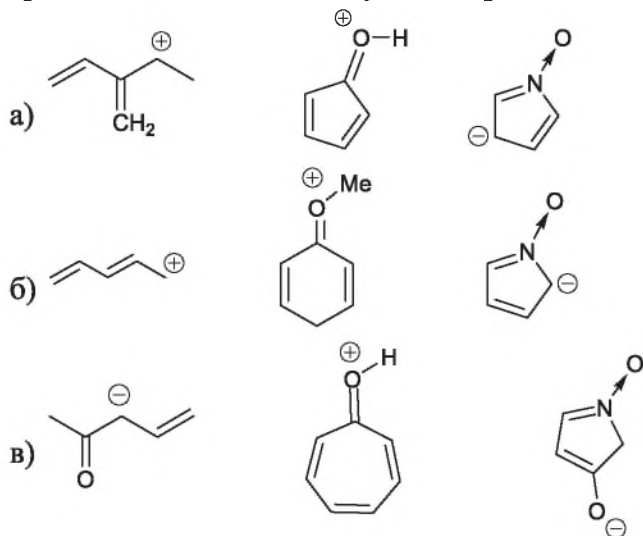
разб. – разбавленный

ТГФ – тетрагидрофуран

экв. – эквивалент

1. Общие сведения о строении органических молекул

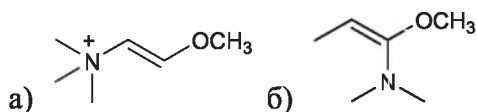
1.1. Используя теорию резонанса, покажите распределение электронной плотности в следующих органических ионах.



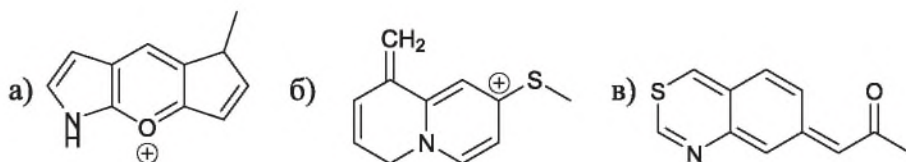
1.2. С помощью резонансных структур покажите распределение электронной плотности в молекуле:

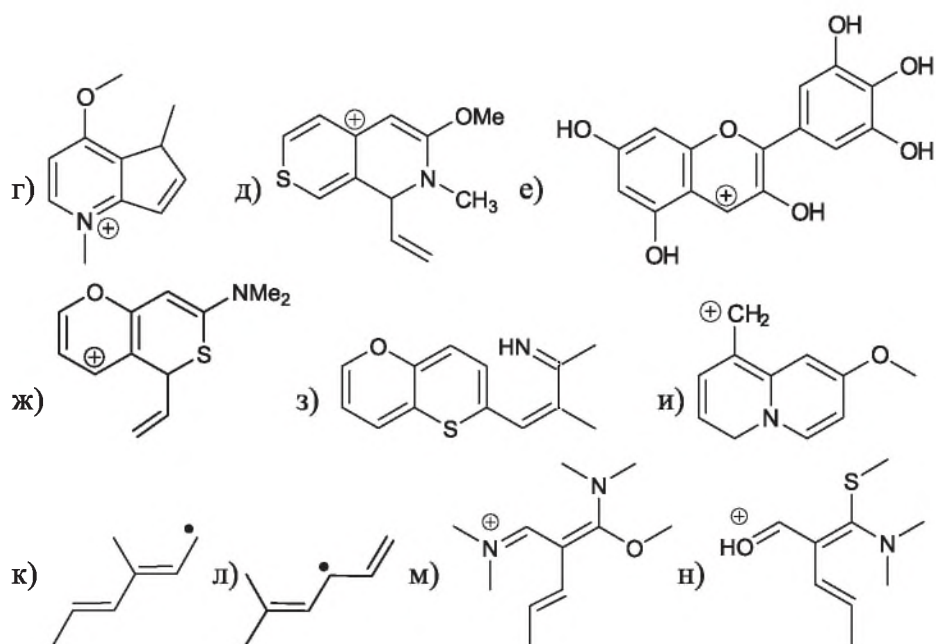
а) 1-амино-2-цианэтилена; б) 1-метокси-2-нитроэтилена.

1.3. Приведите значимые резонансные структуры указанного соединения. Для любой из них изобразите структуру Льюиса. Предскажите термодинамически наиболее выгодное направление протонирования этой молекулы, свой выбор объясните.

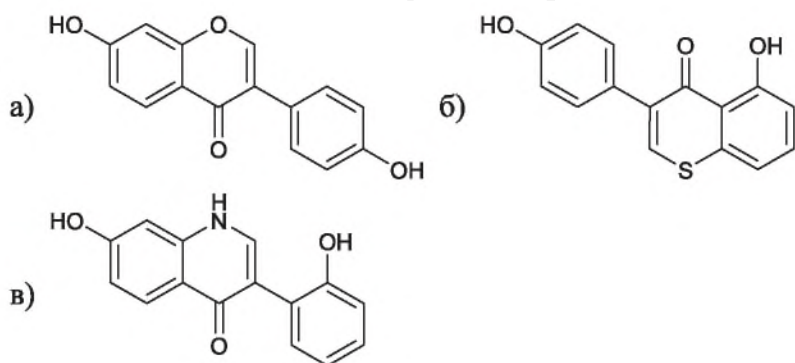


1.4. Приведите значимые резонансные структуры для следующих нейтральных соединений, катионов и радикалов, укажите наиболее значимые из них.

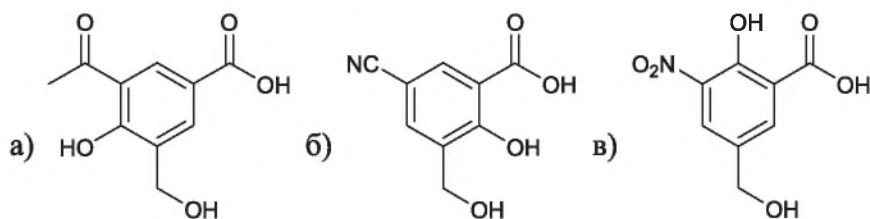




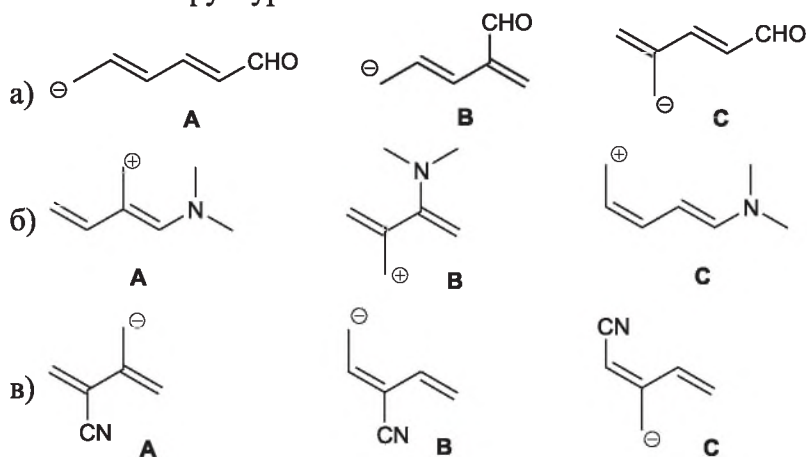
1.5. Используя предельные (резонансные) структуры, предскажите, какая из гидроксильных групп приведенной ниже структуры должна проявлять более сильные кислотные свойства. Изобразите структуру Льюиса соответствующего аниона, укажите в нем типы связей и неподеленные электронные пары.



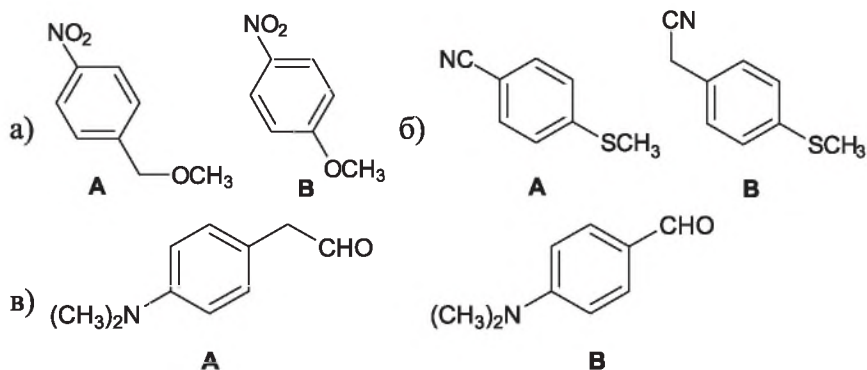
1.6. В приведённой молекуле укажите «кислые» атомы водорода. Пронумеруйте их в порядке увеличения кислотности, свой выбор подтвердите необходимыми резонансными структурами.



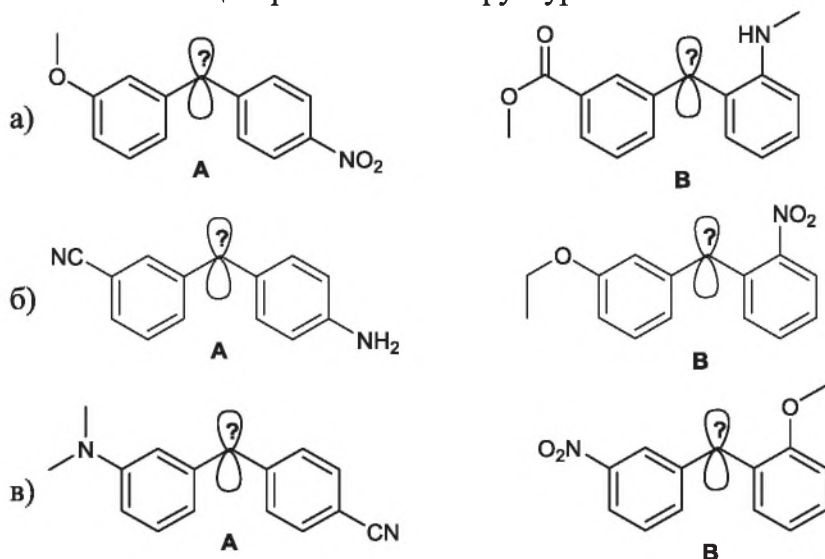
1.7. Расположите ионы А-С в порядке увеличения их относительной стабильности, поясните ответ, используя необходимые резонансные структуры.



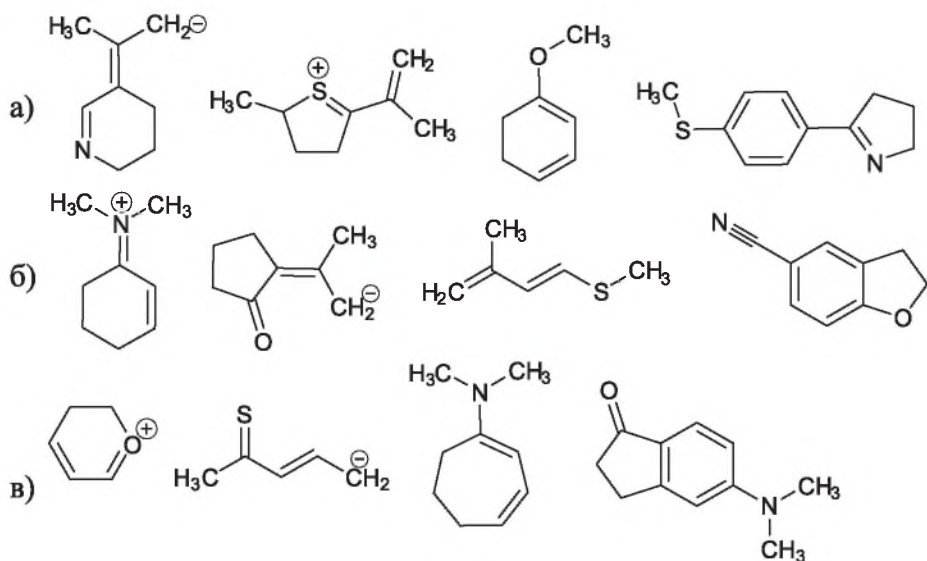
1.8. Из приведенных структур А и В выберите соединение с большим дипольным моментом и объясните причину его появления, используя необходимые резонансные структуры. Укажите стрелкой направление дипольного момента молекулы.



1.9. Определите, в какой ионной форме (анион или катион) будет более стабильна каждая из приведенных структур **A** и **B**. Ответ поясните с помощью резонансных структур.



1.10. С помощью резонансных структур изобразите распределение электронной плотности в следующих структурах. Предложите объяснение большому дипольному моменту последней молекулы.

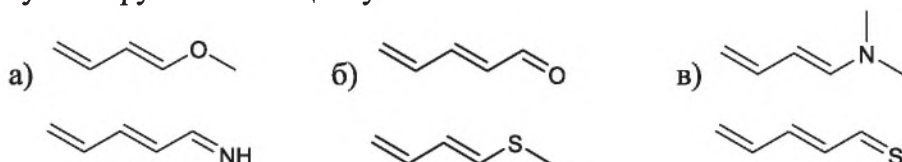


1.11. Для приведенных ниже пар соединений:

1) изобразите структуру наиболее стабильного катиона, получающегося в результате протонирования;

2) опишите распределение в нем электронной плотности с помощью предельных (резонансных) структур;

3) оцените качественно относительный вклад этих структур и аргументируйте свою оценку.

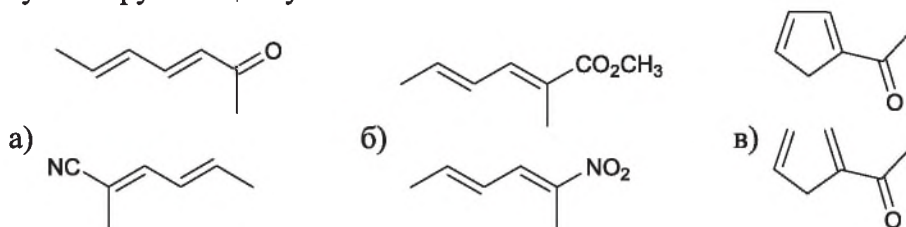


1.12. Для приведенных ниже пар соединений:

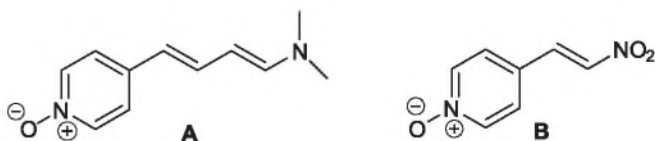
1) изобразите структуру наиболее стабильного аниона, получающегося в результате депротонирования;

2) опишите распределение в нем электронной плотности с помощью предельных (резонансных) структур;

3) оцените качественно относительный вклад этих структур и аргументируйте оценку.



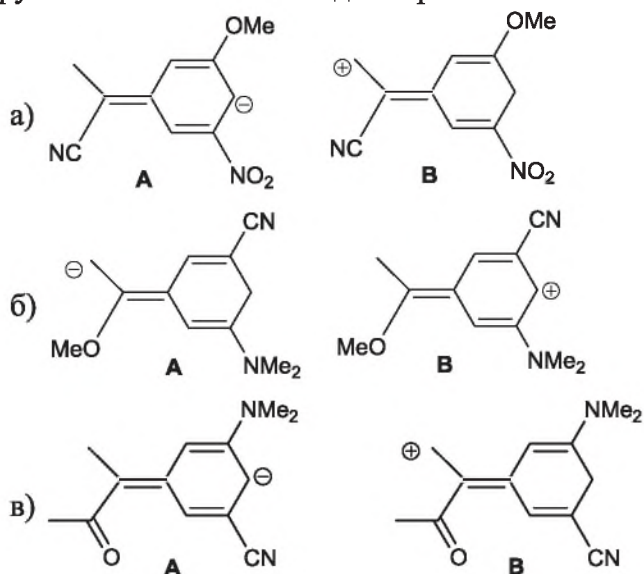
1.13. Изобразите значимые резонансные структуры соединений **A** и **B**, сравните их дипольный момент, для каждого из соединений изобразите одну из резонансных структур в виде структуры Льюиса.



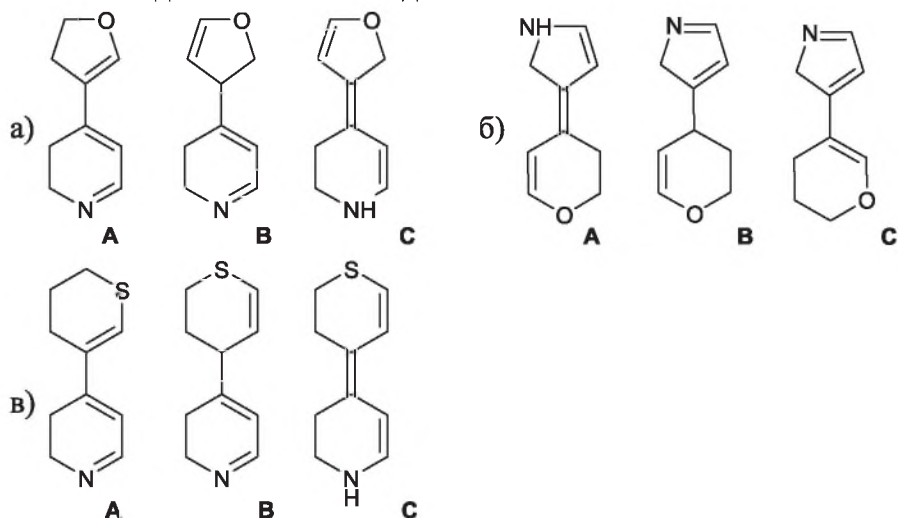
1.14. Установите строение продукта и объясните региоселективность присоединения HCl к указанной молекуле с использованием необходимых резонансных структур.



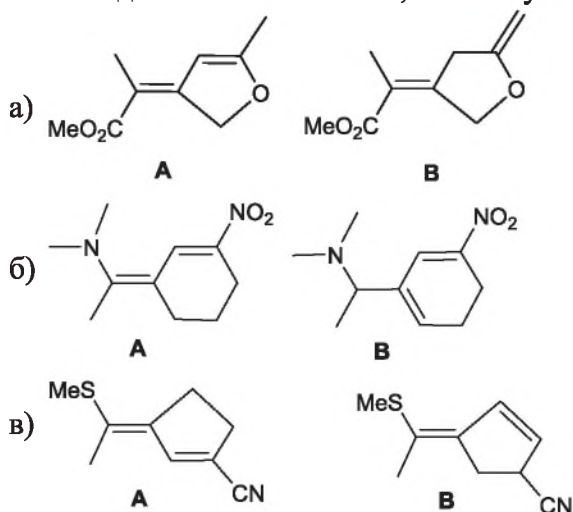
1.15. С помощью резонансных структур покажите распределение заряда в ионах **A** и **B**. Отметьте структуры, которые отражают стабилизирующее влияние заместителя на эти ионы. Отметьте структуру с максимальным вкладом в резонансный гибрид.



1.16. Используя метод резонанса, определите, какое из соединений **A-C** обладает наибольшим дипольным моментом.



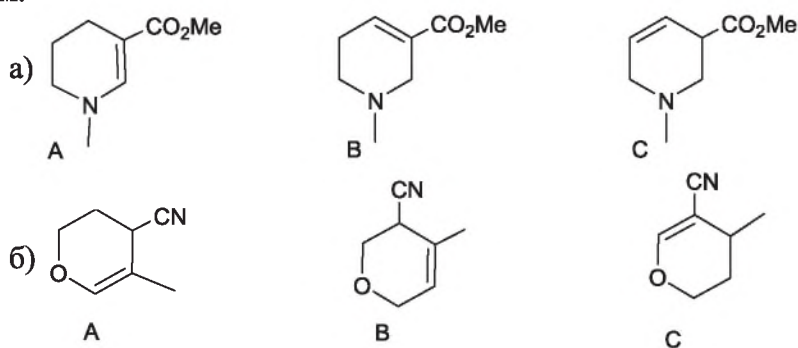
1.17. Укажите самые «кислые» протоны в соединении А, считая эффективность делокализации заряда основным фактором, определяющим стабильность образующегося аниона, свой выбор поясните с привлечением резонансных структур. Какое из соединений, А или В, обладает большим дипольным моментом? Объясните причину появления дипольного момента, используя метод резонанса.

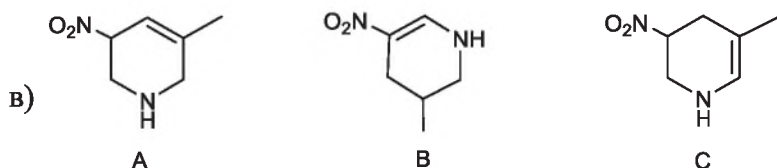


1.18. Расположите следующие соединения в ряд по уменьшению кислотных свойств, свой выбор кратко поясните:

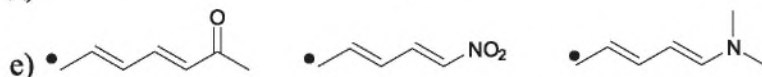
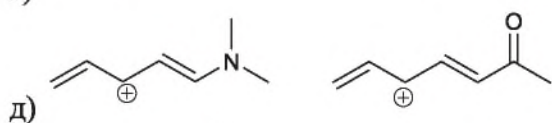
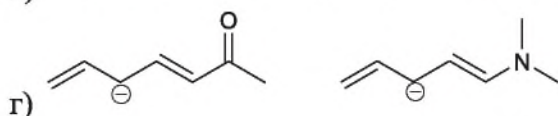
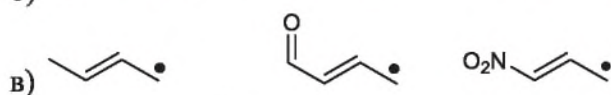
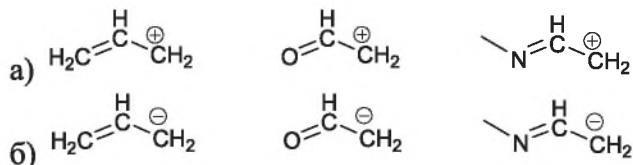
- а) метан, муравьиная кислота, ацетилен, вода;
б) метанол, уксусная кислота, гексан, аммиак.

1.19. Изобразите распределение электронной плотности в соединениях А-С, укажите соединение с наибольшим дипольным моментом.

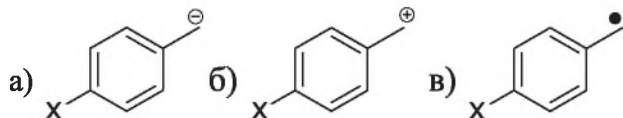




1.20. Сравните устойчивость следующих частиц, объясните ваш выбор с привлечением резонансных структур.



1.21. Расположите в ряд по устойчивости следующие частицы в зависимости от заместителя ($\text{X} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, CO_2H).



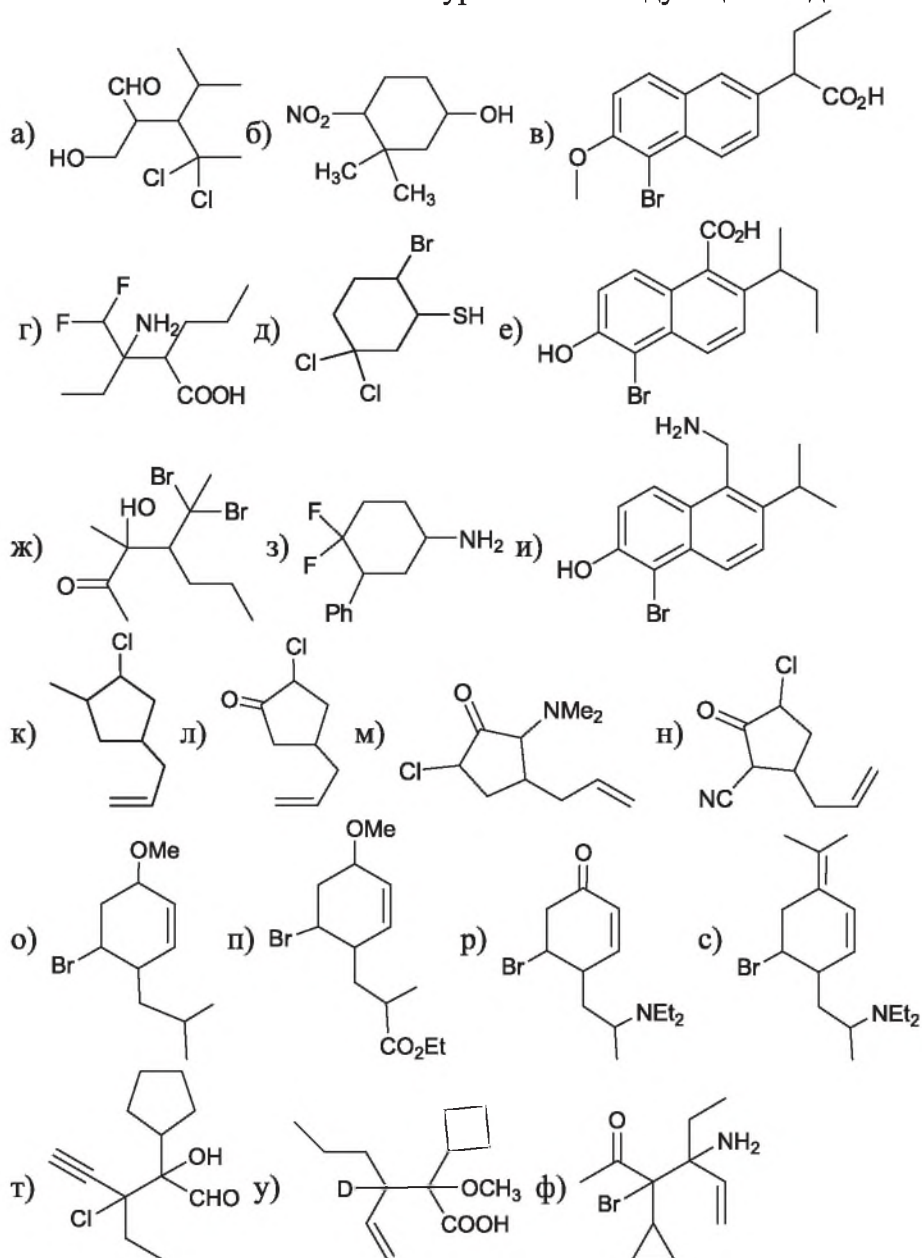
1.22. Определите самый «кислый» протон и напишите схемы кислотно-основного равновесия для указанных соединений, дайте пояснения увеличению кислотности в этом ряду с привлечением резонансных структур:

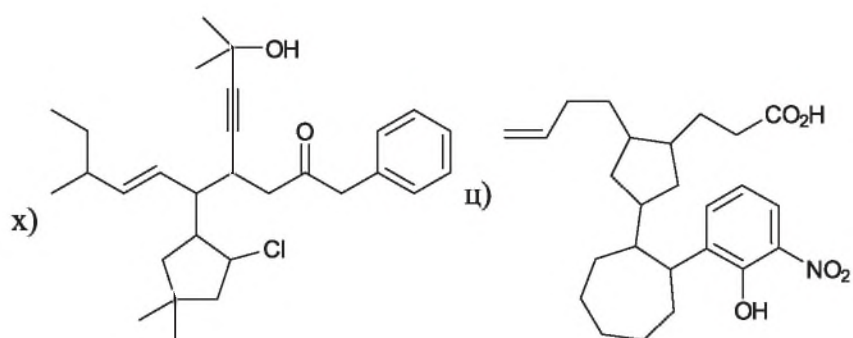
а) пропилен ($\text{pK}_a = 36$), этилацетат ($\text{pK}_a = 25$), пентан-2,4-дион (ацетилацетон) ($\text{pK}_a = 9,0$);

б) ацетилбензол (ацетофенон) ($\text{pK}_a = 19$), хлороформ ($\text{pK}_a = 15$) и этиловый эфир 3-оксобутановой кислоты (ацетоуксусный эфир) ($\text{pK}_a = 11$);

в) толуол ($pK_a = 35$), бутан-2-он ($pK_a = 20$) и этиловый эфир циануксусной кислоты (циануксусный эфир) ($pK_a = 9$).

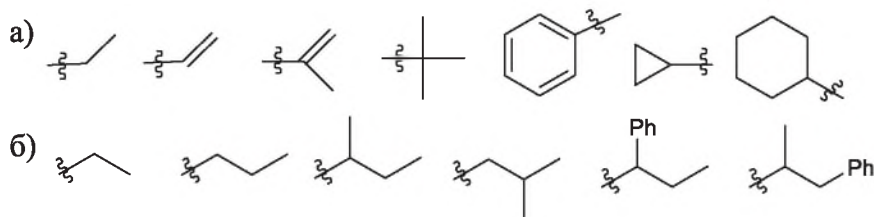
1.23. Назовите по номенклатуре IUPAC следующие соединения:





2. Стереизомерия органических соединений

2.1. Расположите в ряд по старшинству заместители:



2.2. Сколько оптически активных изомеров у известного инсектицида гексахлорана (1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексана)?

2.3. Нарисуйте все возможные изомерные дибромциклобутаны; для одного из хиральных изомеров определите *R,S*-конфигурацию асимметрических центров.

2.4. Изобразите приведенное соединение в проекциях Ньюмена и «кбзлы». Назовите его по номенклатуре IUPAC с указанием абсолютной конфигурации хиральных центров. Является ли данный изомер *эритро*- или *трео*-формой?



2.5. Изобразите строение указанного соединения в проекциях Фишера, Ньюмена и «кбзлы»; укажите конфигурацию асимметрических центров:

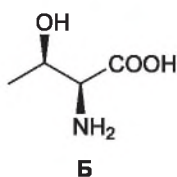
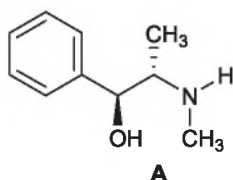
- а) *d,l*-2,3-дибромбутан; б) *мезо*-2,3-дибромбутан;
в) *мезо*-винная кислота; г) *d,l*-винная кислота;
д) *мезо*-1,2-дихлорциклопентан; е) *мезо*-диметилциклобутан.

2.6. Изобразите структурную формулу указанного соединения и отметьте звёздочками асимметрические центры. Сколько стереоизомеров существует для этого соединения? Один из стереоизомеров изобразите в проекциях Фишера, Ньюмена и «кбзлы». Обозначьте конфигурацию асимметрических центров по *R,S*-номенклатуре. Укажите, является ли выбранный стереоизомер *трео*- или *эритро*-формой.

- а) 2,5-диметил-4-нитрогексадиен-1,5-ол-3;
 б) (2*E*,6*E*)-5-аминооктадиен-2,6-ол-4.

2.7. а) Назовите по системе ИУРАС приведенный изомер лекарственного препарата Эфедрин (А), отметьте звездочками асимметричные центры. Сколько стереоизомеров существует для этого соединения? Изобразите их и укажите их стереохимическое отношение друг к другу. Указанный стереоизомер изобразите в виде проекций Фишера, Ньюмена и «кóзлы». Обозначьте конфигурацию асимметрических центров по *R,S*-номенклатуре.

б) Ответьте на те же вопросы для незаменимой аминокислоты треонина (Б).



2.8. Используя проекции Фишера и «кóзлы», изобразите данное соединение, а также все его стереоизомеры, указав в них конфигурацию асимметрических центров. Изобразите наиболее устойчивую конформацию этого соединения в проекции Ньюмена:

- а) (2*S*,3*R*)-2-бром-3-гидоксибутиронитрил;
 б) этил-(2*S*,3*S*)-2,3-дигидроксипропаноат;
 в) (2*R*,3*S*)-3-фенил-2-хлорбутаналь.

2.9. Сколько стереоизомеров имеет данное соединение. Изобразите их, используя проекции Фишера, определите конфигурацию асимметрических центров и стереоизомерное отношение этих изомеров друг к другу.

- а) 5-амино-4-гидрокси-2-оксипентановая кислота;
 б) 2,3-дихлор-5-фенилпент-4-еновая кислота;
 в) 2,3-дигидрокси-4-оксипентановая кислота.

2.10. Для а) (1*S*,2*R*)-2-(метиламино)-1-фенилпропанола-1;
 б) (1*R*,2*R*)-*N*-(1-гидрокси-1-фенилпропан-2-ил)ацетамида и в) (1*R*,2*S*)-4-[1-гидрокси-2-(метиламино)пропил]фенола:

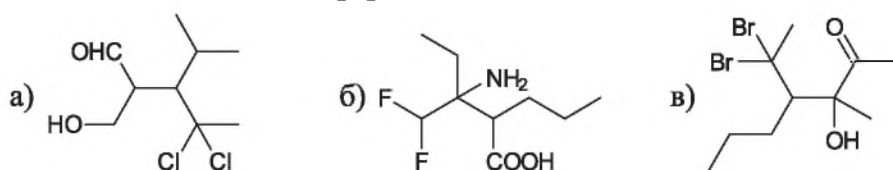
1) изобразите структурную формулу с указанием пространственного расположения заместителей при асимметрических атомах углерода;

2) укажите число возможных пространственных изомеров;

3) приведите проекцию Фишера, укажите, является ли соединение *эритро*-, *трео*- или *мезо*-формой;

4) изобразите наиболее выгодную конформацию молекулы в проекции Ньюмена вдоль связи между асимметрическими центрами, ответ кратко поясните.

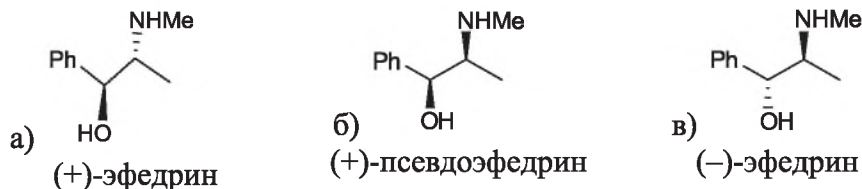
2.11. В приведенном соединении укажите асимметрические центры, присвойте каждому из них *R* или *S* конфигурацию (на ваш выбор). Учитывая присвоенную вами конфигурацию, изобразите данное соединение в проекции Фишера. В проекции Ньюмена вдоль связи C-C, соединяющей асимметрические центры, изобразите любой из диастереомеров выбранного вами оптического изомера в наиболее выгодной конформации.



2.12. Сколько стереоизомеров возможно для приведенного соединения? Любой из стереоизомеров изобразите в проекции Фишера, указав абсолютную конфигурацию асимметрических центров, приведите для него же проекцию Ньюмена вдоль связи, соединяющей асимметрические атомы углерода:

- 4-(3-метилфенил)-5-хлоргекс-1-ен-3-он;
- 2-бром-3-(пропан-2-ил)-пент-4-еналь;
- 1-(1-метилциклопропил)-2-фторбут-3-ин-1-ол.

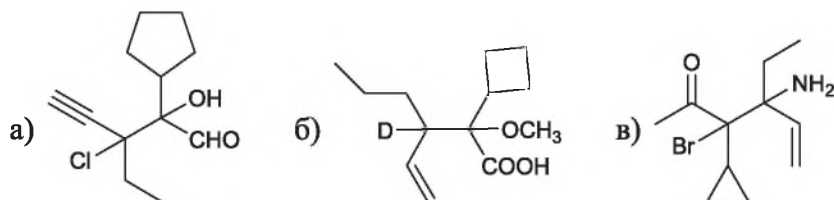
2.13. Ниже приведены природные алкалоиды, выделяемые из растения эфедры хвощевой и использовавшиеся раньше в спреях как сосудосуживающее средство. Назовите соединение по номенклатуре ИУРАС с указанием конфигурации хиральных центров. Изобразите его энантиомер в проекции Фишера, а любой из его диастереомеров – в проекции Ньюмена, указывая конфигурацию асимметрических центров.



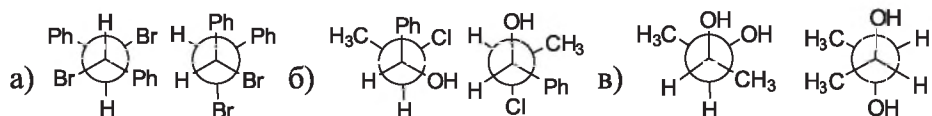
2.14. Изобразите данное соединение в проекции Фишера, а также в проекции Ньюмена (вдоль связи, соединяющей асимметрические атомы углерода) в наиболее устойчивой конформации. Приведите проекцию Фишера любого диастереомера этого соединения:

- а) (2*R*,3*S*)-2-иод-3-фенилбутан;
- б) (2*S*,3*S*)-2-бром-3-фенилбутан;
- в) (2*R*,3*R*)-2-фенил-3-хлорбутан;
- г) (3*S*,4*S*)-(2,2-диметил-4-фенил-пентан-3-ил)боран;
- д) (2*S*,3*R*)-(5-метил-2-фенилгексан-3-ил)боран;
- е) (3*R*,4*S*)-(2,4,5-триметилгексан-3-ил)боран.

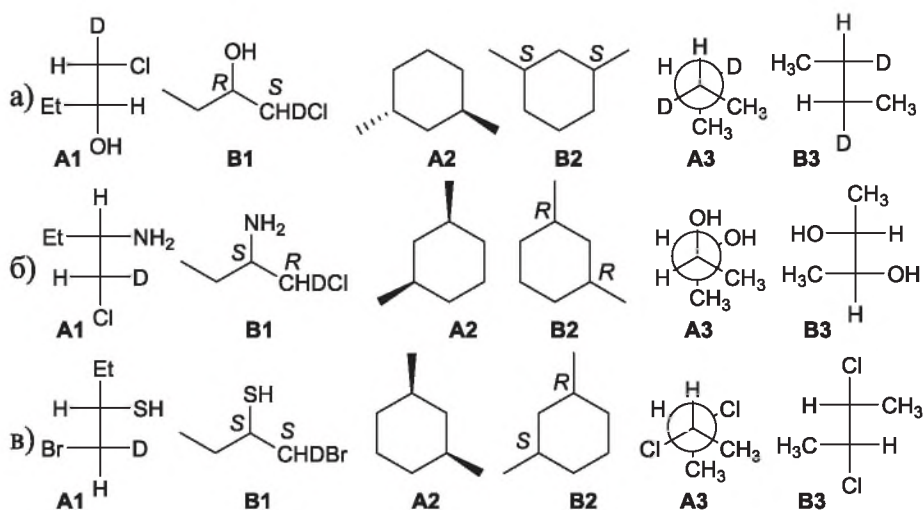
2.15. Сколько всего стереоизомеров возможно для данного соединения? Изобразите их в проекции Фишера. Выберите любой из них, укажите конфигурацию асимметрических центров по *R,S*-номенклатуре, приведите для него проекцию Ньюмена вдоль связи между асимметрическими центрами.



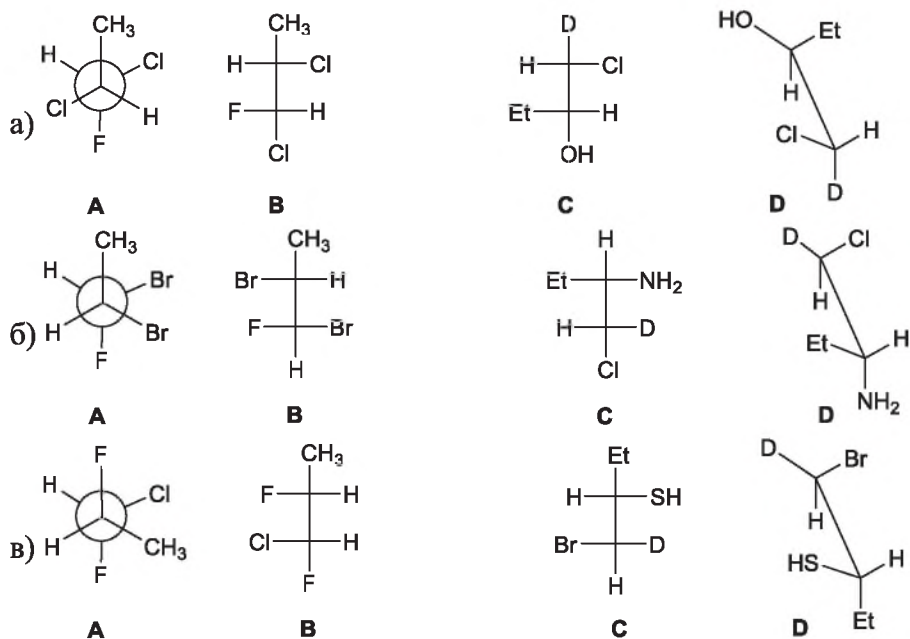
2.16. Определите стереохимическое отношение приведенных соединений (идентичные, энантимеры, диастереомеры), укажите конфигурацию асимметрических центров, изобразите соединения в проекции Фишера. Отметьте их принадлежность к *эритро*-, *трео*-, *d,l*- или *мезо*-форме.



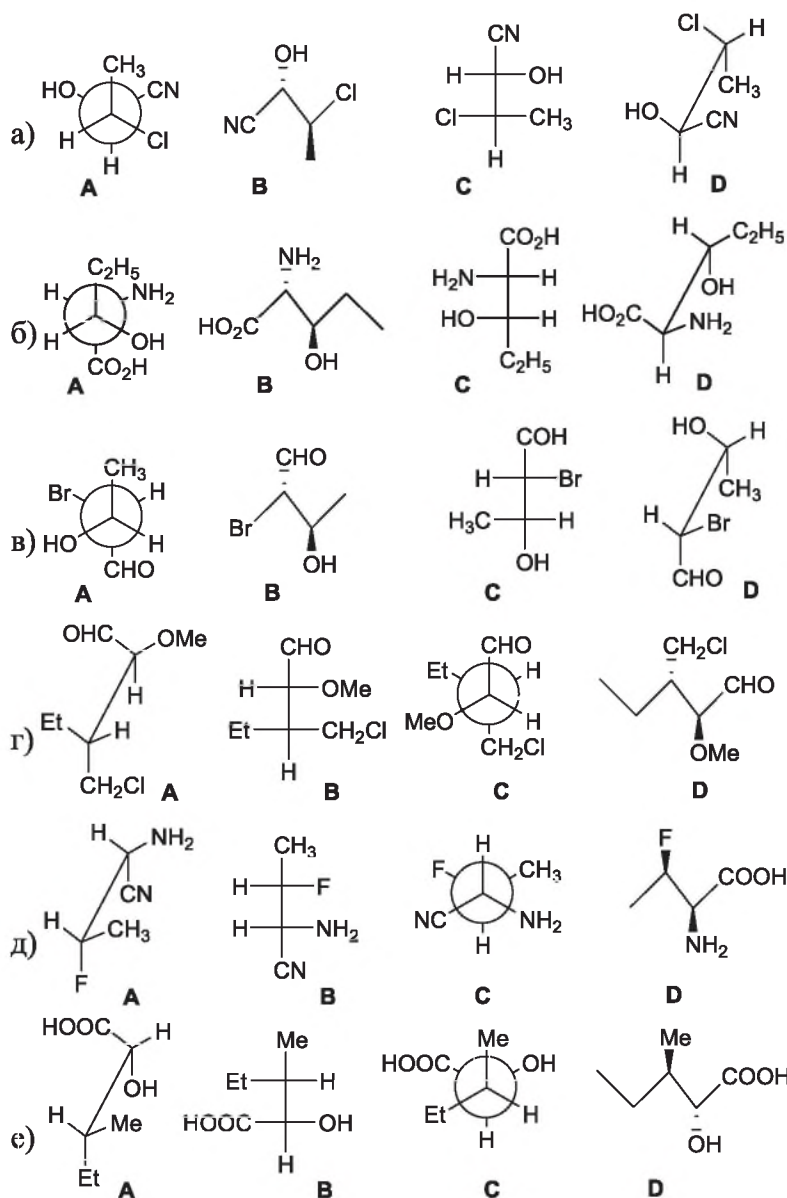
2.17. Определите стереохимическое отношение (идентичны, энантимеры, диастереомеры) внутри каждой из трех приведенных пар соединений **A** и **B**. Укажите конфигурацию асимметрических центров в соединении **A1**.



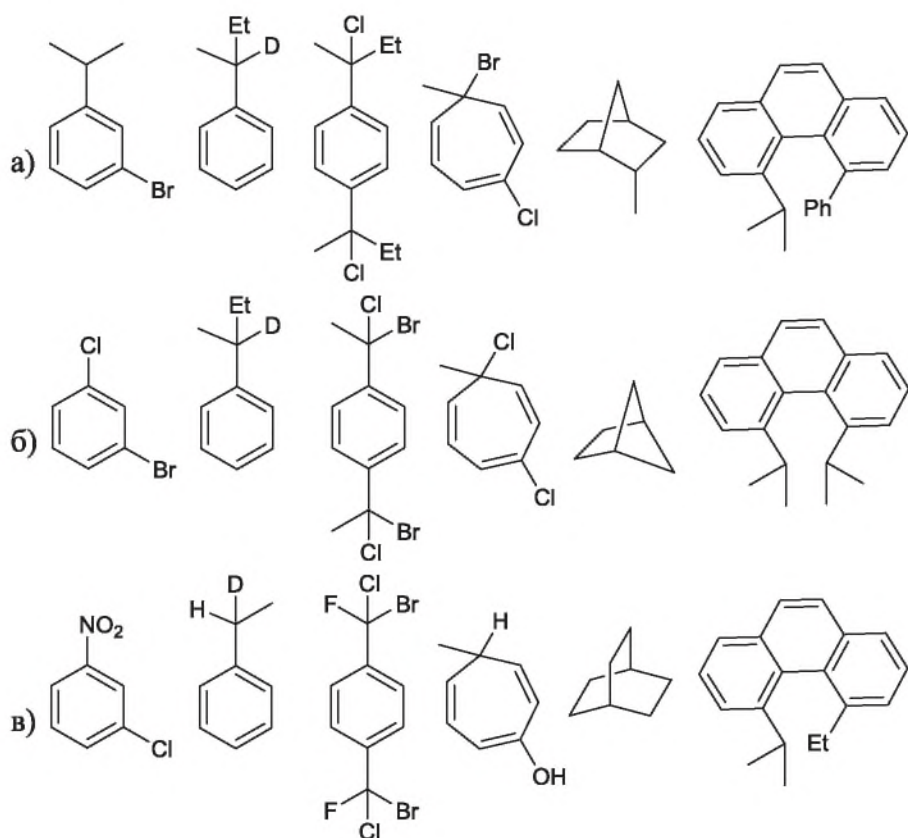
2.18. Определите стереохимическое отношение (идентичны, энантимеры, диастереомеры) для пар соединений (А и В, С и D).



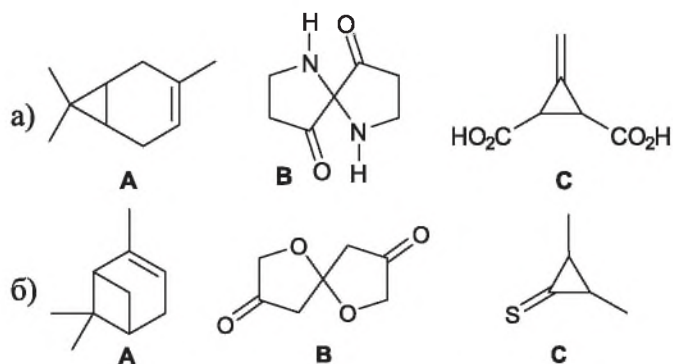
2.19. Среди приведенных структур А-Д найдите пары энантиомеров, диастереомеров и идентичных соединений. Укажите абсолютную конфигурацию хиральных центров.

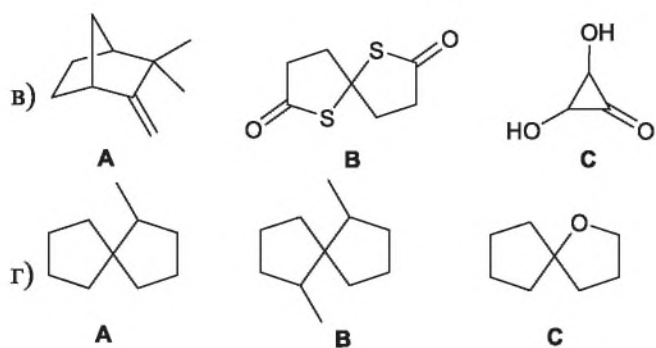


2.20. Из представленного набора укажите соединения, которые могут существовать в виде энантиомеров, отметьте звездочкой все асимметрические атомы (при наличии).

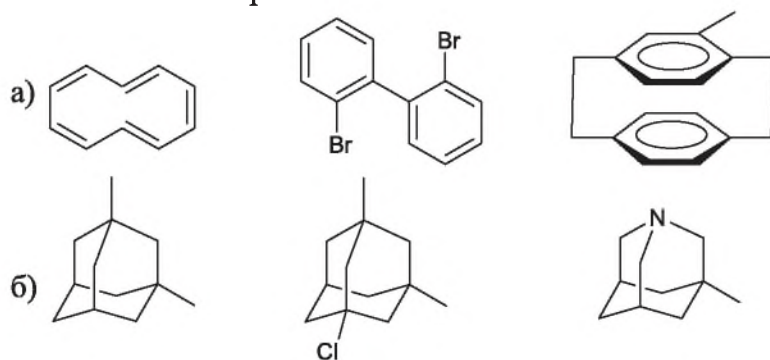


2.21. Изобразите все стереоизомеры соединений А-С и укажите для них: 1) асимметрические центры; 2) обладают ли они оптической активностью; 3) стереоизомерное отношение друг к другу (энантиомеры, диастереомеры); 4) какие из них можно назвать *d,l*-или *мезо*-формой.





2.22. Среди приведенных ниже соединений укажите хиральные, объясните причину хиральности, а также возможность их разделения на энантиомеры.



3. Алканы и циклоалканы

3.1. По реакции Вюрца из указанного галогенпроизводного получено соединение А. Напишите уравнение реакции. Сколько стереоизомеров соединения А образуется. Изобразите их в проекции Фишера. Для *мезо*-формы соединения А изобразите наиболее устойчивую конформацию с помощью проекции Ньюмена вдоль связи между асимметрическими центрами:

а) 2-бромбутан; б) 2-бром-1-фенилпропан; в) 2-бром-3-метилбутан.

3.2. Опишите стереохимические особенности основного продукта радикального монобromирования указанного соединения. Какие оптические изомеры образуются в этой реакции? Изобразите изомеры в проекциях Фишера (указав абсолютную конфигурацию асимметрических центров по *R,S*-номенклатуре), Ньюмена и «кóзлы». Будет ли полученная смесь оптически активной, почему?

- а) (2*S*,3*S*)-3-метил-2-фенил-3-хлорпентан;
б) (2*R*,3*S*)-3-метил-2-фенил-3-хлорпентан.

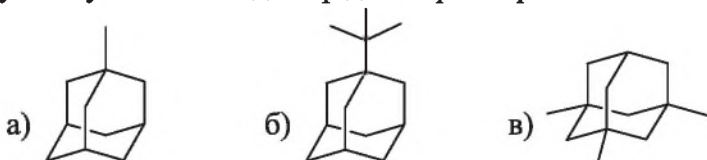
3.3. Охарактеризуйте регио- и стереохимический результат реакции радикального монобromирования *цис*-1,2-диметилциклопентана. Сколько регио- и стереоизомеров образуется? Какие из них являются хиральными? Будет ли реакционная смесь оптически активной (почему)?

3.4. При радикальном bromировании одного из стереоизомеров 1,3,5-триметилциклогексана А преимущественно получают четыре продукта монобromирования В, С, Д и Е, которые являются стереоизомерами. Соединения В и С являются ахиральными эписмерами, Д и Е – хиральные соединения. Изобразите структуры веществ А, В, С, Д, Е.

3.5. Выполните стереохимический анализ региоизомеров, образующихся в реакции радикального монохлорирования 1,5-диметилбицикло[3,2,2]нонана. Сколько стереоизомеров получается в каждом случае? Изобразите их, укажите их стереохимические отношения (диастереомеры, энантиомеры), обозначьте конфигурацию всех асимметрических центров по *R,S*-номенклатуре.

3.6. Считая, что в реакции свободно-радикального хлорирования приведенного ниже углеводорода константы скоростей замещения

атома водорода у первичного, вторичного и третичного атомов углерода относятся как 1:3:5, рассчитать относительный выход продуктов по каждому из этих трех направлений. Сколько региоизомерных продуктов реакции получается? Изобразите их. Какие из них могут получаться в виде пар диастереомеров и энантиомеров?



3.7. Приведите продукты указанной реакции, качественно оценив их относительное содержание («больше – меньше»), обоснуйте ваш выбор. Изобразите механизм реакции, обозначая исходный алкан как R-H.

- а) радикальное монобромирование 2-метил-1-фенилбутана;
- б) радикальное моносulфохлорирование 2,2,4-триметилпентана.

3.8. Полагая, что скорости бромирования первичного, вторичного и третичного атомов углерода в алканах соотносятся как 1:10:200, рассчитайте соотношение продуктов монобромирования указанного углеводорода:

- а) 2,7-диметиллоктан; б) 1,4-ди-*трет*-бутилциклогексан.

3.9. Напишите структурные формулы всех продуктов монохлорирования указанного углеводорода и рассчитайте содержание каждого из них (в %) исходя из того, что при 300°C соотношение скоростей хлорирования первичного, вторичного и третичного атома углерода составляет 1:3,3:4,4:

- а) 2,4-диметил-3-этилпентан; б) 2,2-диметил-3-этилпентан.

3.10. Расположите продукты радикального моносulфохлорирования указанного углеводорода в порядке уменьшения их относительного содержания в реакционной смеси. Ответ подтвердите расчетом, принимая соотношение скоростей замещения атома водорода у первичного, вторичного и третичного атомов углерода 1:3:5 соответственно. Изменится ли соотношение региоизомеров в случае радикальной реакции того же соединения с хлором (с бромом) в тех же условиях?

- а) 2,4-диметилпентана; б) 2-метил-3-этилпентана.

3.11. Предложите структуру углеводорода, удовлетворяющего условиям, указанным ниже, и вычислите для него соотношение продуктов свободно-радикального хлорирования (без учета пространственных изомеров), считая, что отношение констант скоростей реакции по первичным, вторичным и третичным атомам углевода равно 1:3:5.

а) Производное циклогексана, имеет молярную массу 140 г/моль, дает 2 монохлорпроизводных.

б) Производное циклопентана, имеет молярную массу 140 г/моль, дает 2 монохлорпроизводных.

в) Производное циклогексана, имеет молярную массу 168 г/моль, дает 2 монохлорпроизводных.

3.12. Укажите строение и соотношение всех продуктов свободно-радикальной реакции монохлорирования (с учетом стереоизомерии) метилциклопентана. Считать соотношение скоростей реакций по первичным, вторичным и третичным атомам углевода равным 1:3:5.

Выполните то же задание для *d,l*-1,3-диметилциклогексана.

3.13. Укажите строение продуктов реакций бутана, если они происходят. Если реакция не идет – укажите это.



$I = I_2/h\nu$; KOH, t; H_2SO_4 , 20°; H_2/Pt ; Na, t; Br_2 ; F_2 ; Al_2O_3/Fe_2O_3 , t

3.14. При хлорировании пропана образуется два монохлорпроизводных в соотношении 1:1. Определите соотношение продуктов монохлорирования гептана в тех же условиях. Какие из продуктов могут обладать оптической активностью?

3.15. Предложите максимальное количество реакций, одним из продуктов которых является бутан.

3.16. Изобразите механизм реакции свободно-радикального монобромирования приведенных ниже соединений (исходный углеводород обозначьте за R-H). Охарактеризуйте стереохимический состав основного региоизомера, образующегося в реакции. Является ли смесь продуктов оптически активной? Почему?

а) *транс*-1,2-диметилциклопентан;

б) *цис*-1,2-диметилциклопентан;

в) *транс*-1,3-диметилциклопентан.

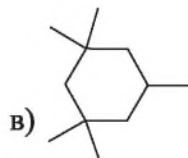
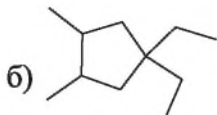
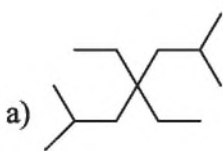
3.17. а) При свободно-радикальном бромировании 1,4-диметилциклогексана образуется три монобромпроизводных (без учета стереоизомерии) в соотношении 1:20:50.

б) При свободно-радикальном бромировании 1,3-диметилциклопентана образуется четыре монобромпроизводных (без учета стереоизомерии) в соотношении 3:10:20:150.

в) При свободно-радикальном бромировании 4-изобутил-2,6-диметилгептана образуется четыре монобромпроизводных в соотношении 18:60:100:300.

Рассчитайте соотношение констант скоростей замещения по первичному, вторичному и третичному атому углерода. Как изменится (качественно) соотношение продуктов при снижении температуры реакции?

3.18. Определите строение основного продукта радикального монобромирования приведенного алкана, назовите продукт по номенклатуре IUPAC и рассчитайте его содержание в смеси, если константы скорости замещения водорода при первичном, вторичном и третичном атомах углерода относятся как 1:20:400. Как изменится содержание основного продукта при увеличении температуры реакции?



3.19. Определите структуру углеводорода, удовлетворяющего приведенным ниже условиям, и напишите для него механизм реакции радикального хлорирования.

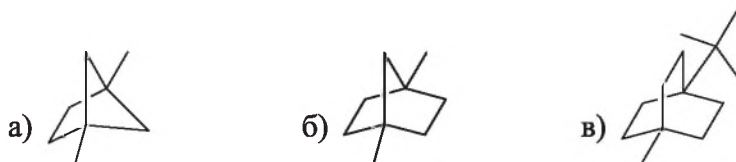
а) Имеет плотность паров по фтороводороду 3.60; в условиях радикального хлорирования образует одно монохлорпроизводное.

б) Имеет плотность паров по метану 4.50; в условиях радикального хлорирования образует три монохлорпроизводных.

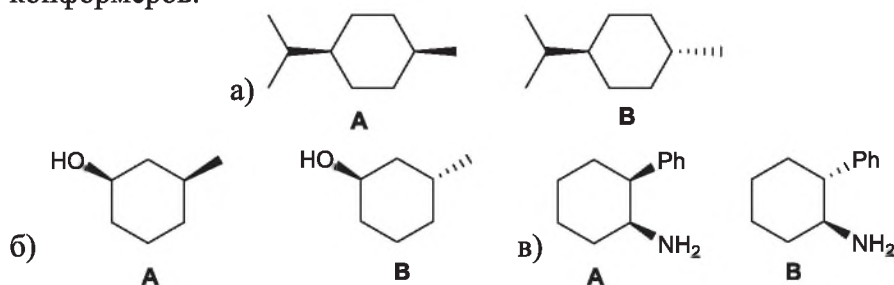
в) Имеет плотность паров по метанолу 2.25; в условиях радикального хлорирования образует четыре монохлорпроизводных.

3.20. Изобразите все региоизомеры, образующиеся при радикальном монобромировании приведенного соединения, обозначьте имеющиеся в продуктах асимметрические центры. Определите со-

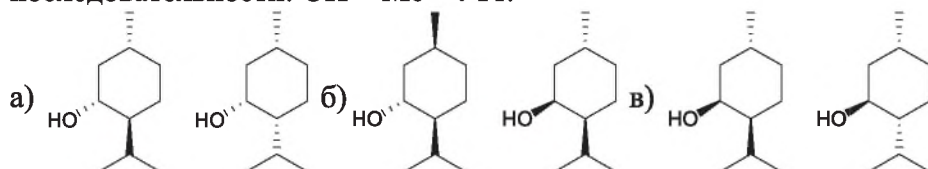
отношение этих продуктов, считая отношение скоростей замещения при первичном, вторичном и третичном атомах углерода равным 1:10:100. Напишите механизм реакции, обозначив исходное соединение R-H.



3.21. Назовите указанные производные циклогексана по номенклатуре IUPAC и нарисуйте их возможные конформеры типа «кресло». Какое из соединений **A** или **B** имеет большую теплоту образования? Ответ обоснуйте с учетом относительной устойчивости конформеров.

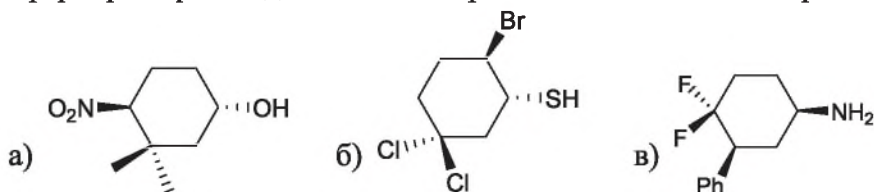


3.22. Молекула ментола имеет 8 пространственных изомеров, ниже приведены два из них. В природе встречается только термодинамически более устойчивый, второй изомер в природных объектах отсутствует. С использованием представлений об относительной устойчивости конформаций циклогексана выберите структуру *отсутствующего* в природе изомера, дайте его систематическое название с указанием конфигурации асимметрических центров. Пространственное влияние заместителей меняется в следующей последовательности: $\text{OH} < \text{Me} < i\text{-Pr}$.



3.23. В приведенном соединении символом «*» обозначьте асимметрические центры и укажите их конфигурацию по R,S-но-

менклатуре. Нарисуйте для него конформеры типа «кресло». Какой из конформеров преобладает в смеси? Кратко поясните ваш выбор.

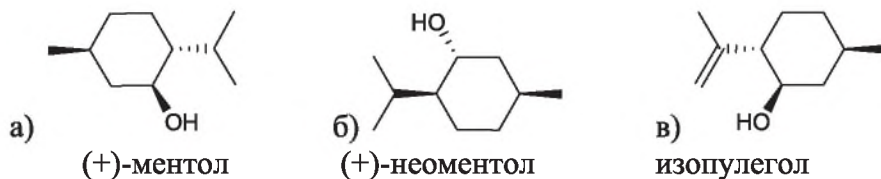


3.24. а) Терпеноид карвоментол представляет собой смесь стереоизомеров 5-изопропил-2-метилциклогексанола. Определите асимметрические атомы углерода. Сколько стереоизомеров возможно для данной молекулы. Для стереоизомера, все асимметрические атомы которого имеют *R*-конфигурацию, изобразите конформации типа «кресло». Отметьте конформацию, имеющую наименьшую энергию.

б) Терпеноид пулегол представляет собой смесь стереоизомеров 2-(1-метилэтил)-5-метилциклогексанола. Определите асимметрические атомы углерода. Сколько стереоизомеров возможно для данной молекулы? Для стереоизомера, все асимметрические атомы которого имеют *S*-конфигурацию, изобразите конформации типа «кресло». Отметьте конформацию, имеющую наименьшую энергию.

в) Природный ментол представляет собой смесь стереоизомеров 2-изопропил-5-метилциклогексанола. Определите асимметрические атомы углерода. Сколько стереоизомеров возможно для данной молекулы? Для стереоизомера, все асимметрические атомы которого имеют *R*-конфигурацию, изобразите конформации типа «кресло». Отметьте конформацию, имеющую наименьшую энергию.

3.25. Для указанного соединения составьте название по номенклатуре IUPAC с учётом конфигурации асимметрических центров, приведите все возможные конформации типа «кресло» и выберите из них наиболее устойчивую, ответ поясните.

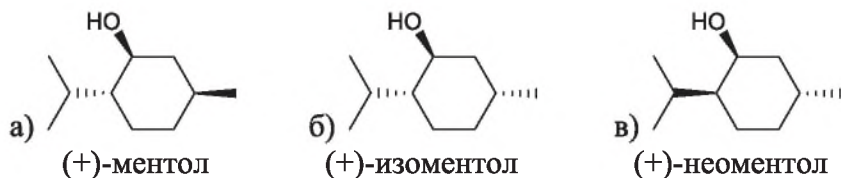


3.26. Для указанной реакции изобразите структуры всех образующихся региоизомеров, укажите, образование скольких стереоизомеров возможно для каждого из них. Выберите среди них один хиральный продукт **X** (любой, на ваш вкус), изобразите структуру всех его диастереомеров. Изобразите для продукта **X** все конформации типа «кресло» в проекции Ньюмена и выберите наиболее устойчивую из них:

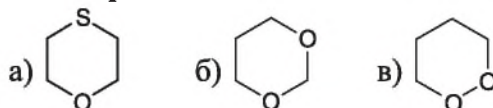
- а) радикальное моносulьфохлорирование метилциклогексана;
- б) радикальное монобромирование метоксициклогексана;
- в) радикальное монохлорирование дифторметилциклогексана.

3.27. Определите число хиральных изомеров указанного соединения. Изобразите их в наиболее устойчивой конформации типа «кресло» (из пар энантиомеров достаточно изобразить по одному). Назовите любой из них, по номенклатуре IUPAC с учётом абсолютной конфигурации асимметрических центров: а) изопропилциклогексантиол; б) изобутилциклогексанол; в) этилциклогексанамин.

3.28. Назовите приведенный терпеноид по номенклатуре IUPAC с указанием конфигурации асимметрических центров. Определите для него возможное число стереоизомеров. Изобразите (–)-форму данного соединения и любой (по вашему выбору) его диастереомер в наиболее устойчивой конформации типа «кресло».



3.29. При замене некоторых атомов водорода в молекуле указанного соединения (укажите каких) на метильную группу молекула становится хиральной. Изобразите один из энантиомеров хирального метилзамещенного производного данного соединения в наиболее устойчивой конформации типа «кресло» и укажите конфигурацию асимметрического центра.



3.30. Для соединений указанных ниже ответьте на вопросы:

- Какие соединения имеют асимметрические центры (отметьте их «*»)? Изменяется ли абсолютная конфигурация этих центров при переходе одного конформера типа «кресло» в другой?

- Для каких соединений конформеры типа «кресло» являются диастереомерами?

- Для каких соединений конформеры типа «кресло» являются ахиральными?

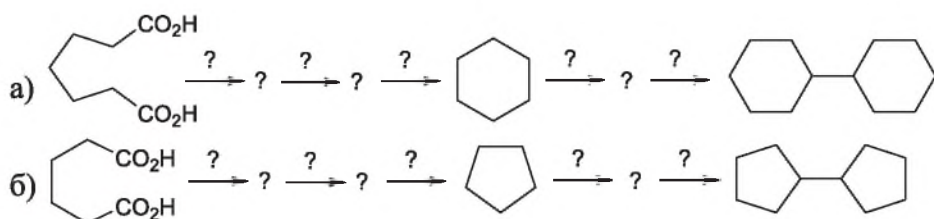
- Для каждого соединения приведите его более устойчивый конформер с использованием проекций Ньюмена:

а) фторциклогексан, *цис*-1,2-дихлорциклогексан, *цис*-1,3-дибромциклогексан;

б) хлорциклогексан, *транс*-1,4-дибромциклогексан, *транс*-1,3-дифторциклогексан;

в) бромциклогексан, *транс*-1,2-дифторциклогексан, *транс*-1,3-дихлорциклогексан.

3.31. Заполните цепочку превращений, укажите все реагенты и условия проведения реакций:



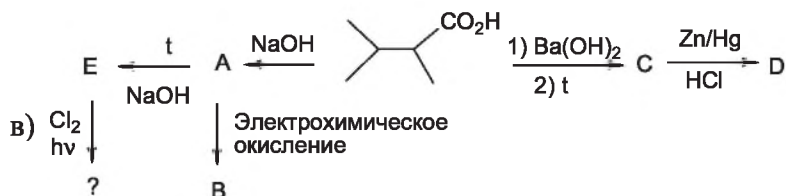
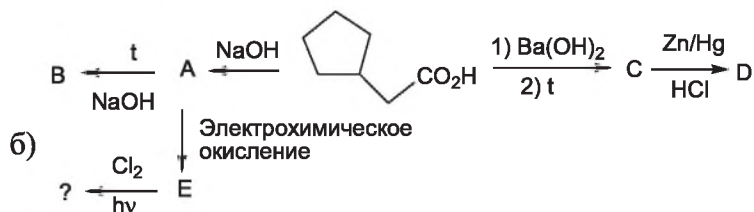
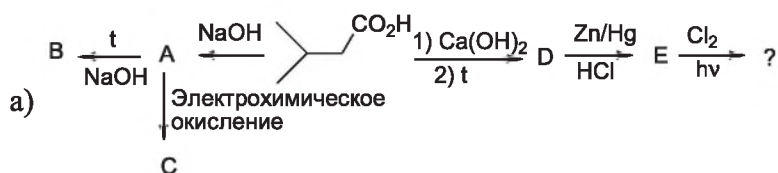
3.32. Предложите способ синтеза указанного соединения из неорганических реагентов, используя в качестве источника дейтерия «тяжелую» воду: а) 2-дейтеро-2-метилбутан; б) 3-дейтеро-3-метилпентан; в) 2-дейтеро-2-метилпропан.

3.33. Предложите метод синтеза указанного соединения с использованием только неорганических реагентов:

а) 3-метилпентан; б) 2,3-диметилпентан; в) 3,3-диметилпентан.

3.34. Установите строение продуктов А-Е в цепочке превращений. Изобразите продукты радикального монохлорирования соединения Е (без учета стереоизомерии) в порядке возрастания их содержания в смеси (относительное соотношение скоростей хлориро-

вания по первичному, вторичному и третичному положениям считать равным 1:4:5).



3.35. Предложите рациональные пути синтеза (не более 5 стадий) указанных соединений, исходя из циклопропана и циклобутана как источников атомов углерода, а также неорганических реагентов: а) гексан; б) изопропилциклобутан; в) *втор*-бутилциклобутан; г) 3-метилгексан; д) пропилциклобутан; е) 2-метилпентан.

3.36. Предложите метод синтеза приведенного дейтероалкана с содержанием дейтерия у указанного атома углерода не менее 70% из неорганических реагентов. В качестве источника дейтерия использовать «тяжелую» воду: а) 1-дейтеропропан; б) 1-дейтеро-2-метилпропан; в) 1-дейтеро-2-метилбутан.

3.37. Предложите рациональный путь синтеза одного (любого, на ваш выбор) монодейтерозамещенного производного указанного алкана, исходя из неорганических реагентов и D_2O в качестве источника дейтерия. Оцените максимально достижимую чистоту полученного продукта, если по ходу синтеза не проводить разделение изомерных смесей: а) 2-метилбутан; б) изобутан; в) 2,3-диметилбутан.

4. Алкены

4.1. Изобразите строение продуктов указанной реакции, используя проекции Фишера. Укажите образующиеся в результате реакции асимметрические центры и их абсолютную конфигурацию по *R,S*-номенклатуре для каждого из продуктов. Укажите стереохимическое отношение этих продуктов друг к другу (диастереомеры, энантиомеры и т. д.). Будет ли реакционная смесь проявлять оптическую активность, почему?

а) Окисление *цис*-4-метилпентена-2 водным KMnO_4 при pH 8.

б) Окисление *транс*-2-метилгексена-3 водной надмуравьиной кислотой (HCO_3H).

в) Реакция 4-третбутилциклопентена-1 с бромом в CCl_4 .

г) Реакция 4,4-диметилциклопентена-1 с бромом в CCl_4 .

д) Окисление *E*-3-метилгексена-3 щелочным раствором KMnO_4 .

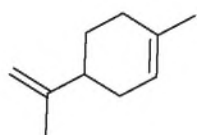
4.2. Охарактеризуйте стереохимический результат реакции присоединения брома к (*S,E*)-4-метилгексену-2: сколько стереоизомеров образуется и их стереохимическое отношение друг к другу. Будет ли реакционная смесь проявлять оптическую активность, почему? В каких соотношениях образуются изомерные продукты реакции (равных – неравных)?

4.3. а) *E*- или *Z*-изомер пентена-2 нужно вводить в реакцию с холодным щелочным раствором KMnO_4 для получения *трео*-формы продукта? Сколько стереоизомеров образуется в реакции? Изобразите их в проекции Фишера.

б) *E*- или *Z*-изомер гептена-3 нужно вводить в реакцию с Br_2 в CCl_4 для получения *эритро*-формы продукта? Сколько стереоизомеров образуется в реакции? Изобразите их в проекции Фишера.

в) *E*- или *Z*-изомер гексена-3 нужно вводить в реакцию с $\text{HCO}_3\text{H}/\text{H}_2\text{O}$ для получения *d,l*-формы продукта? Сколько стереоизомеров образуется в реакции. Изобразите их в проекции Фишера.

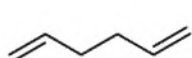
4.4. Укажите строение продуктов реакций, которые происходят, обращая внимание на пространственное строение продукта(-ов). Если реакция не происходит – укажите.



$\xrightarrow{I \text{ (1 моль)}}$?

$i = \text{HBr}; \text{H}_2/\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3; \text{CH}_3\text{MgI}; \text{Br}_2/\text{CH}_3\text{OH}, \text{HOCl}; \text{IN}_3;$
 $\text{KMnO}_4/\text{HO}^-; \text{KMnO}_4/\text{H}_3\text{O}^+, t; \text{PhCO}_3\text{H}; \text{CH}_2\text{N}_2/h\nu;$
 1. HBSiA_2 , 2. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}^-; \text{CH}_2\text{N}_2/h\nu; \text{H}_2; \text{NBS/ROOR}; \text{Br}_2/h\nu$

4.5. Укажите строение продуктов реакций.



$\xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{Br}_2}$?



$\xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{Br}_2}$?

4.6. а) Установите строение продуктов окисления 1-метилциклогексена щелочным раствором KMnO_4 . Укажите асимметрические центры и их абсолютную конфигурацию по R,S -номенклатуре для каждого стереоизомера. Будет ли реакционная смесь проявлять оптическую активность, почему?

б) Ответьте на те же вопросы для окисления 1-метилциклогексена смесью $\text{HCO}_2\text{H}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$.

в) Укажите отношение продуктов реакций из пунктов а и б друг к другу с точки зрения стереоизомерии (диастереомеры, энантиомеры и т. п.).

4.7. а) Установите строение продуктов присоединения бромоводорода в присутствии перекисей к 1-метилциклогексену. Укажите асимметрические центры и их абсолютную конфигурацию по R,S -номенклатуре для каждого из стереоизомеров. Укажите их отношение продуктов друг к другу, с точки зрения оптической изомерии (диастереомеры, энантиомеры и т. д.). Будет ли реакционная смесь проявлять оптическую активность, почему? Оцените качественно («больше – меньше – одинаково») количество каждого из продуктов.

б) Охарактеризуйте стереохимический результат электрофильного присоединения HBr к 1-метилциклогексену.

4.8. Установите строение продуктов указанной реакции. Укажите асимметрические центры и их абсолютную конфигурацию по R,S -номенклатуре для каждого из продуктов. Будет ли реакционная смесь проявлять оптическую активность, почему?

а) окисление 1-метилциклогексена надуксусной кислотой ($\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$) с последующим щелочным гидролизом;

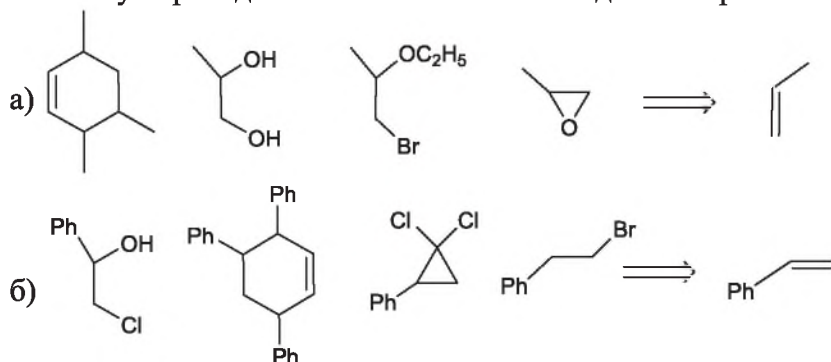
б) электрофильное присоединение брома к 1-метилциклогексену.

4.9. Каково строение продуктов реакции электрофильного присоединения HClO к E - и Z -изомеру указанного алкена? Сколько оп-

тических изомеров образуется в каждом случае. Изобразите их, используя проекции Фишера, Ньюмена и «кóзлы». Укажите в молекулах продуктов асимметрические центры, определите их абсолютную конфигурацию по *R,S*-номенклатуре. Укажите принадлежность продуктов к *эритро*- или *трео*-форме. Будет ли реакционная смесь оптически активной в каждом случае?

а) 3-фенилпентен-2; б) 2-фенилбутен-2.

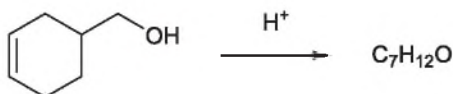
4.10. Как синтезировать в одну стадию указанные соединения, используя приведенный алкен в качестве одного из реагентов?



4.11. Укажите реагенты и условия, в которых 3-метилбут-1-ен можно селективно превратить в следующие соединения:

- а) 3-метилбутан-1-ол; б) 3-метилбутан-2-ол;
в) 2-метилбутан-2-ол; г) 1-бром-3-метилбутан;
д) 2-бром-2-метилбутан; е) 2-метилбутадиен.

4.12. В приведенной ниже реакции могут образоваться два изомерных бициклических соединения с молекулярной формулой $C_7H_{12}O$. Изобразите строение этих соединений. Являются ли они хиральными? Если да, то отметьте в них асимметрические центры. Сколько стереоизомеров возможно для каждого из них?



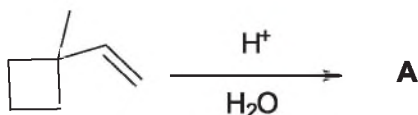
4.13. Соединение А (C_5H_8) обесцвечивает бромную воду и водный раствор $KMnO_4$. После исчерпывающего озонлиза А и последующего окислительного расщепления озонида образуется единственный органический продукт — малоновая кислота ($HO_2CCH_2CO_2H$). Напишите строение соединения А и схемы ука-

занных выше превращений. Установите основные продукты в реакциях соединения **A** с избытком HBr (в присутствии перекисей); с N -бромсукцинимидом (NBS) (в присутствии перекисей); с одним эквивалентом бромоводорода.

4.14. О соединении **A** с брутто-формулой $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$ известно следующее: 1) при его взаимодействии с водородом в присутствии палладия получается соединение **B** ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}$); 2) при взаимодействии с раствором брома в CCl_4 получается продукт **C**, являющийся мезо-формой. Предложите строение соединений **A**, **B** и **C**.

4.15. Напишите механизм кислотно-катализируемой дегидратации 3,3-диметилбутанола-2 и укажите строение основных продуктов реакции.

4.16. Установите структуру продукта **A** и предложите механизм его образования.



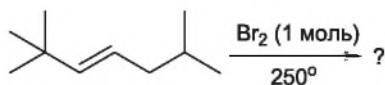
4.17. При нагревании 2,2-диметилциклогексанола с оксидом алюминия образуются изомерные продукты состава C_8H_{14} . Предложите строение этих соединений и механизм реакции.

4.18. При взаимодействии пентен-4-ола-1 с эквимольным количеством брома в четыреххлористом углеороде образуется соединение с молекулярной формулой $\text{C}_5\text{H}_9\text{BrO}$. Напишите структурную формулу продукта и возможный механизм его образования.

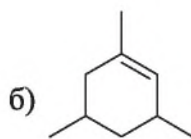
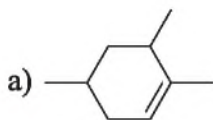
4.19. Установите строение продукта присоединения HBr к 3-метил-1-нитробутену-1. Укажите механизм превращения.

Ответьте на те же вопросы для 2-метил-1-фенилбутена-1.

4.20. Укажите строение основных продуктов приведенной реакции, напишите ее механизм.

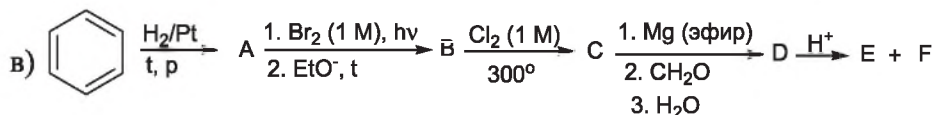
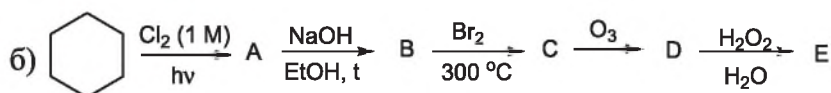
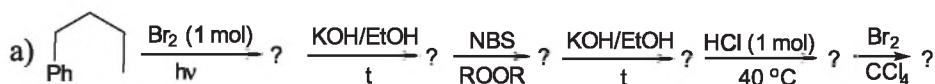


4.21. Укажите строение основных продуктов реакции свободно-радикального монохлорирования следующих соединений с указанием их относительного количества («больше – меньше»).

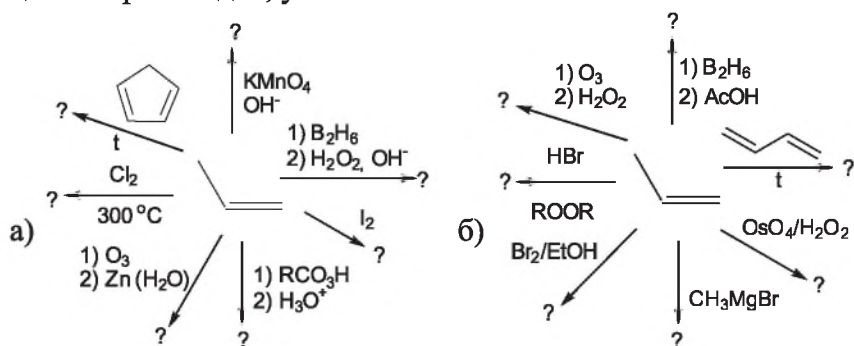


4.22. а) Укажите атомы (группы атомов) водорода в молекуле *транс*-6-метилгептена-2 в порядке уменьшения их реакционной способности в реакции свободнорадикального хлорирования. б) Напишите реакцию окисления этого соединения при действии $\text{OsO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$; охарактеризуйте пространственное строение продуктов, используя проекционные формулы Фишера. Укажите принадлежность продуктов к *эритро*- или *трео*-форме.

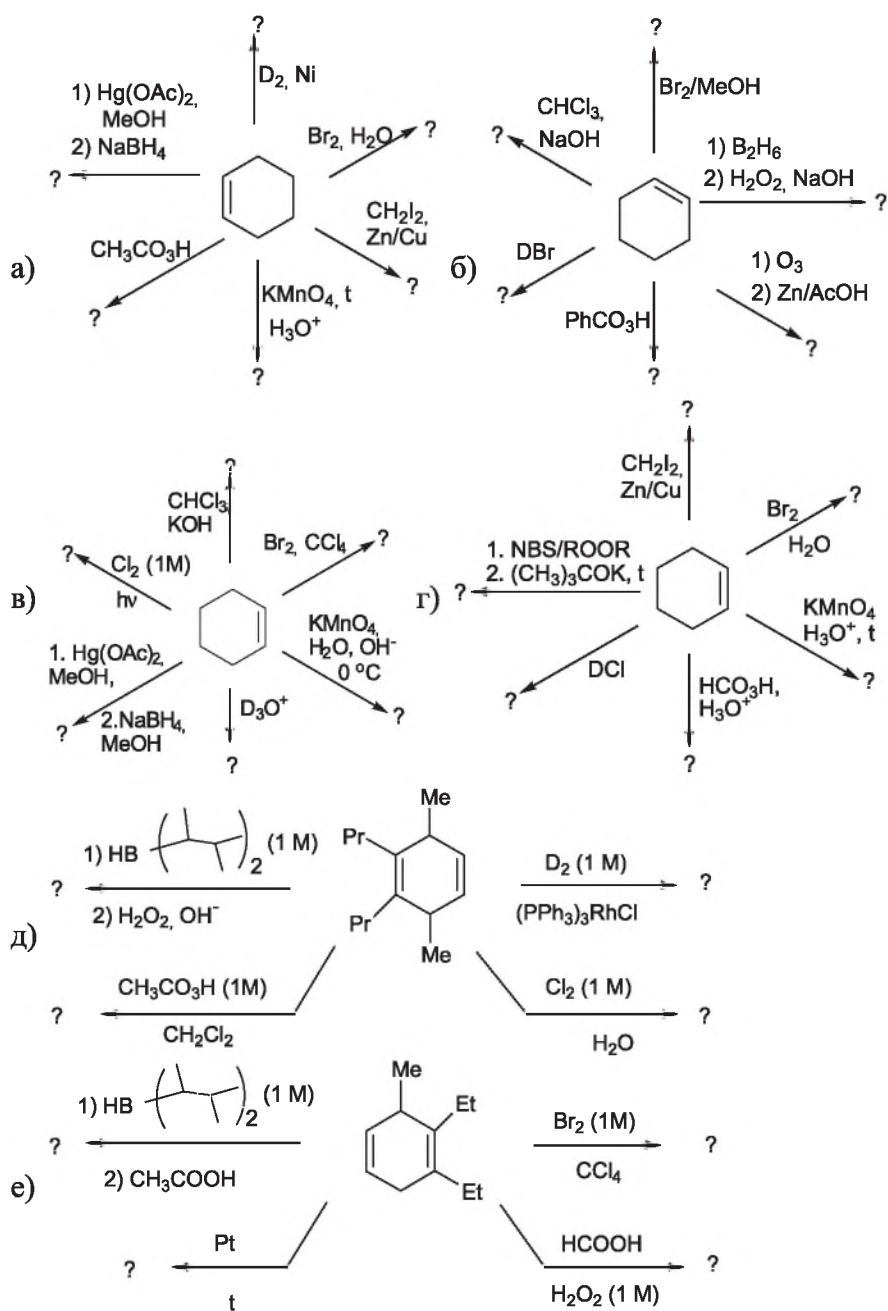
4.23. Заполните цепочку превращений.

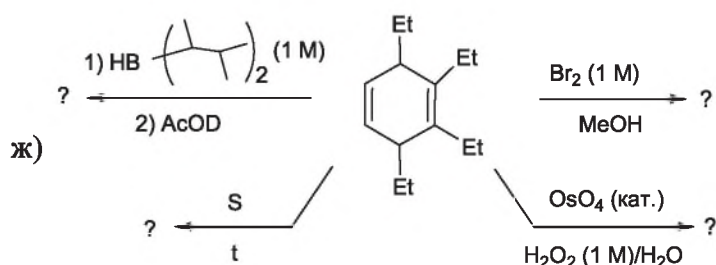


4.24. Изобразите строение образующихся продуктов, если реакция не происходит, укажите это.

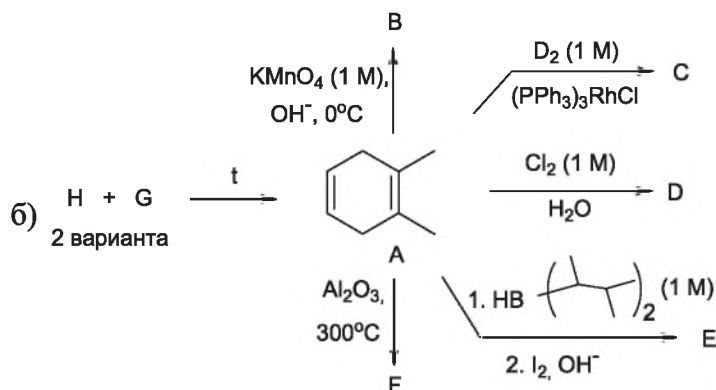
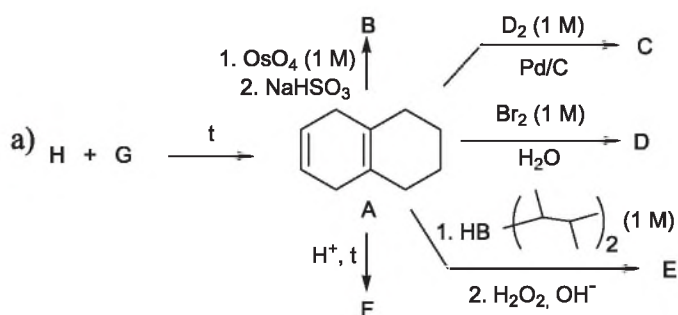


4.25. Установите строение образующихся продуктов, для реакций присоединения по кратной связи укажите стереохимические особенности.

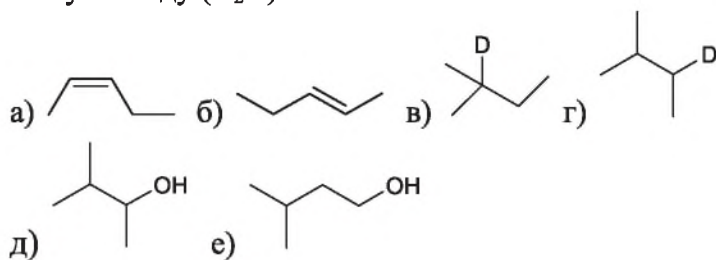




4.26. Определите строение основных продуктов **B-F** превращений соединения **A** с указанием стереохимического результата реакций (если в реакции образуется пара энантиомеров, достаточно изобразить лишь один), а также определите строение углеводородов **H** и **G**, из которых в одну стадию может быть получено соединение **A**.

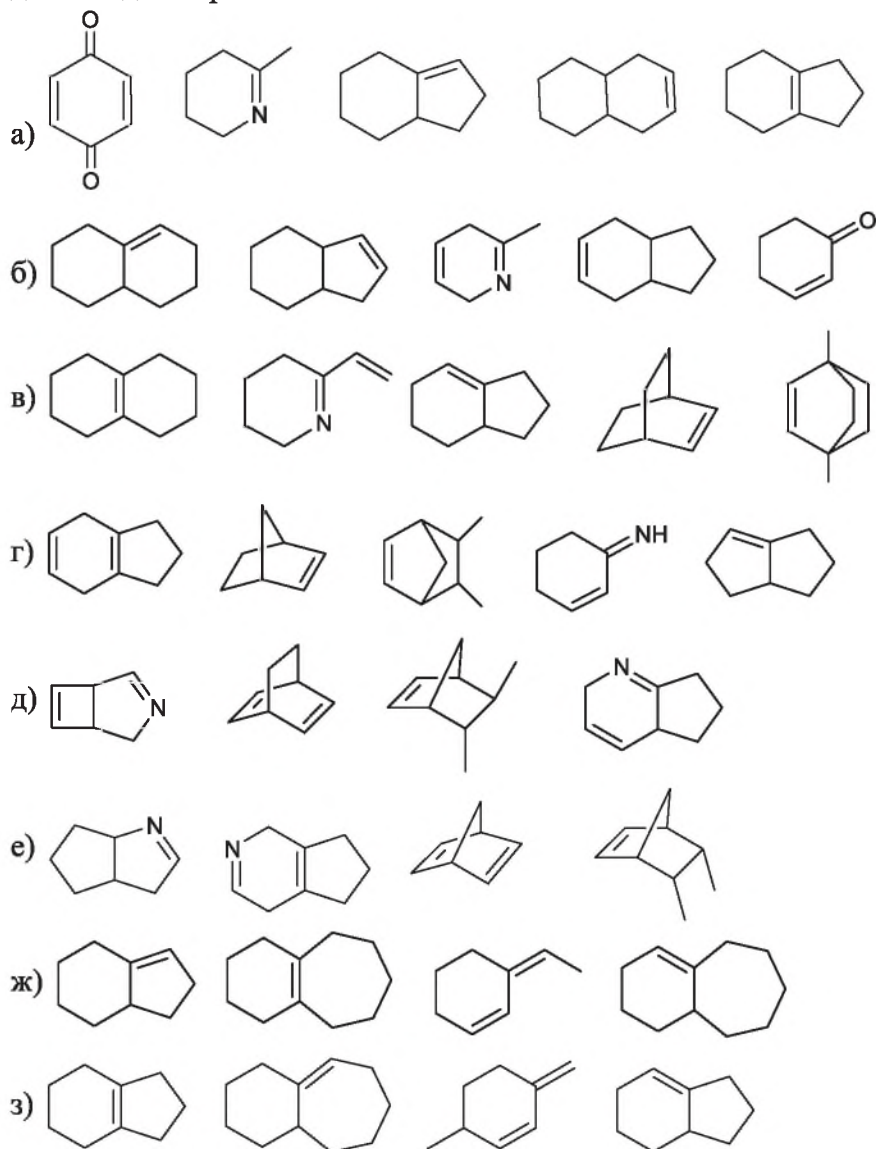


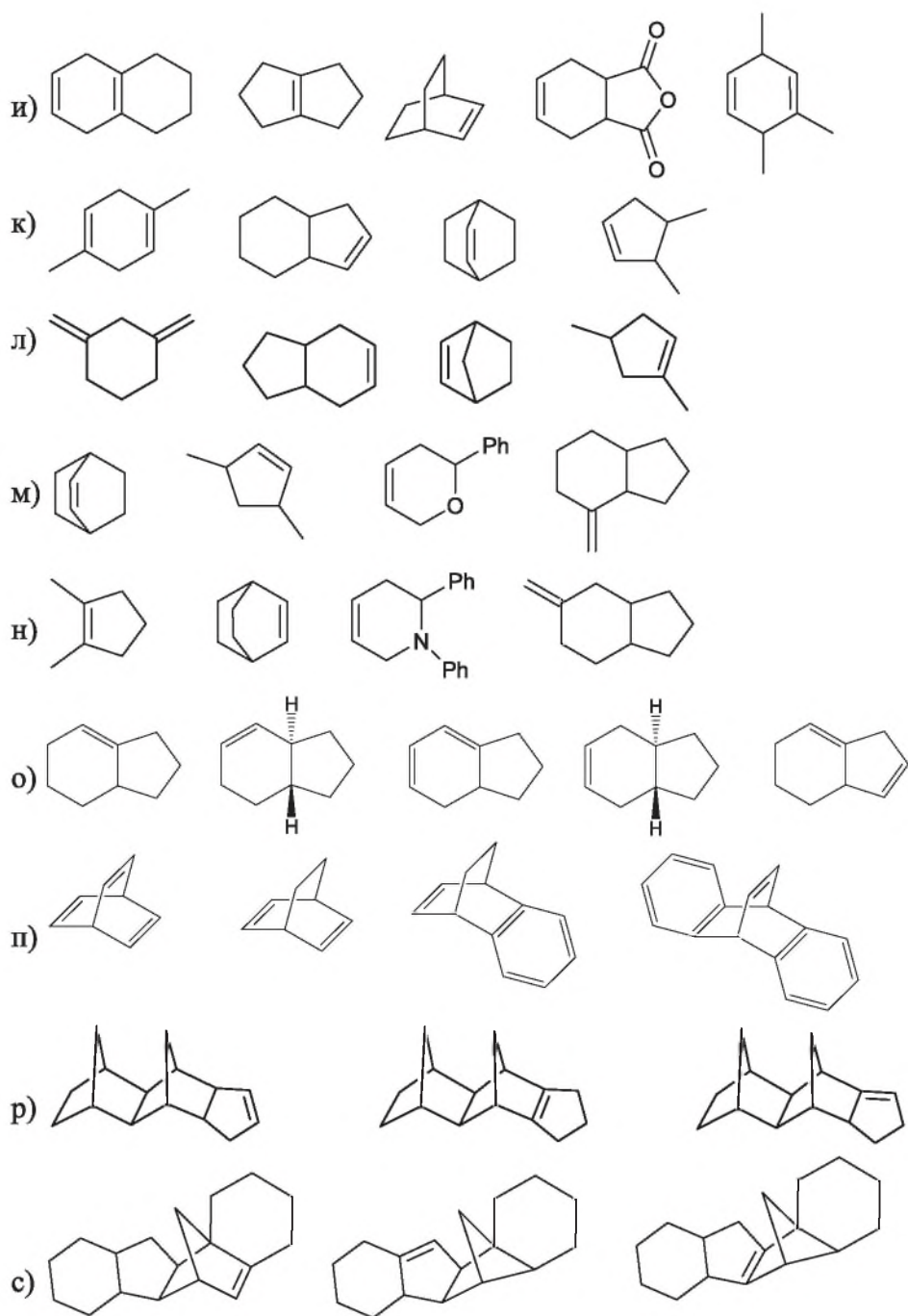
4.27. Предложите метод синтеза указанных соединений из неорганических реагентов. В качестве источника дейтерия использовать «тяжелую» воду (D_2O):

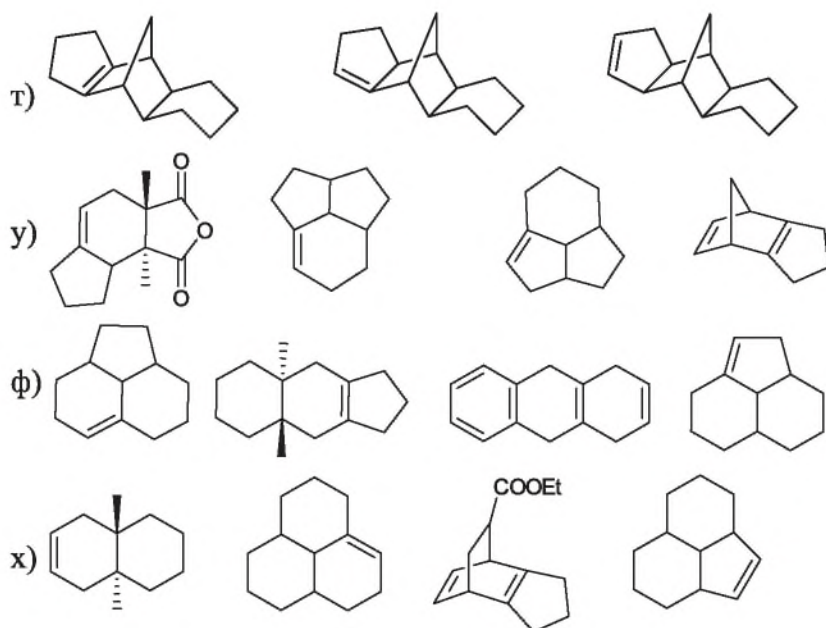


5. Диены

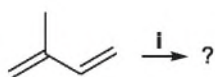
5.1. Какие из приведенных соединений могут быть получены по реакции Дильса – Альдера? Укажите строение соответствующего диена и диенофила.





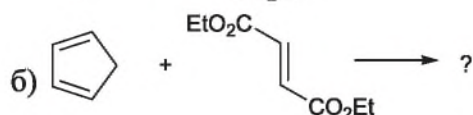
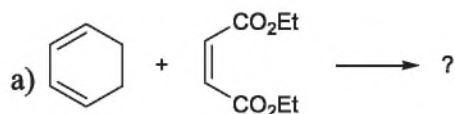


5.2. Установите строение продуктов реакций, которые происходят, если реакция не идет – укажите.

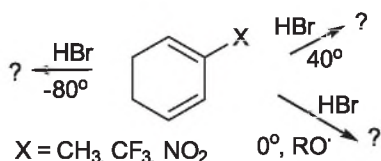


$i = \text{H}_2/\text{Pd}/\text{BaSO}_4, \text{Pb}^{2+}; \text{H}_2/\text{Pt}; \text{HBr}/\text{ROOR}; \text{HCl} (1\text{M});$
 $1. \text{O}_3, 2. \text{H}_2\text{O}; \text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4; \text{Br}_2 (1\text{M}); \text{PhCO}_3\text{H} (1\text{M});$
 $\text{Na}/\text{NH}_3 (\text{ж.}); \text{Na}/\text{толуол}, t; t; \text{акролеин}; \text{CH}_2\text{O}/\text{H}^+$

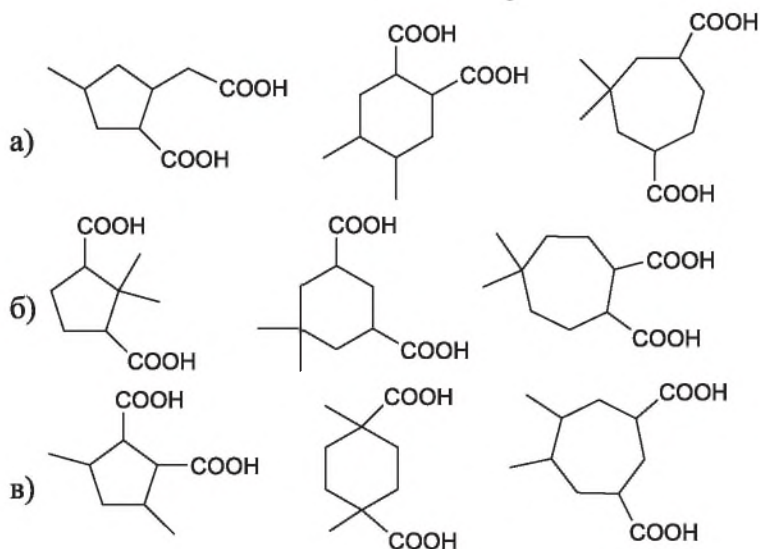
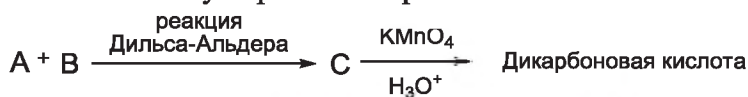
5.3. Опишите стереохимическое строение продуктов, образующихся в указанной реакции с использованием *R,S*-номенклатуры. Будет ли полученная смесь продуктов проявлять оптическую активность и почему? Для одного из продуктов напишите реакцию окисления надмуравьиной кислотой (HCO_3H) в воде. Сколько изомеров образуется в этом случае, будет ли смесь продуктов обладать оптической активностью?



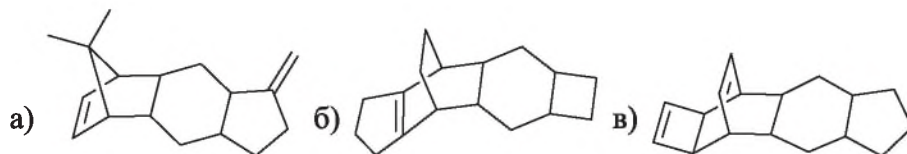
5.4. Укажите направление реакций, протекающих с одним молем бромоводорода:



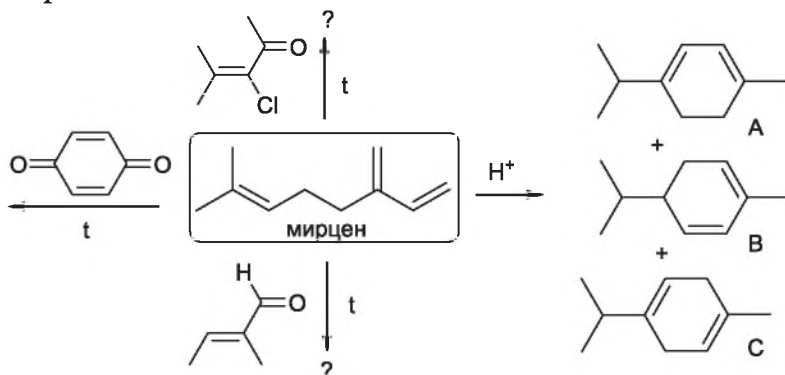
5.5. Из приведенных соединений укажите те, которые могли быть получены в две стадии по предложенной ниже схеме. Изобразите структуры А-С, а также, укажите, какие стереоизомеры дикарбоновой кислоты могут при этом образоваться.



5.6. Приведенное соединение может быть получено в результате двух последовательных реакций Дильса – Альдера, установите структуры его предшественников.

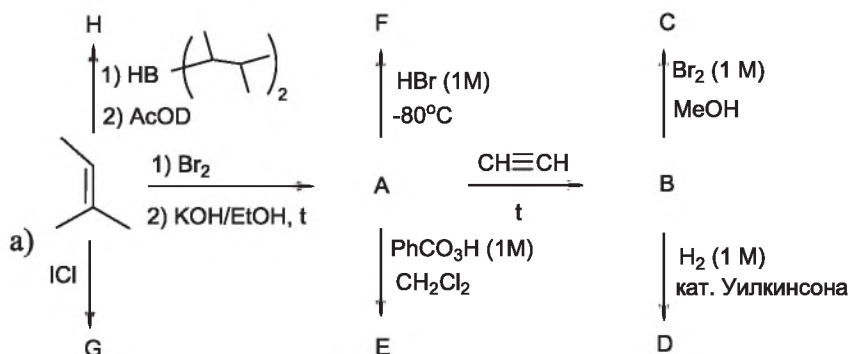


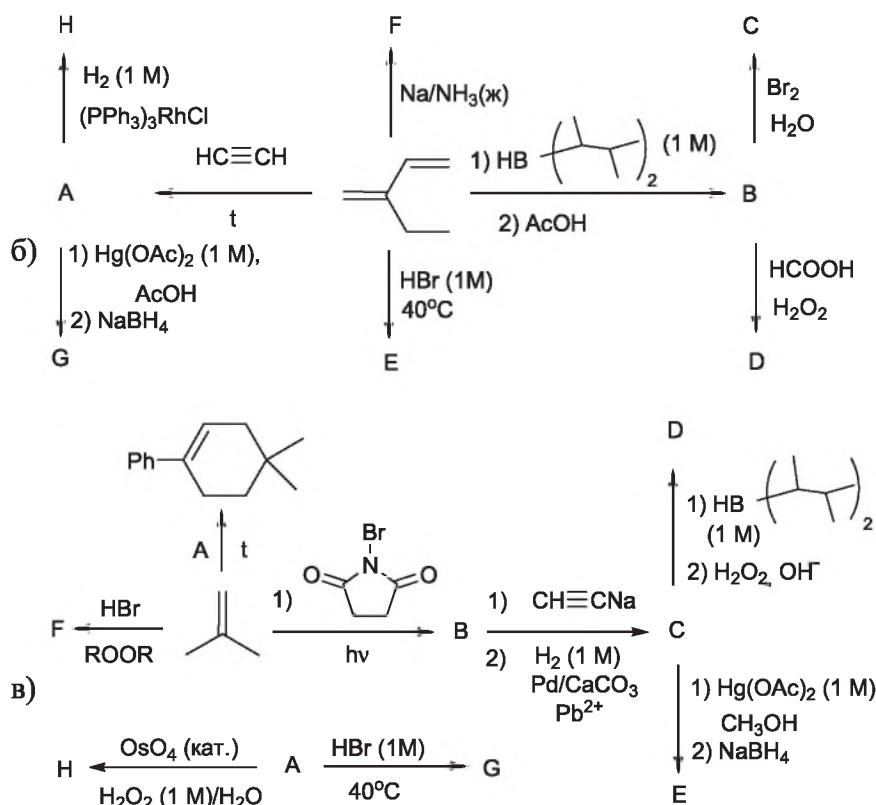
5.7. В результате кислотно-катализируемой перегруппировки природного монотерпена мирцена образуются диены А-С. Предложите механизмы этих изомеризаций, а также строение продуктов реакции мирцена с указанными реагентами с учетом пространственного расположения заместителей.



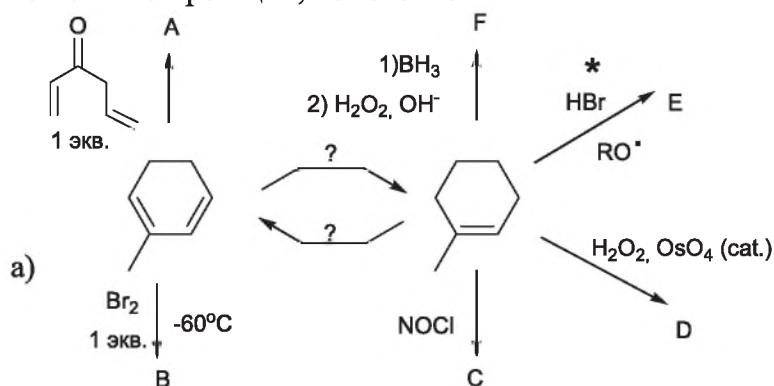
5.8. Соединение А обесцвечивает бромную воду и водный раствор KMnO_4 . После его исчерпывающего озонлиза и последующего восстановительного расщепления озонида образуются формальдегид H_2CO и альдегидокетон состава $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ в соотношении 2:1. а) Определите строение соединения А и напишите схемы указанных выше превращений. б) Напишите основные продукты реакции соединения А в реакции с HBr (1 экв.) при 50 и -80°C .

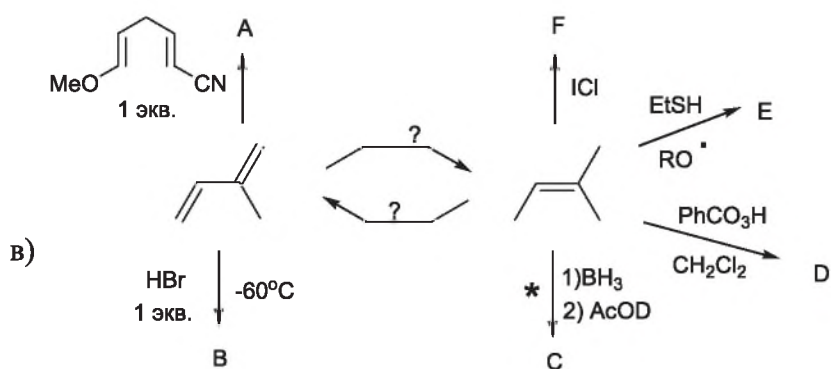
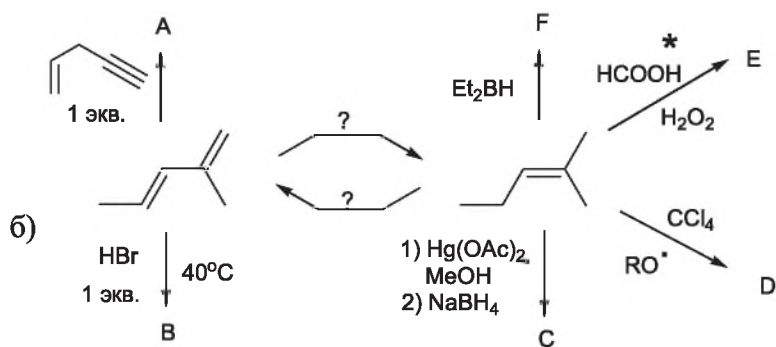
5.9. Заполните цепочку превращений.



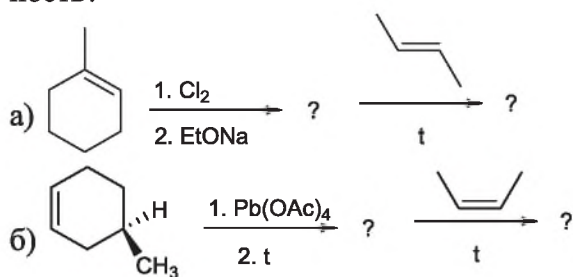


5.10. Дополните схему недостающими продуктами превращений диена и алкена, предложите метод их взаимопревращения, напишите механизм реакции, помеченной «*».

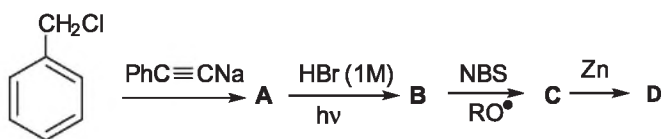




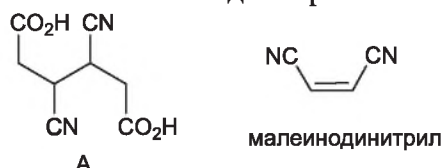
5.11. Осуществите цепочку превращений. Сколько стереоизомеров образуется на последней стадии, отметьте в них асимметрические центры. Проявляет ли полученная смесь оптическую активность?



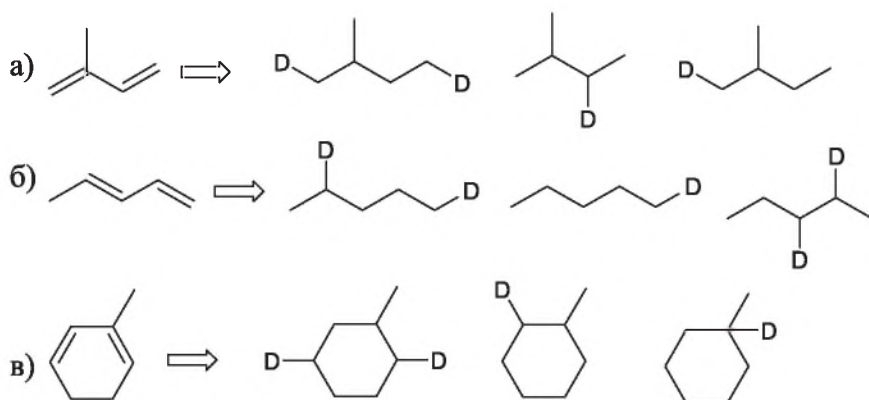
5.12. Установить строение соединений в цепи превращений. Является ли конечный продукт **D** хиральным, а полученная на последней стадии реакционная смесь оптически активной?



5.13. Предложите метод синтеза соединения **A**, исходя из неорганических соединений и малеинодинитрила.



5.14. Предложите рациональный путь превращения данного соединения в несколько стадий в указанные дейтерированные соединения, используя в качестве источника дейтерия EtOD, CH₃COOD и любые неорганические дейтерированные соединения.



5.15. Предложите способ превращения 2-метилбутадиена-1,3 в:
 а) 1,4-дибром-2-метилбутандиол-2,3; б) 4-дейтеро-3-метил-1,2,3-трихлорбутан.

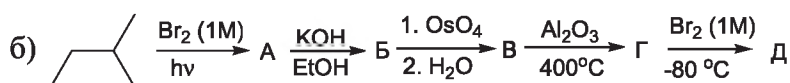
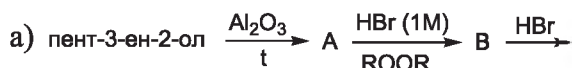
5.16. а) Составьте план синтеза соединения **A** (состава C₆H₈Br₂) из неорганических соединений, если известно, что исчерпывающий его озонлиз с последующим разложением озонида приводит к 2,5-дибромгександиовой (2,5-дибромадипиновой) кислоте. Напишите условия этого превращения.

б) Составьте план синтеза соединения **A** (состава C₈H₁₂) из неорганических соединений, если известно, что исчерпывающий его озонлиз с последующим разложением озонида приводит к 2-ме-

тилпропандиовой (2-метилмалоновой) и 3-оксобутановой кислотам. Напишите условия этого превращения.

в) Составьте план синтеза соединения А (состава C_9H_{14}) из неорганических соединений, если известно, что исчерпывающий его озонлиз с последующим разложением озонида приводит к 2-метилпропандиалу и пентан-2,4-диону. Напишите условия этого превращения.

5.17. Изобразите продукты превращений:

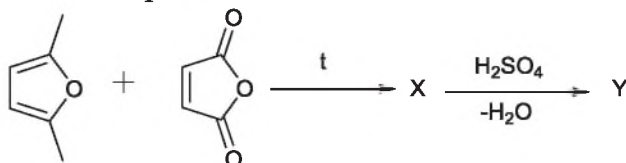


5.18. Предложите метод синтеза указанных соединений из неорганических соединений, применяя на одной из стадий реакцию Дильса – Альдера: а) 6-оксогептановая кислота; б) октан-2,7-дион; в) 6-оксогептаналь; г) 3,4-дибромадипиновая (3,4-дибром-гександиовая) кислота.

5.19. Исходя из неорганических соединений, синтезируйте указанные соединения; для введения дейтерия используйте DCl:

- а) 2-дейтеро-3-хлорбутан-1,4-диол;
- б) 1-дейтеро-4-хлорбутан-2,3-диол.

5.20. Определите структуру соединений X и Y и приведите механизм образования ароматического соединения Y.



5.21. а) Полимеризация 2,3-диметилбутадиена-1,3 привела к образованию полимера со средней молекулярной массой 12300. Нарисуйте структуру полимера и укажите, из какого количества мономерных звеньев состоит усреднённая молекула полимера. Установите строение продукта окисления указанного полимера горячим водным раствором $KMnO_4$.

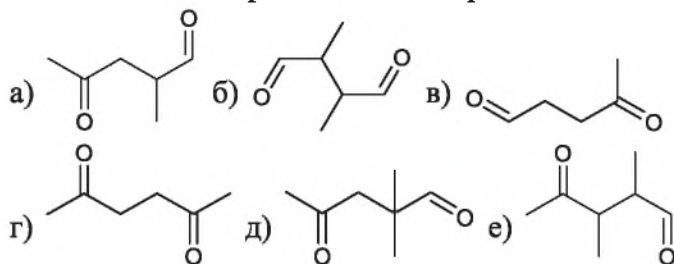
б) Полимеризация 2-метилбутадиена-1,3 привела к образованию полимера со средней молекулярной массой 17 000. Нарисуйте

структуру полимера и укажите, из какого количества звеньев состоит усреднённая молекула полимера. Установите строение продукта окисления указанного полимера водным раствором $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{SO}_4$.

5.22. а) Сополимеризация эквимольной смеси бутадиена-1,3 и метакриловой кислоты ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$) приводит к водорастворимому полимеру. Напишите механизм радикальной реакции сополимеризации и нарисуйте структуру полимера. Установите структуру продукта окисления этого полимера горячим водным раствором KMnO_4 .

б) Сополимеризация эквимольной смеси 2,3-диметилбутадиена-1,3 и акрилонитрила ($\text{CH}_2=\text{CHCN}$) приводит к получению синтетического каучука. Напишите механизм радикальной реакции сополимеризации и нарисуйте структуру полимера. Установите структуру продукта озонлиза с последующим разложением озонида этого полимера.

5.23. Каучукоподобный полимер подвергли озонлизу с последующей обработкой цинком и водой. Выделили единственный органический продукт указанного строения. Напишите формулы полимера и мономера, из которого был получен этот полимер. Напишите механизмы реакций полимеризации и озонлиза.

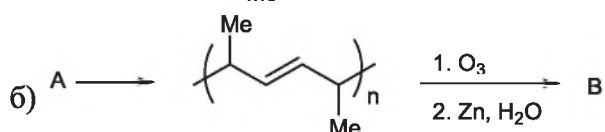
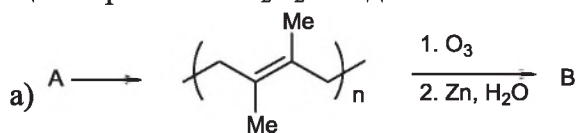


5.24. Напишите структуру полимера, образующегося при полимеризации указанного диена. Предложите строение продуктов реакции этого полимера с бромом в CCl_4 , перманганатом калия в кислой среде при нагревании: а) хлоропрен (2-хлорбутадиен-1,3); б) изопрен (2-метилбутадиен-1,3).

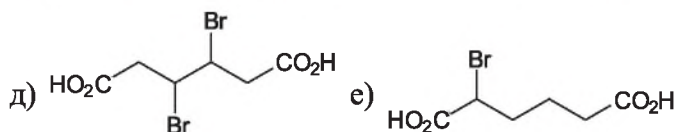
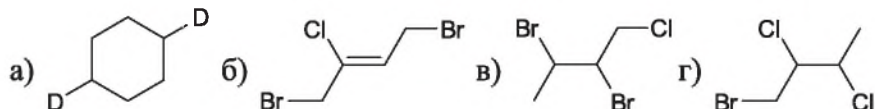
5.25. а) Напишите структуру полимера, образующегося при катионной полимеризации циклогексадиена-1,3. Установите строение основного продукта озонлиза этого полимера с последующей обработкой H_2O_2 в воде.

б) Напишите структуру полимера, образующегося при катионной полимеризации 4-метилпентадиена-1,3. Установите строение основного продукта озонирования этого полимера с последующей обработкой Zn/AcOH .

5.26. При полимеризации мономера **A** образуется полимер, показанный на рисунке. Определите структуру **A** и продукта **B**, образующегося в результате озонлиза данного полимера с последующей обработкой H_2O_2 в воде.



5.27. Предложите методы синтеза указанных соединений, исходя из неорганических реагентов:

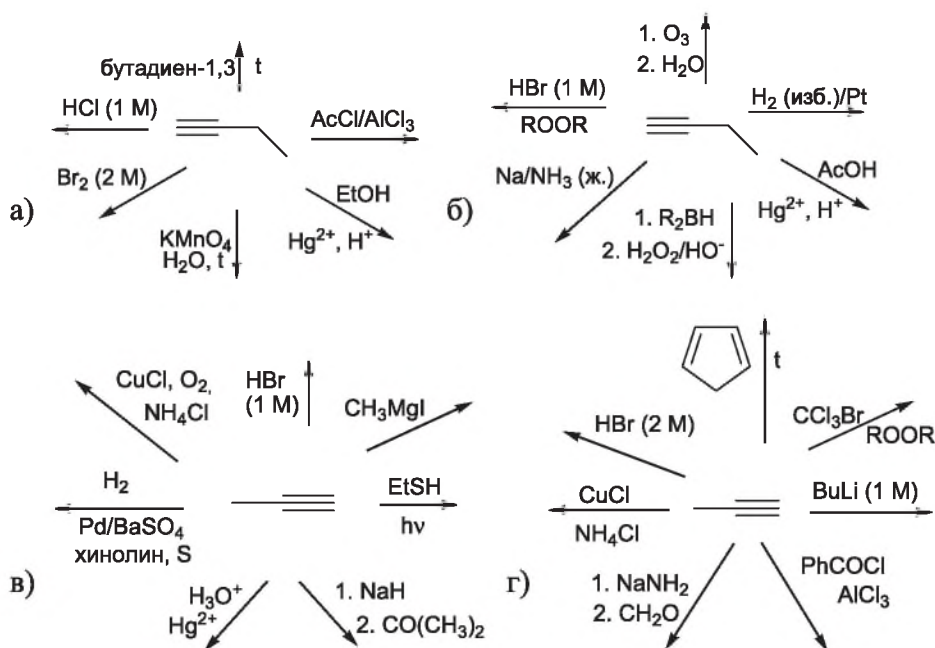


6. Алкины

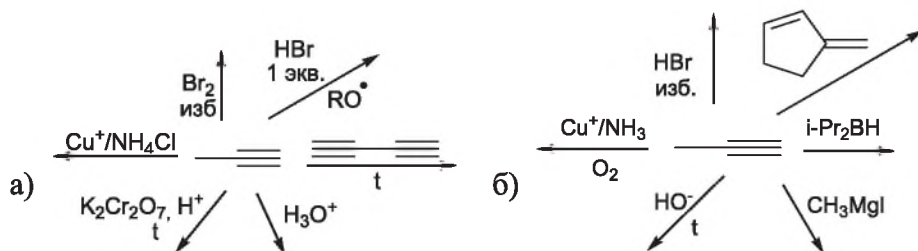
6.1. Предложите качественные реакции, с помощью которых можно отличить следующие вещества, находящиеся в неподписанных склянках. Опишите последовательность проведения анализа (что планируется прибавить, что будет наблюдаться). Напишите необходимые уравнения реакций:

- бутадиен-1,3, бут-1-ен-3-ин, бицикло[1,1,0]бутан;
- 1-бромбутен-2, 2-метилбутен-2, 2-метилбутан и 3-метилбутин-1;
- 1-бром-1-фенилэтан, 1-бром-1-фенилэтилен и фенилацетилен.

6.2. Установите продукты следующих превращений:



6.3. Приведите продукты реакций, если они происходят:

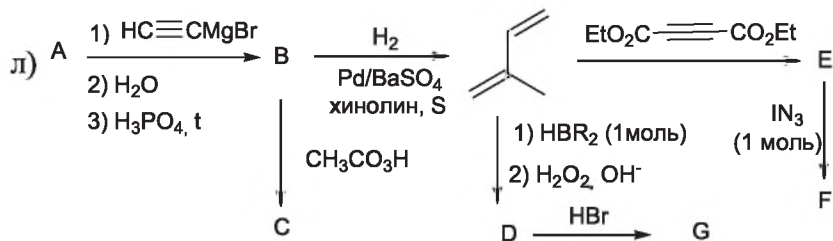
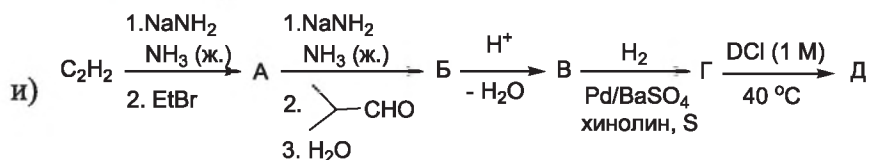
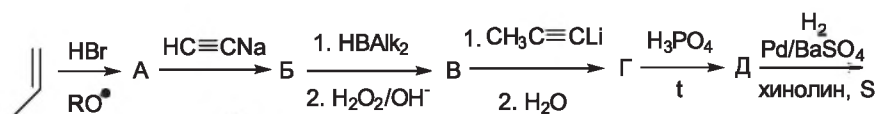
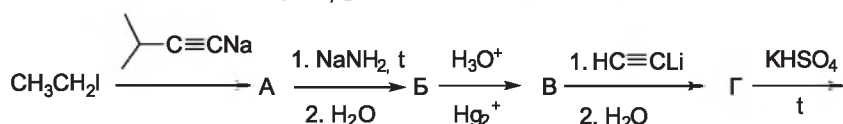


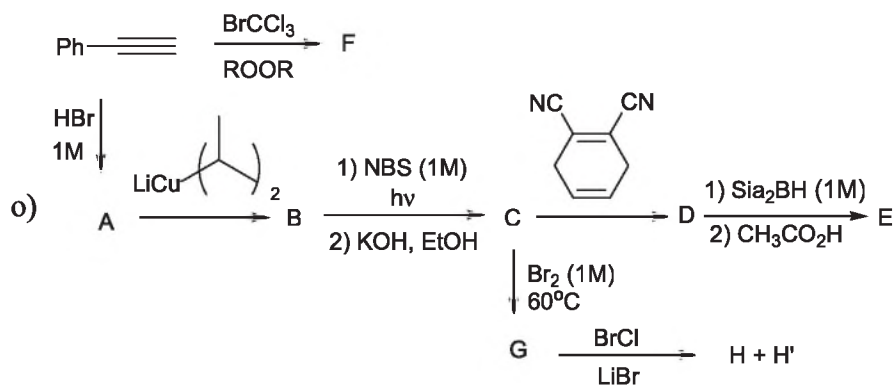
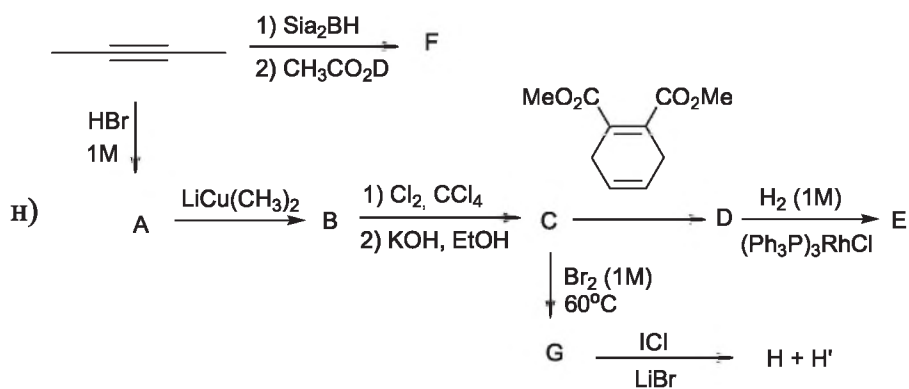
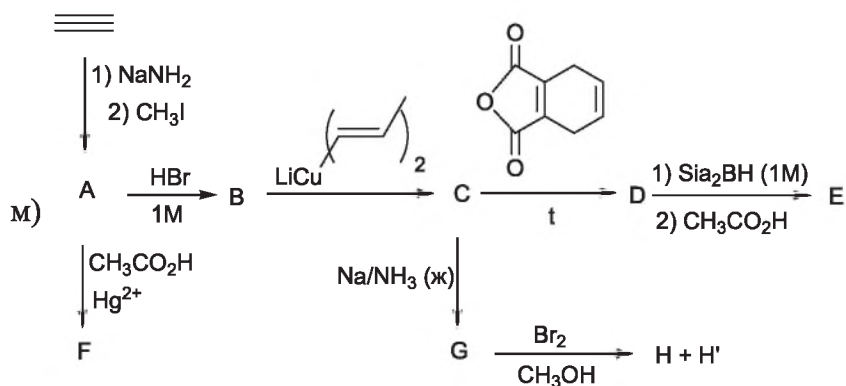


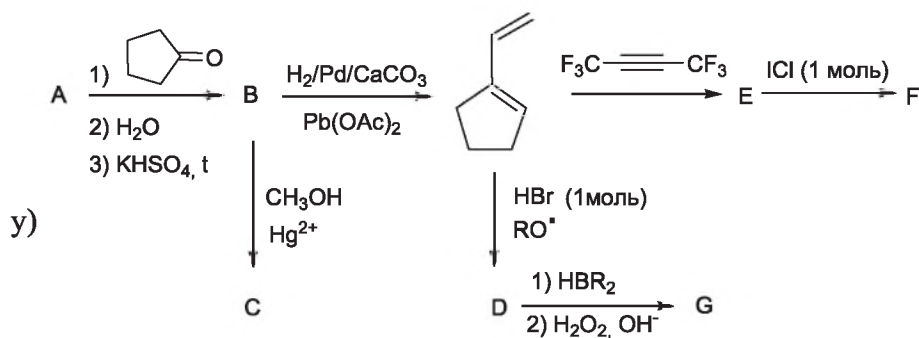
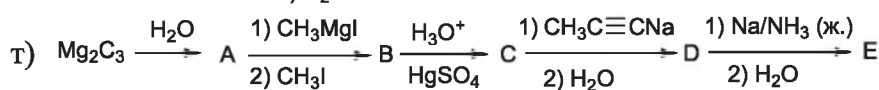
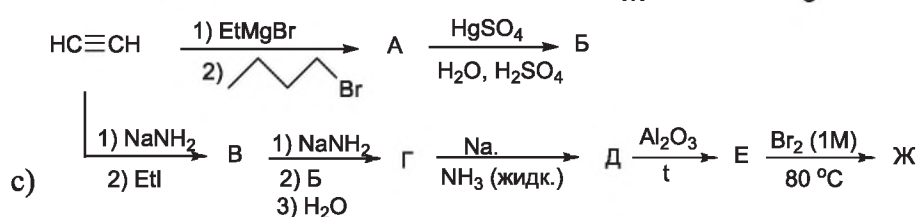
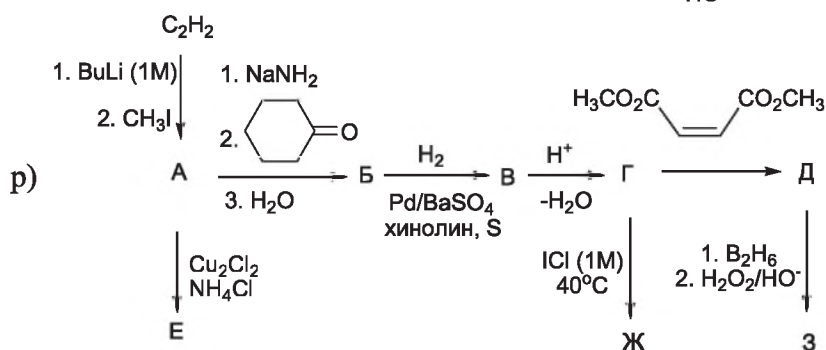
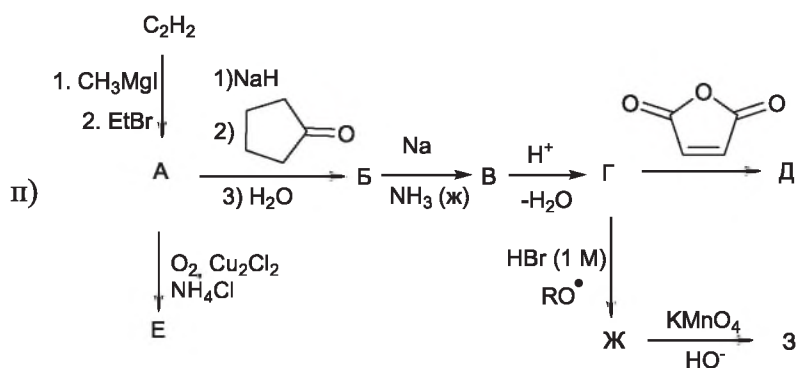
в) [1-(циклогекса-1,4-диенил)этил]бензол, 4-фенилпент-2-ин-1-ол, 3-фенилбутан-2-он и 3-фенилбутаналь.

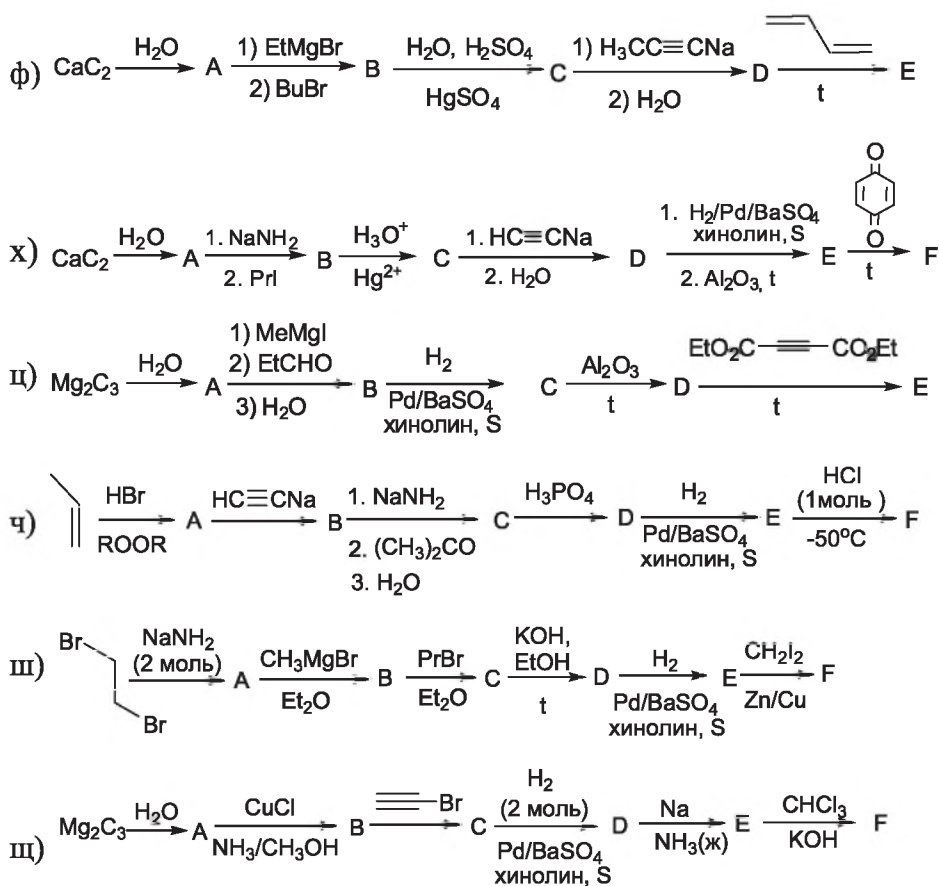
a)



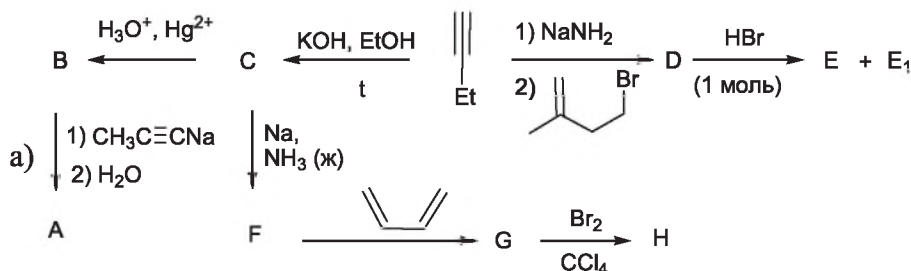


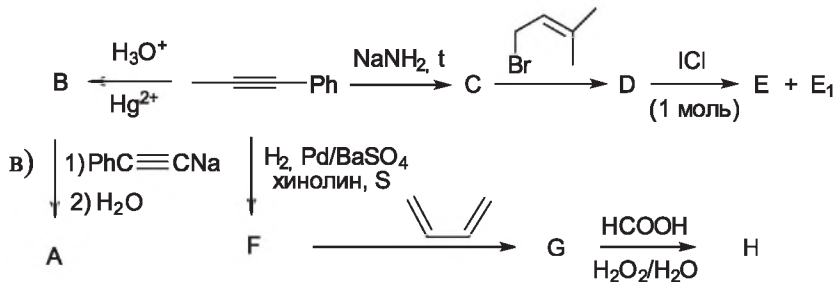






6.6. Определите строение соединений А-Н. Сколько стереоизомеров продукта Н образуется? Обладает ли их смесь оптической активностью? Объясните, почему из соединения D может образовываться два изомера – E и E₁.

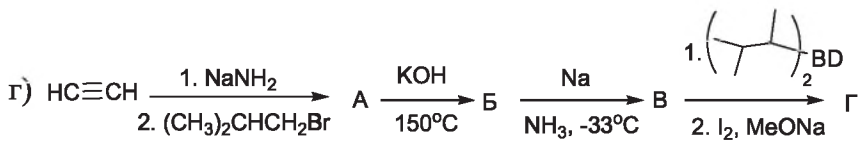


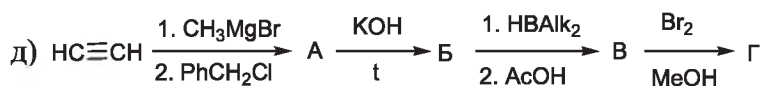


а) $C_2H_2 \xrightarrow[2) MeI]{1) NaNH_2} A \xrightarrow[2) EtBr]{1) NaNH_2} B \xrightarrow{Na/NH_3 (ж)} C \xrightarrow[t]{\text{схема 1}} D \xrightarrow[2) Zn/H_2O]{1) O_3} E$

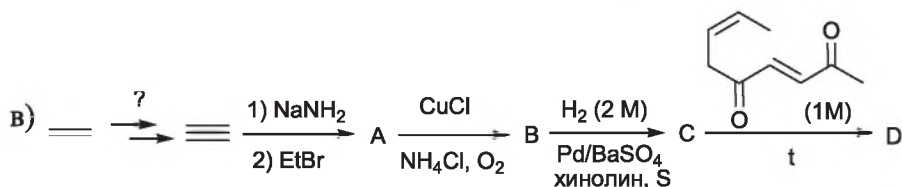
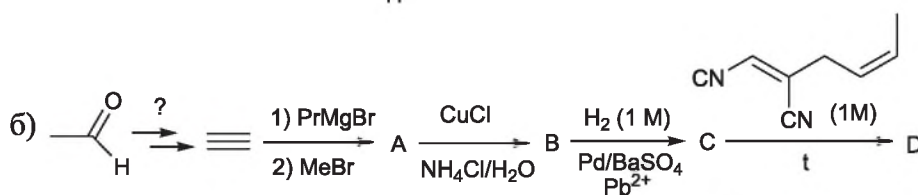
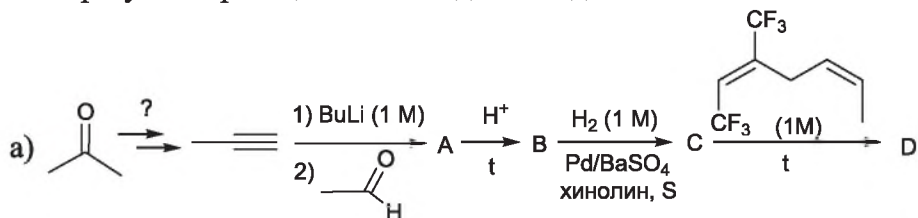
б) $C_2H_2 \xrightarrow[2) MeI]{1) NaNH_2} A \xrightarrow[2) MeI]{1) NaNH_2} B \xrightarrow[H_2]{Pd/BaSO_4, \text{хинолин, S}} C \xrightarrow[t]{\text{схема 2}} D \xrightarrow[2) Zn/H_2O]{1) O_3} E$

в) $\text{схема 3} \xrightarrow[2) H_2O]{1. NaNH_2, t} A \xrightarrow[NH_4Cl]{CuI, O_2} Б \xrightarrow[Pd/CaCO_3, PbO]{H_2 (2M)} B \xrightarrow[HCO_2H]{H_2O_2 (1 M)} Г$

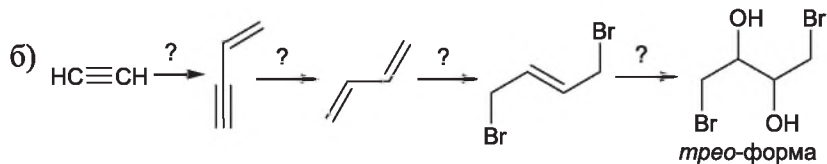
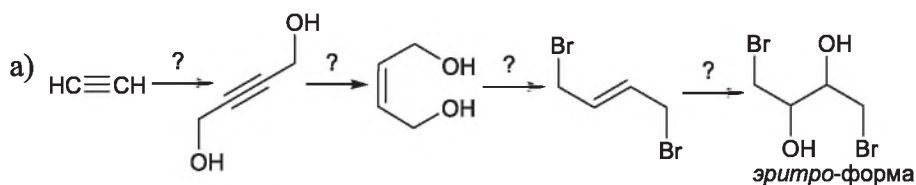




6.8. Заполните цепочку превращений. Укажите стереохимический результат реакции на последней стадии.



6.9. Предложите реагенты для проведения указанных превращений.



6.10. Определить строение соединений А-Г. Соединение А – ациклическое, не содержит сопряжённых кратных связей и не даёт качественной реакции с реактивом Толленса.

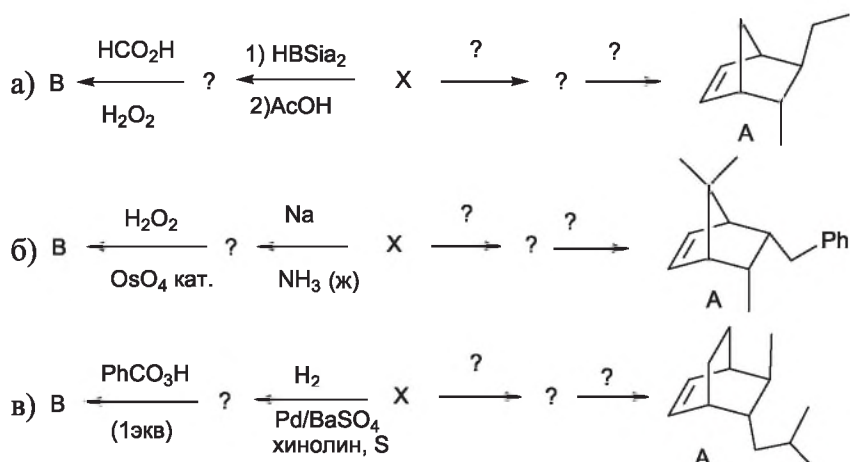


6.11. При взаимодействии ацетилена с HCN в присутствии солей меди образуется соединение **А** (которое также получают каталитической реакцией пропилена в токе O_2 и NH_3). При взаимодействии **А** с 1,3-бутадиеном образуется соединение **В**, реакция которого с надмуравьиной кислотой в воде приводит к соединению **С**.

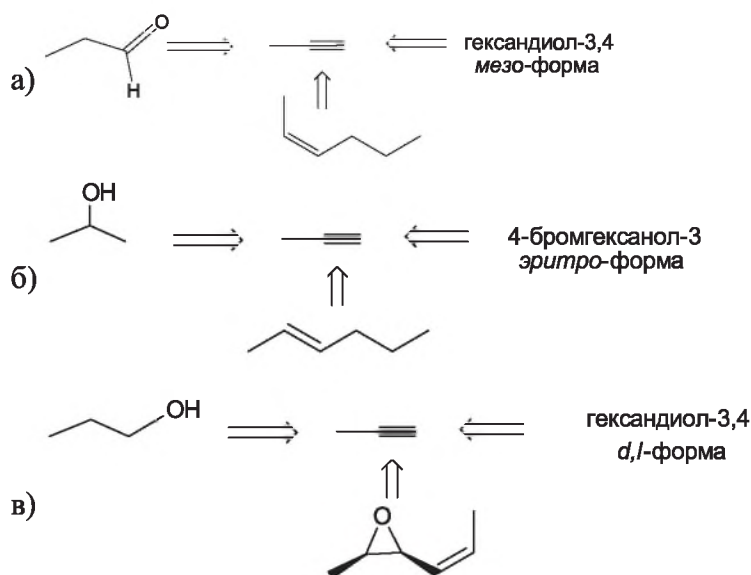
а) Установите строение соединений **А-С**.

б) Охарактеризуйте стереохимический результат каждой из упомянутых реакций: сколько стереоизомеров образуется, является ли реакционная смесь оптически активной и почему.

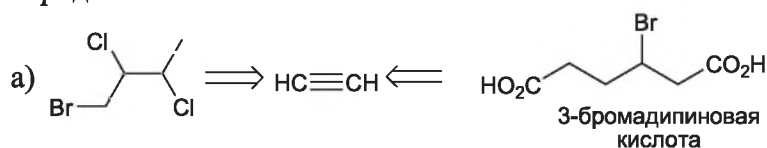
6.12. Установите строение ациклического углеводорода **Х**, предложите условия и реагенты для превращения его в бициклический продукт **А**, определите пространственное строение соединения **В**, которое получается из **Х** в указанных условиях.

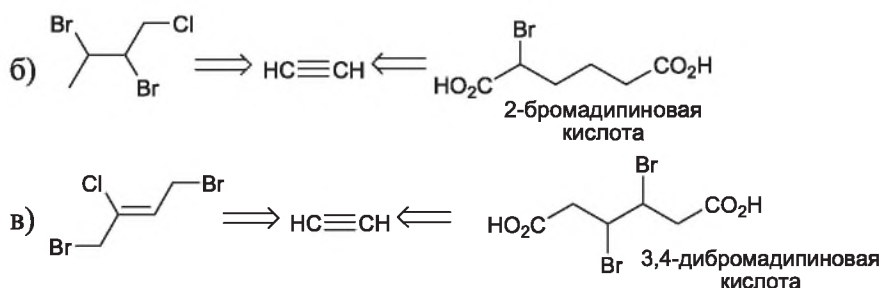


6.13. Предложите рациональный путь синтеза указанных соединений, используя в качестве источника углерода только пропин.

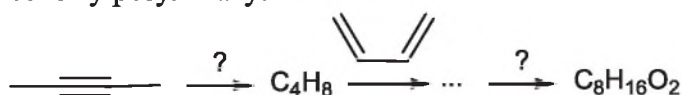


6.14. Предложите рациональный путь синтеза указанных соединений, используя только ацетилен в качестве источника атомов углерода.



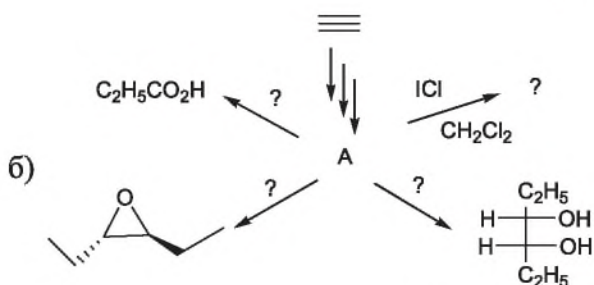
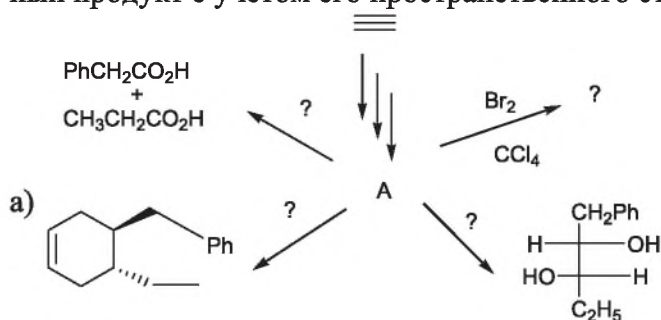


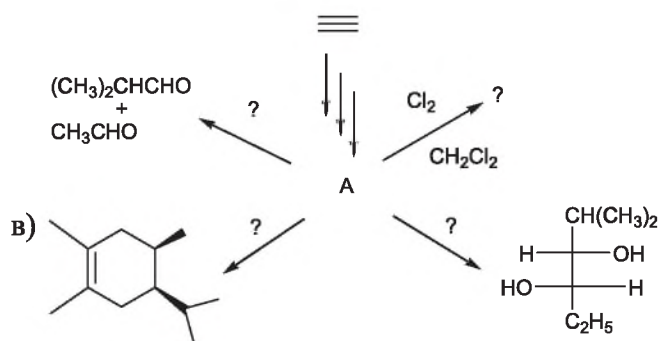
6.15. Укажите строение соединений и условия реакций в цепочке превращений, приводящей на последней стадии к указанному стереохимическому результату.



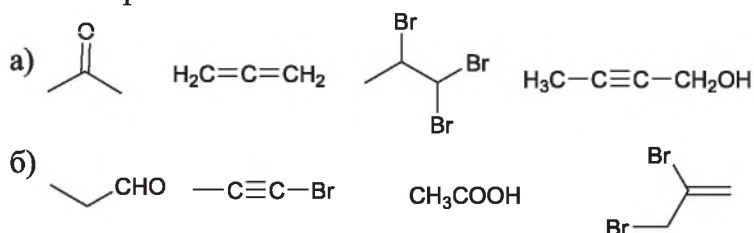
- а) смесь двух *мезо*-форм;
- б) смесь двух энантиомеров;
- в) смесь четырех стереоизомеров.

6.16. Из ацетилена и любых необходимых реагентов в три стадии синтезируйте соединение **A**. Определите отмеченные знаком «?» условия превращения **A** в указанные продукты, а также неизвестный продукт с учетом его пространственного строения.





6.17. Предложите условия для получения следующих соединений из пропина:



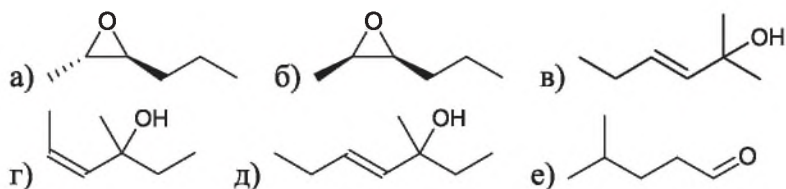
6.18. а) Предложите метод синтеза (*E*)-3-метилгепт-4-ен-3-ола, исходя из неорганических соединений. Укажите строение основного продукта дегидратации этого соединения и последующего взаимодействия продукта дегидратации с 1 молем Br_2 при -80°C .

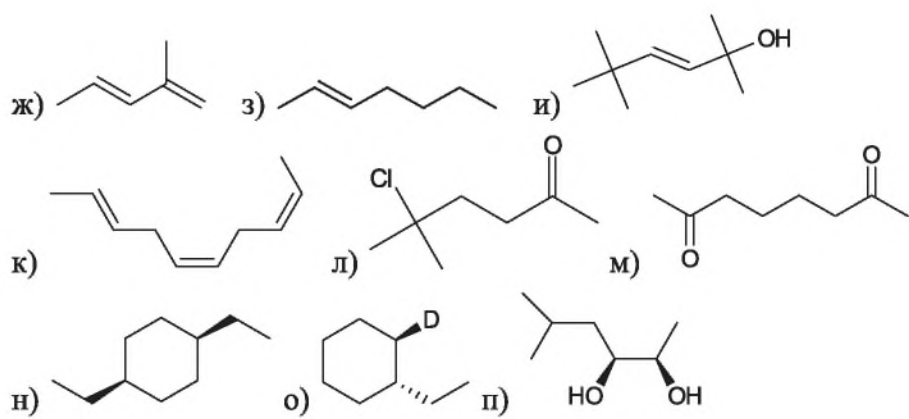
б) Предложите метод синтеза (*Z*)-3-метилгекс-4-ен-3-ола, исходя из неорганических соединений. Укажите строение основного продукта дегидратации этого соединения и последующего взаимодействия продукта дегидратации с 1 молем Br_2 при 50°C .

6.19. Предложите метод синтеза из неорганических реагентов:

- а) (*Z*)-4-метилпентен-2; б) (*E*)-метилпентен-3-ола-2;
 в) (*Z*)-2-метилгексен-3-ола-2; г) (*E*)-2-метилгексен-3-ола-2.

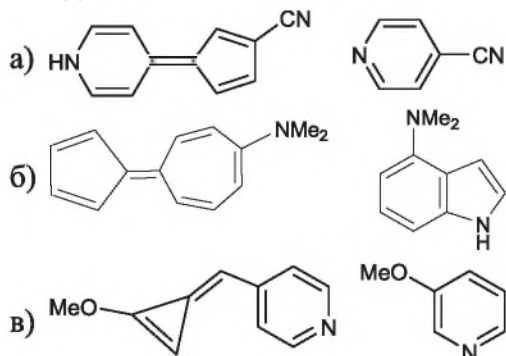
6.20. Исходя из неорганических соединений, предложите метод синтеза указанного соединения.



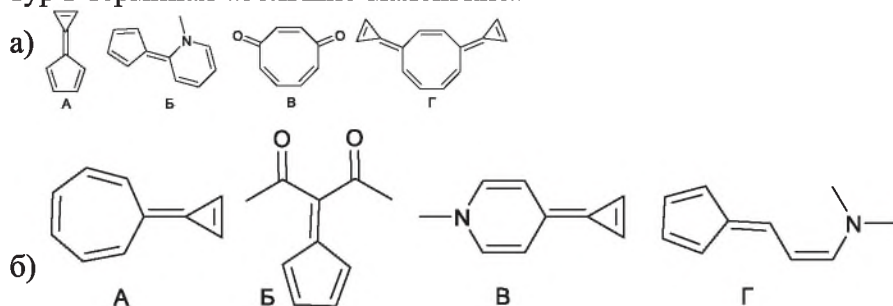


7. Ароматические соединения

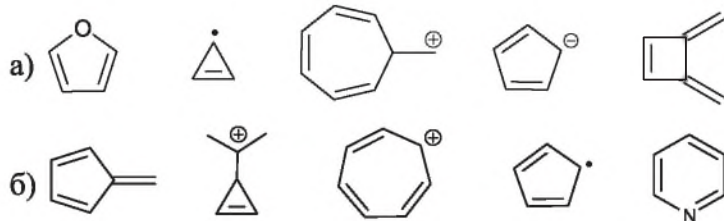
7.1. С помощью резонансных структур предскажите, у какого из двух приведенных соединений следует ожидать больший по величине дипольный момент.

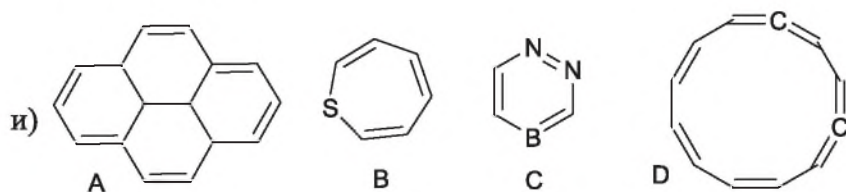
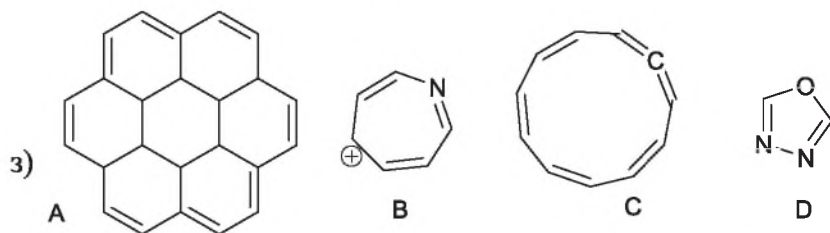
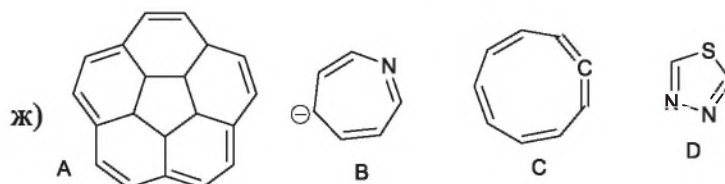
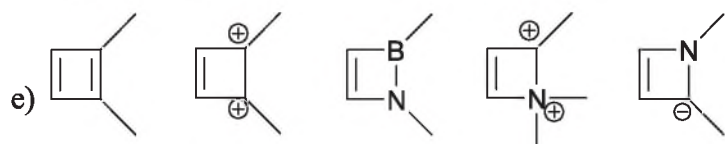
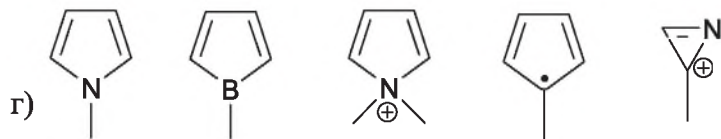
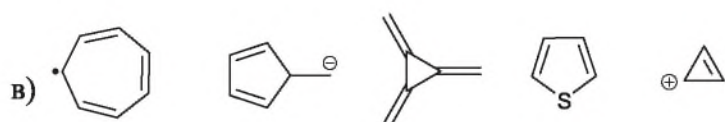


7.2. Оцените величины дипольных моментов следующих структур в терминах «большие-маленькие»

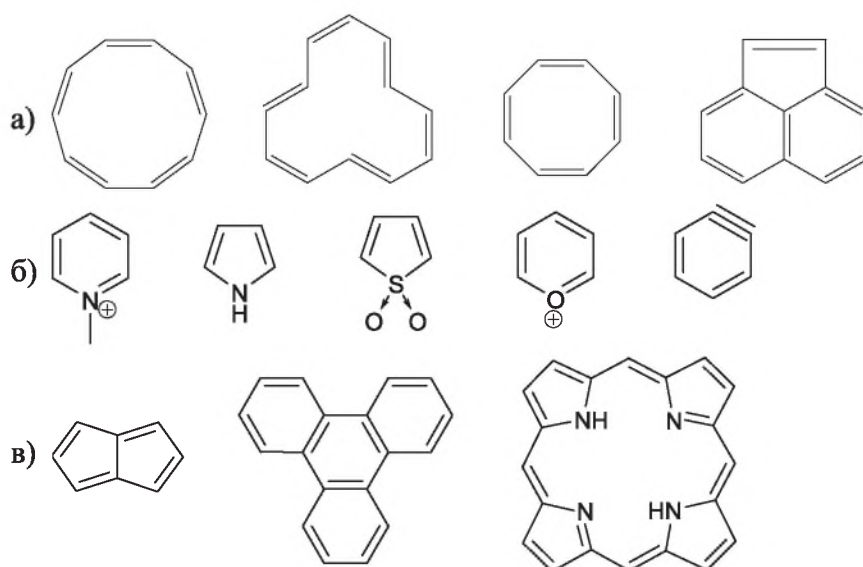


7.3. Найдите среди приведенных структур ароматические, анти-ароматические и неароматические. Объясните свой выбор.

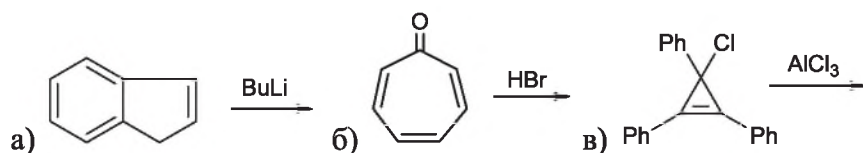




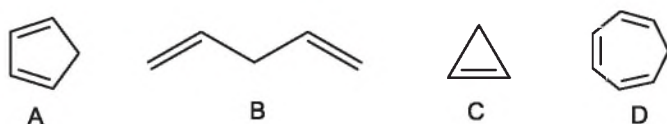
7.4. Охарактеризуйте приведенные ниже структуры в терминах «ароматические», «неароматические», «антиароматические».



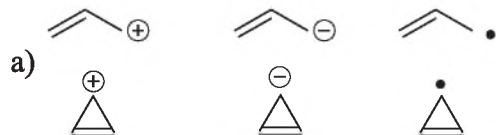
7.5. В результате следующих реакций образуются устойчивые (в инертной атмосфере) солеобразные продукты. Что это за продукты? Объясните, как они образуются и почему устойчивы?

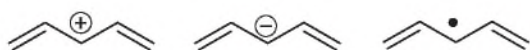


7.6. Расставьте структуры **A-D** в порядке уменьшения CH -кислотности, ответ поясните.



7.7. Сравните устойчивость ациклического катиона, аниона и радикала с соответствующими циклическими аналогами. В каких случаях и почему наблюдаются существенные различия?

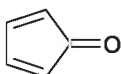




б)



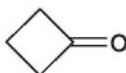
7.8. Расставьте структуры **A-D** в порядке уменьшения величины дипольного момента, ответ поясните.



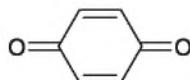
A



B

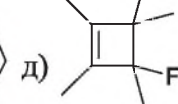
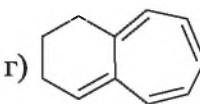
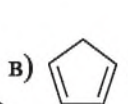
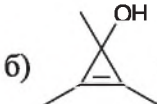
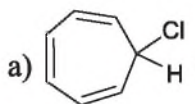


C

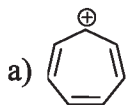


D

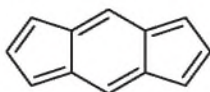
7.9. Предложите реагенты, позволяющие превратить приведенные неароматические соединения в ионные формы, обладающие ароматичностью согласно критериям Хюккеля.



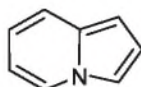
7.10. Среди приведенных структур выберите ароматические и аргументируйте свой выбор с помощью критериев ароматичности Хюккеля.



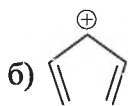
A



B



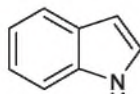
C



A



B



C

7.11. Приведите по одному примеру моноциклических соединений с указанной брутто-формулой, которую можно охарактеризовать как ароматическую, антиароматическую и неароматическую: а) C_3H_3NS ; б) $C_3H_4N_2$; в) C_3H_3ON .

7.12. Расположите приведенные ниже соединения в ряд по убыванию реакционной способности в реакции ароматического электрофильного замещения, аргументируйте свой выбор с привлечени-

ем электронных эффектов заместителей. Укажите направление электрофильной атаки:

а) бензол, ацетофенон (ацетилбензол), N,N-диметиламинобензол, бромбензол;

б) бензол, нитробензол, анизол (метоксибензол), хлорбензол;

в) бензол, бензонитрил, фенол (этоксибензол), бромбензол;

г) бензол, нитробензол, толуол, ацетанилид.

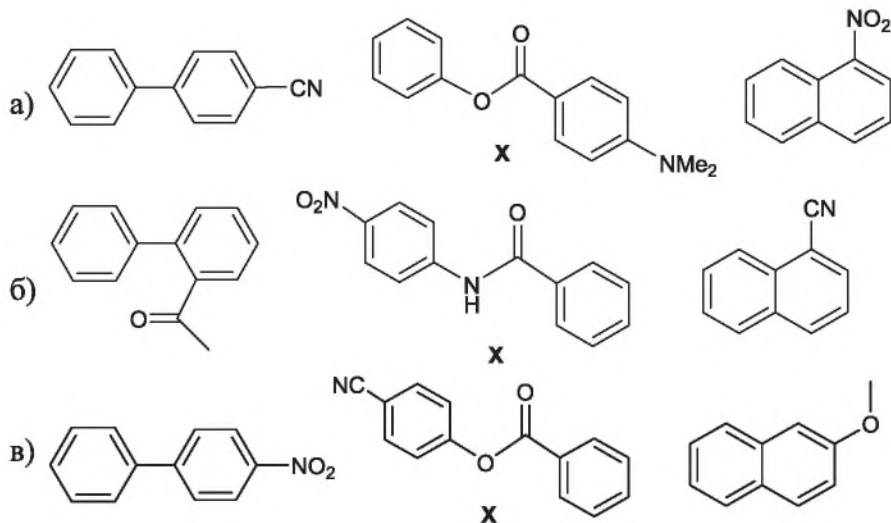
7.13. Расположите приведенные ниже соединения в ряд по возрастанию активности в реакциях ароматического электрофильного замещения. Для последнего соединения из списка укажите предпочтительное направление электрофильной атаки, свой ответ аргументируйте с помощью резонансных структур σ -комплекса:

а) бензол, анизол (метоксибензол), трифторметилбензол, *мета*-диметилбензол, *пара*-диметилбензол, *пара*-метиланизол;

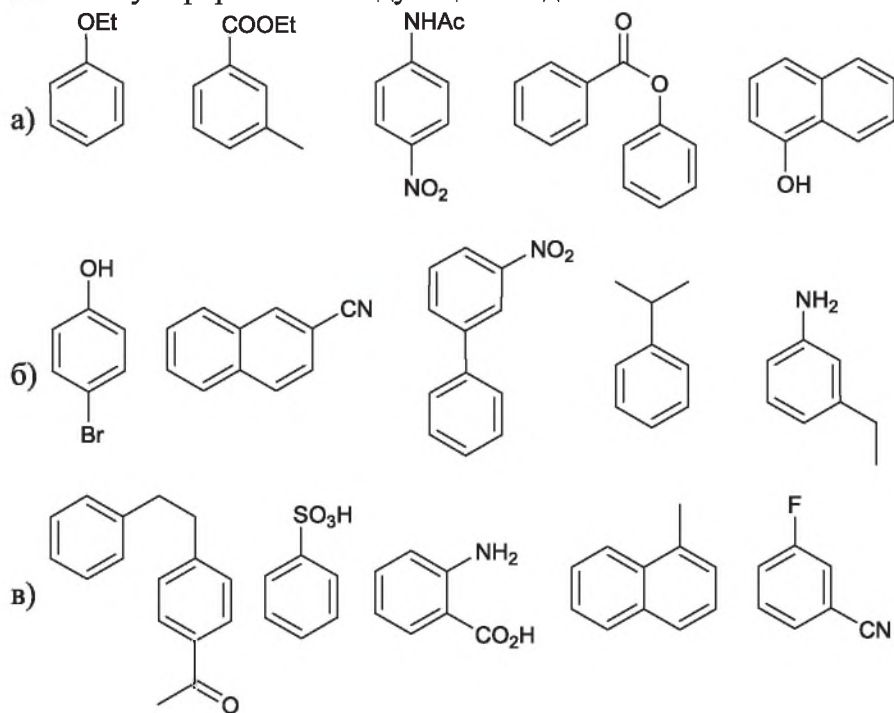
б) бензол, N,N-диметиланилин, бензойная кислота, *мета*-дихлорбензол, *пара*-дихлорбензол, *орто*-нитрохлорбензол.

7.14. Сравните реакционную способность нитробензола и нитрозобензола в реакциях ароматического электрофильного замещения. Свой ответ подтвердите необходимыми резонансными структурами.

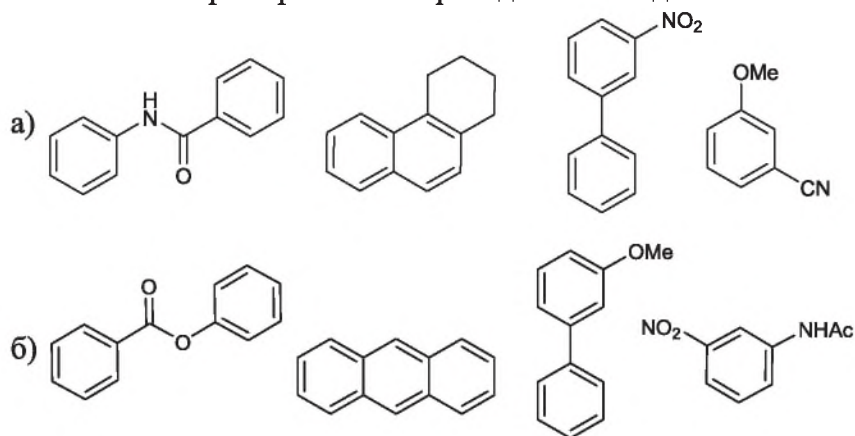
7.15. Определите строение основного продукта электрофильного монобromирования приведенных соединений. Для соединения X ответ поясните с помощью резонансных структур σ -комплекса.

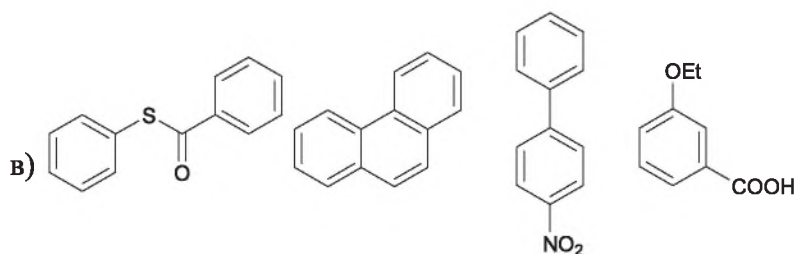


7.16. Изобразите структуры основных продуктов электрофильного моносульфирования следующих соединений.

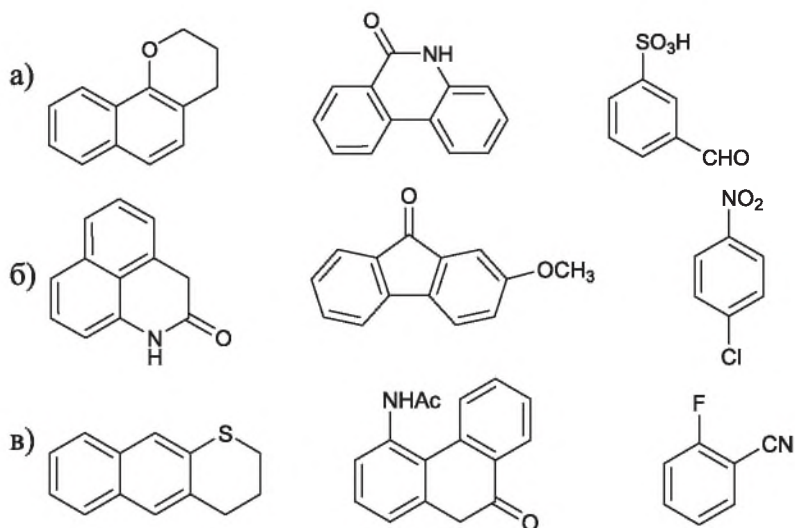


7.17. Укажите основное направление электрофильного ароматического монобромирования в приведенных соединениях.

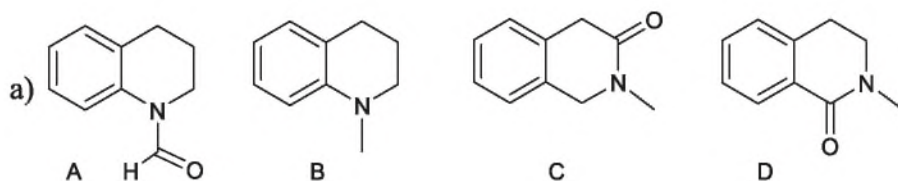


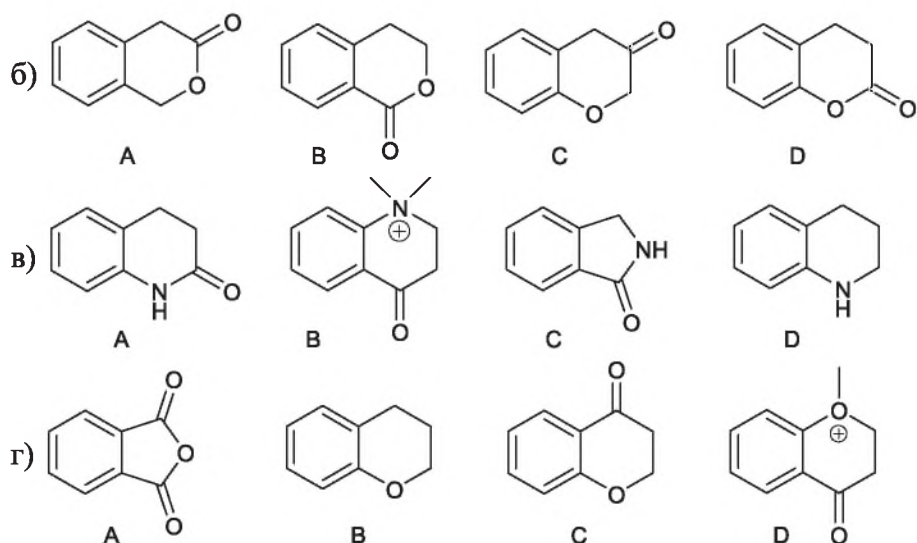


7.18. Укажите основное направление электрофильного ароматического монобромирования приведенных соединений. Выберите среди них те, которые способны вступать в реакцию хлорметилирования.

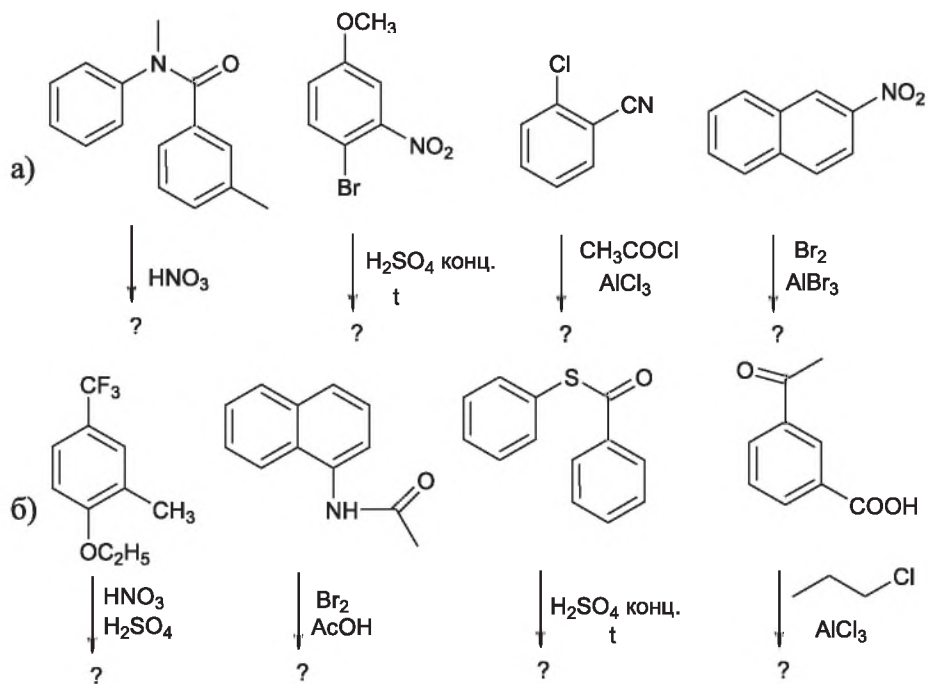


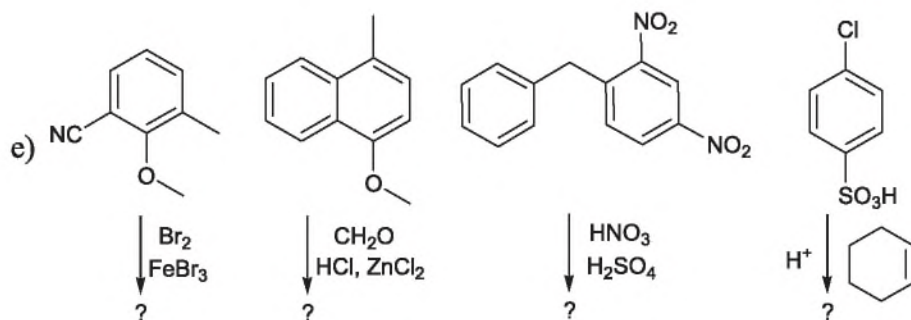
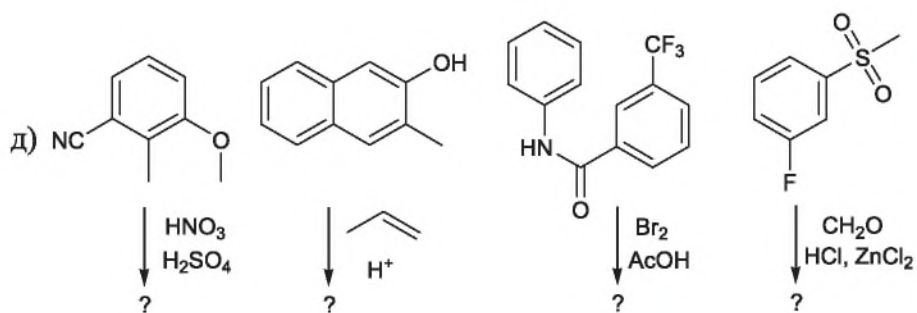
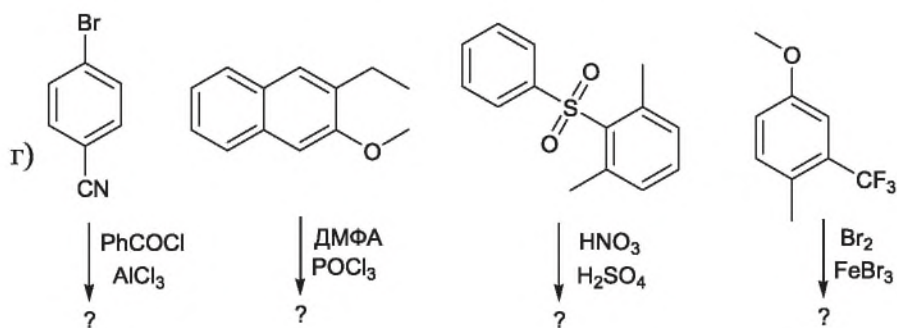
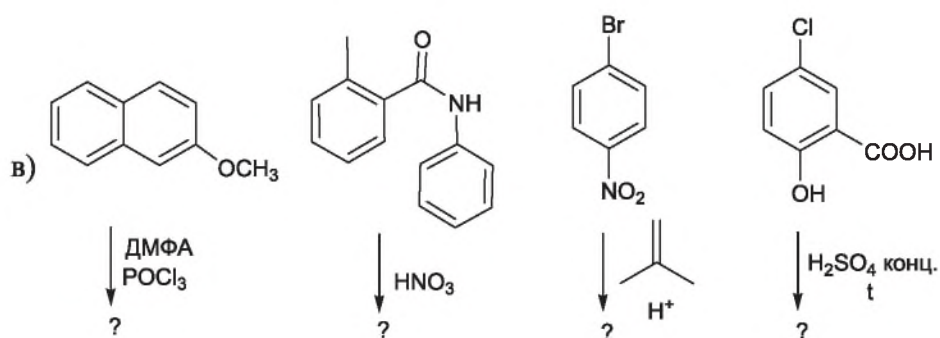
7.19. Расположите соединения **A-D** в ряд по уменьшению их активности в реакции электрофильного ароматического замещения. Обоснуйте свой выбор.

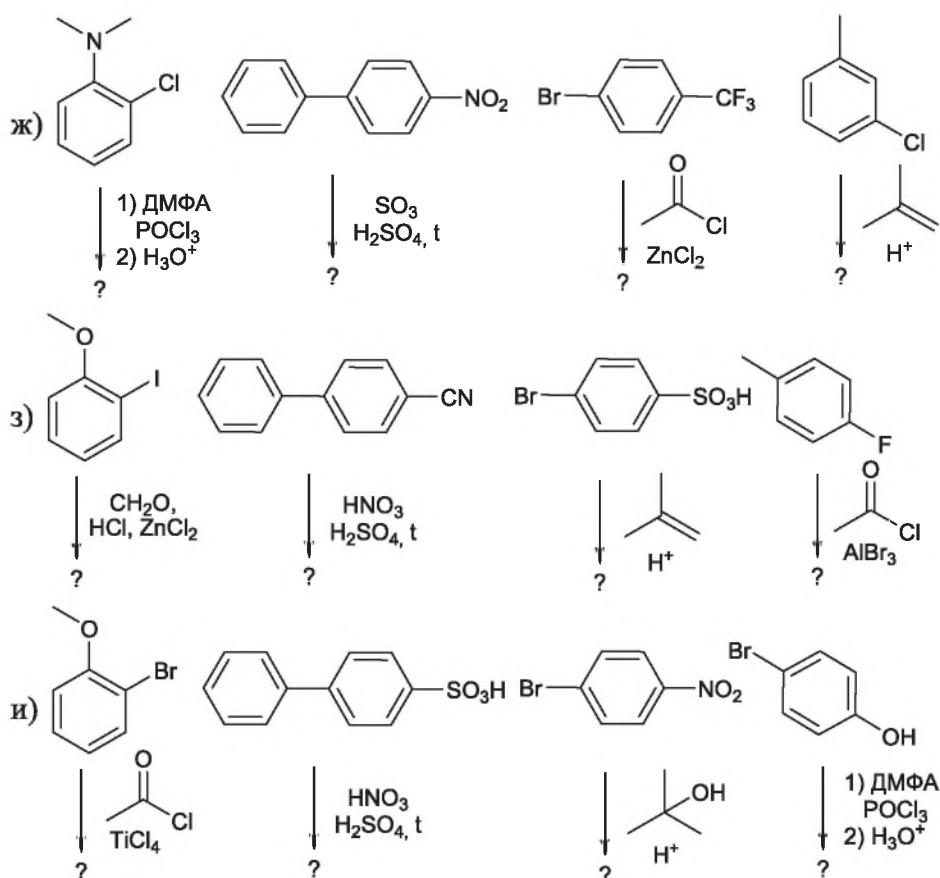




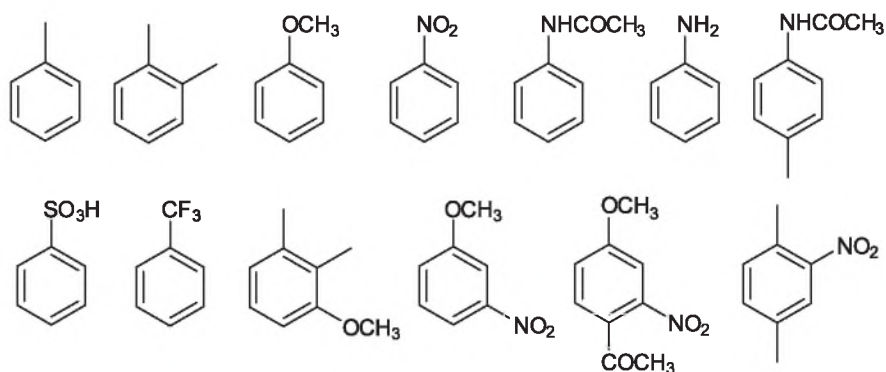
7.20. Изобразите основные продукты приведенных превращений, если реакция не происходит, отметьте это. Для одной из реакций (на выбор) приведите механизм.







7.21. Сравните реакционную способность следующих соединений в реакции ацилирования по Фриделю – Крафтсу. Укажите преимущественное положение электрофильной атаки.

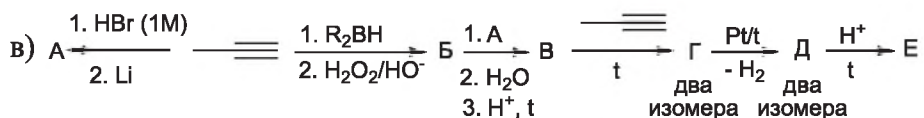
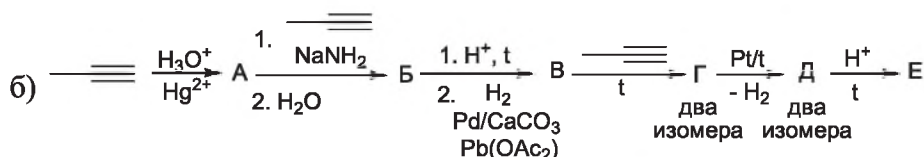
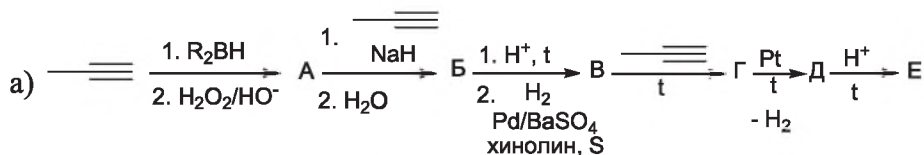


7.22. Используя качественные реакции, различите указанные вещества. Опишите последовательность действий, и что при этом будет наблюдаться. Напишите необходимые уравнения реакций:

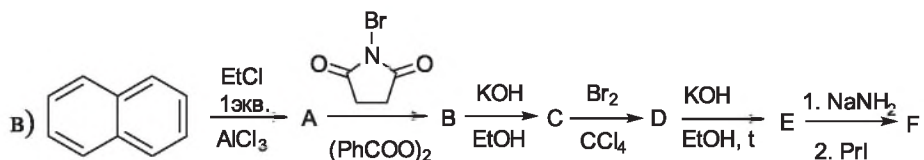
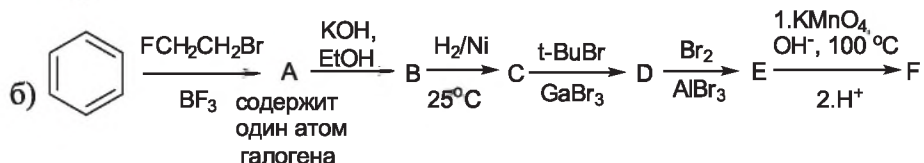
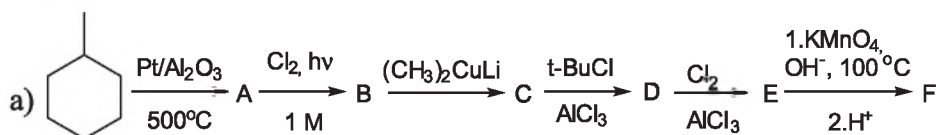
а) стирол (винилбензол), метилциклогексан, фенилацетилен и толуол;

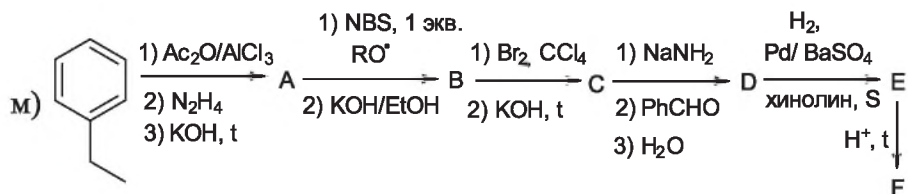
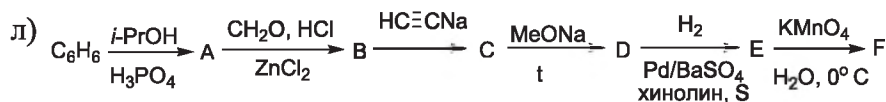
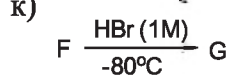
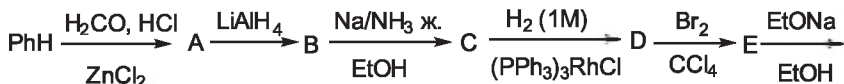
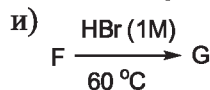
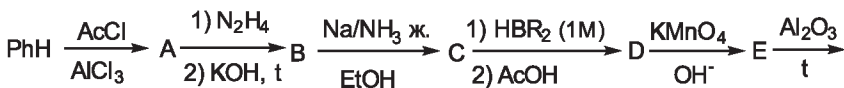
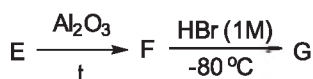
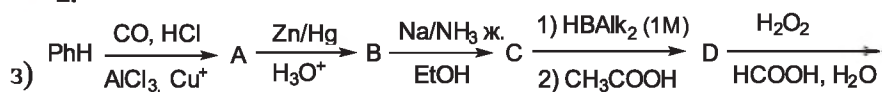
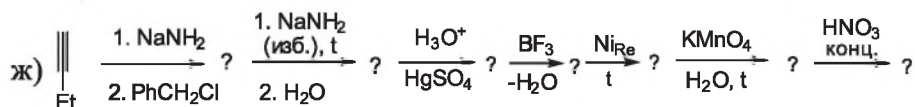
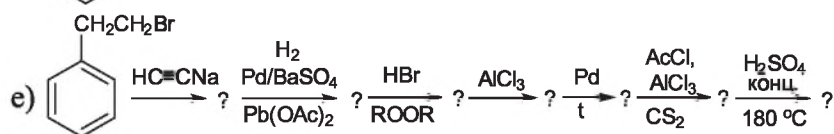
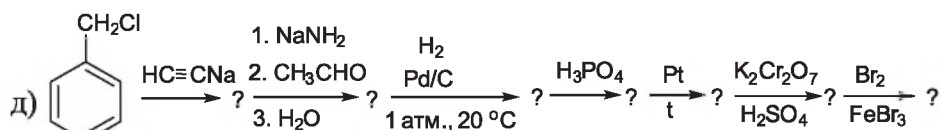
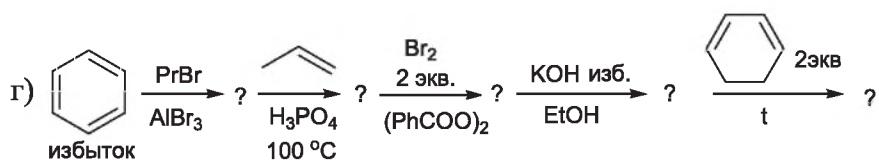
б) циклогексан, бензол, циклогексен и гексин-1.

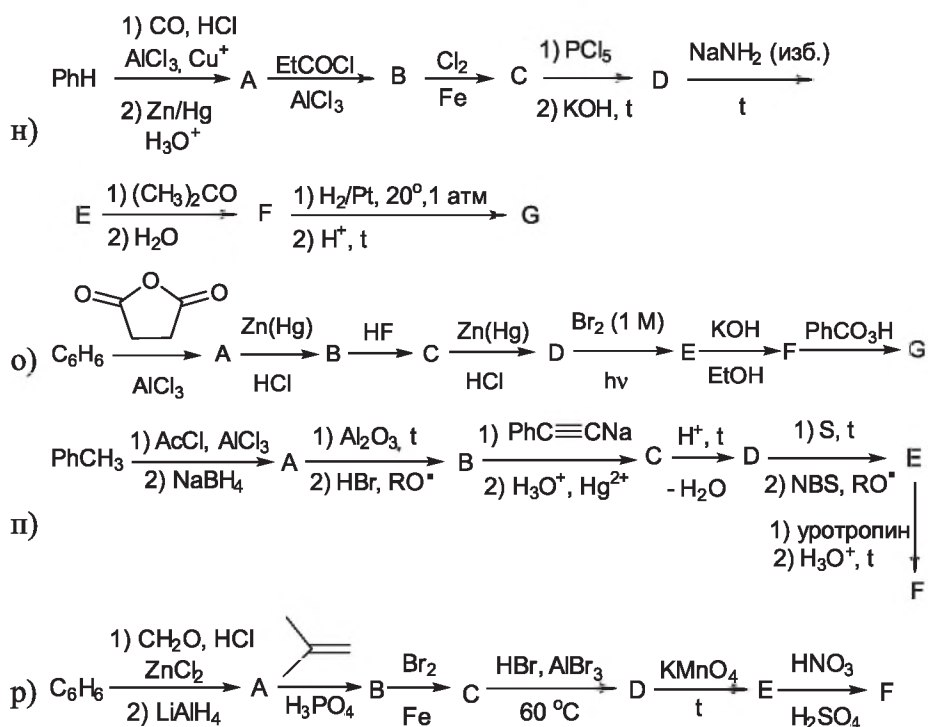
7.23. Установите строение продуктов в последовательности превращений. Напишите механизм реакции изомеризации, происходящей на последней стадии.



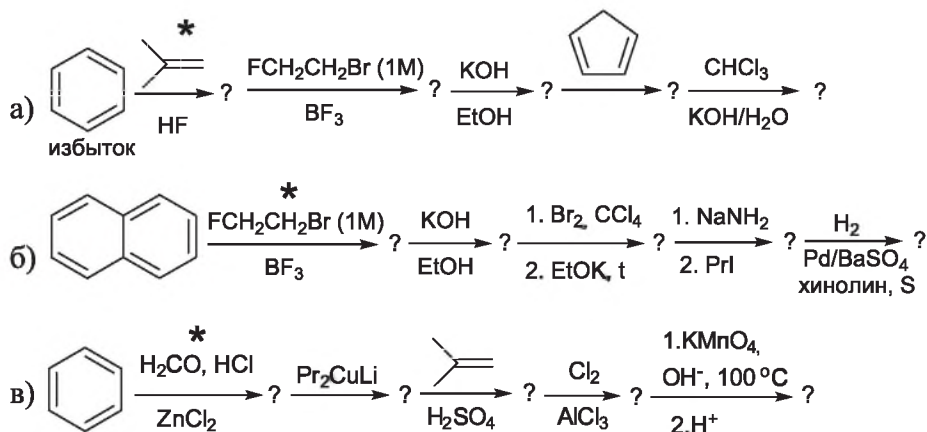
7.24. Установите строение продуктов в последовательности превращений.

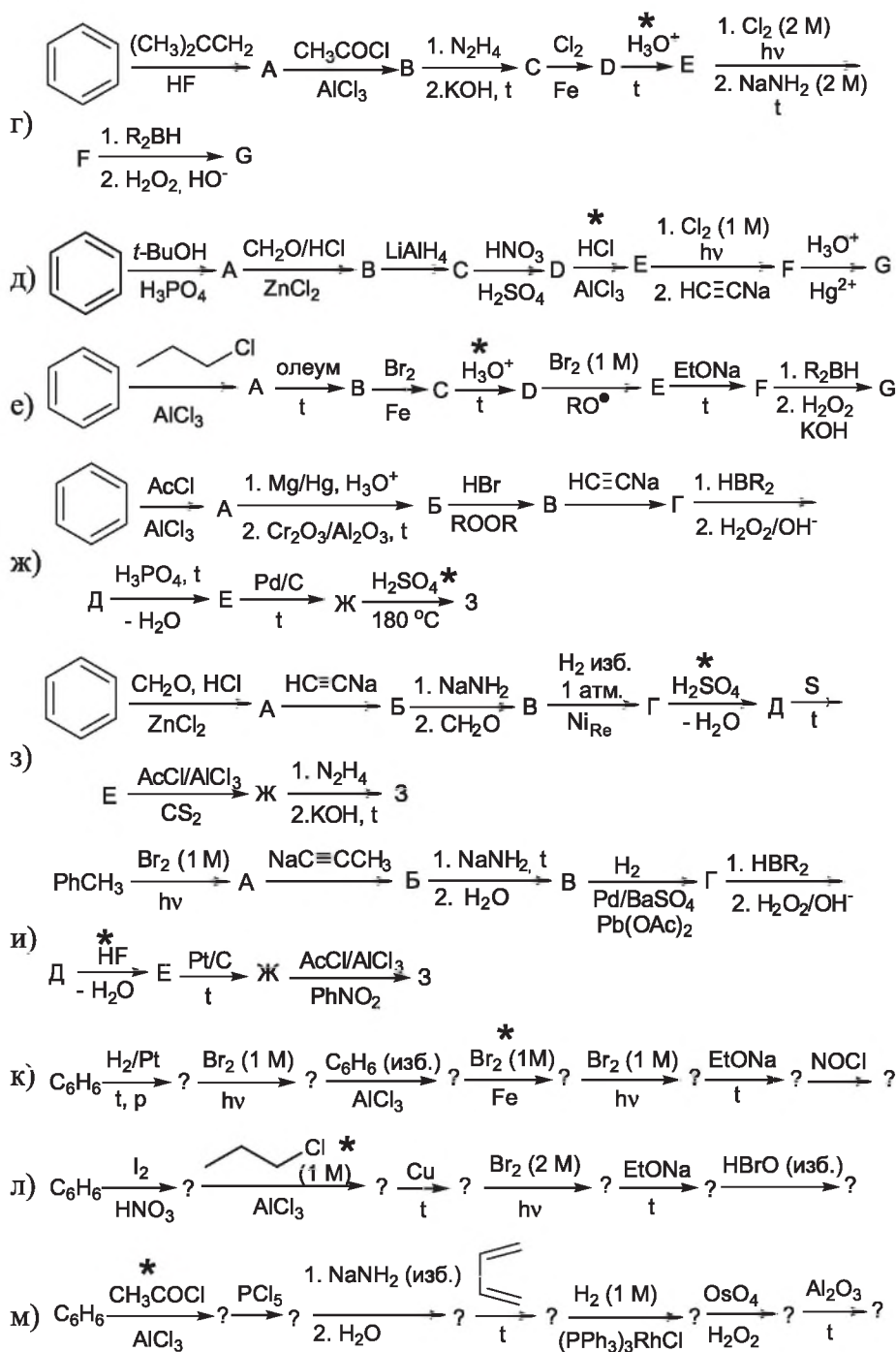




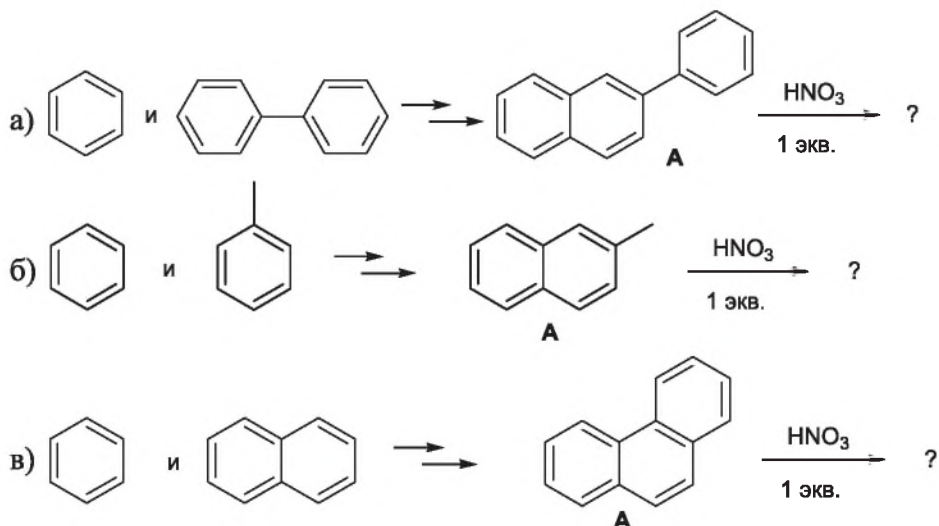


7.25. Установите строение продуктов в цепи превращений. Укажите механизм реакции на стадии, отмеченной «*».

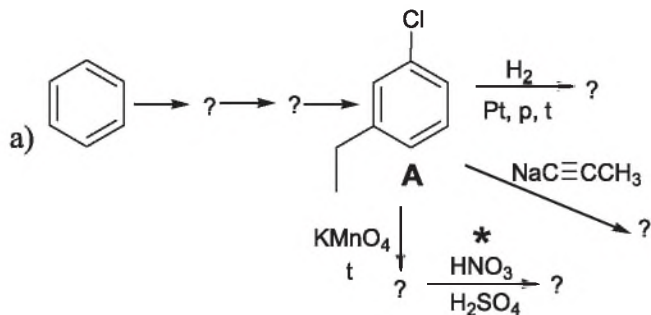


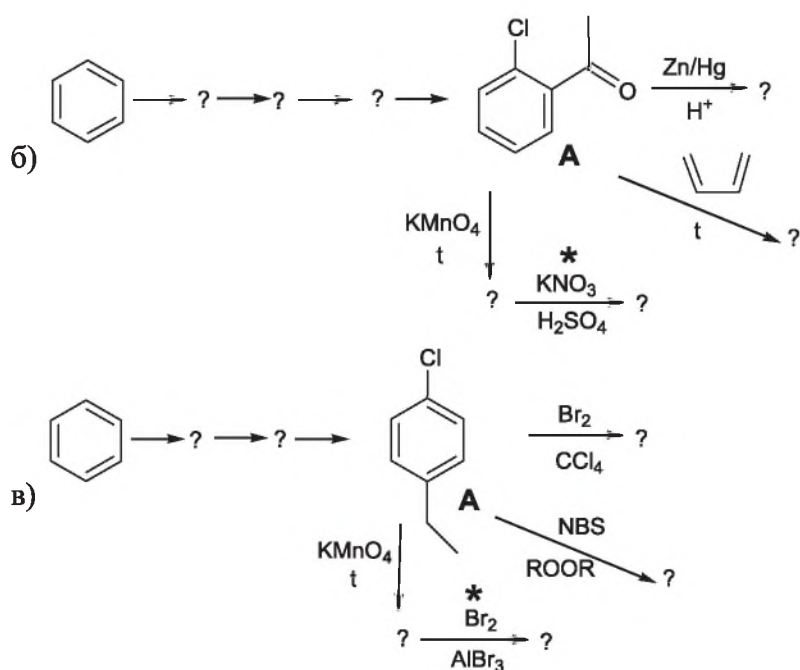


7.26. Предложите метод синтеза соединения **A** с использованием указанных аренов в качестве единственных органических предшественников и источников атомов углерода. Определите строение продукта мононитрования **A** и объясните ориентацию замещения.

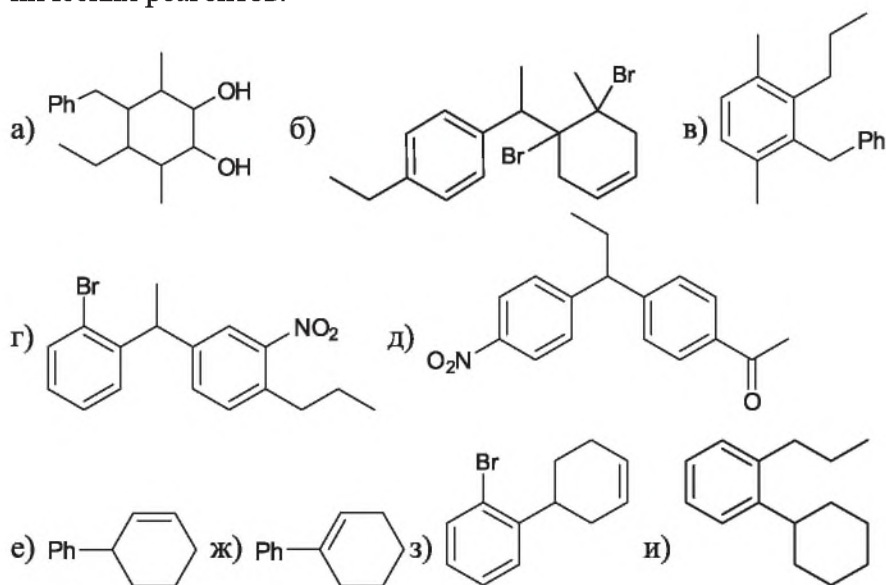


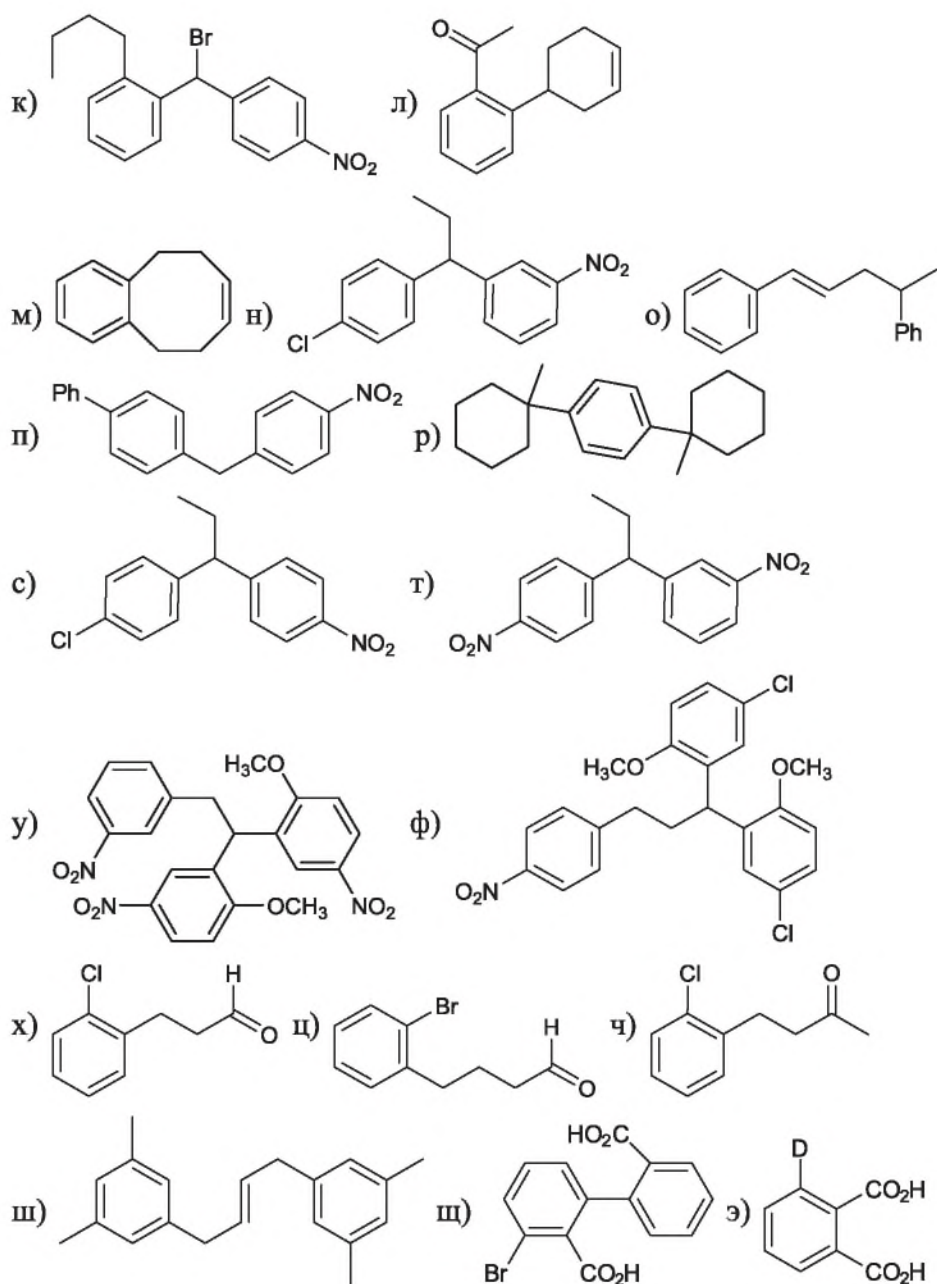
7.27. Укажите все стадии получения соединения **A** по предложенной схеме. Установите строение продуктов, образующихся из **A** в указанных условиях, если реакции не происходят – укажите это. Приведите механизм стадии, помеченной звездочкой.

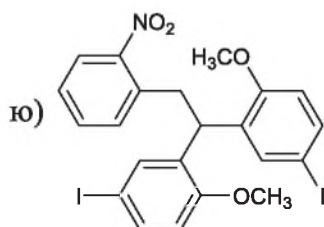




7.28. Предложите метод синтеза указанной структуры из неорганических реагентов.



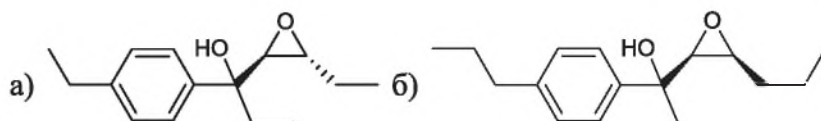




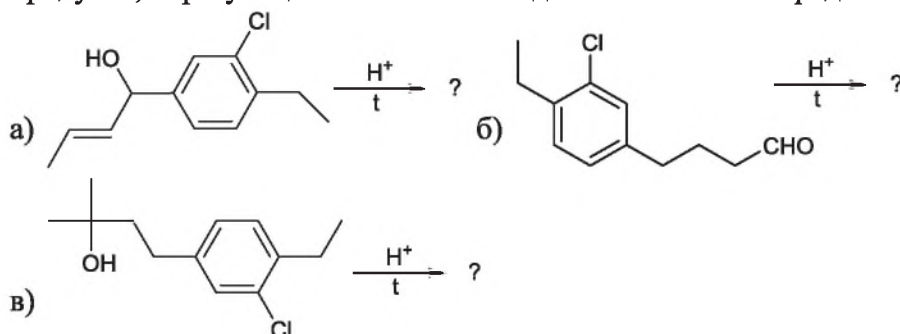
7.29. Предложите метод синтеза из неорганических реагентов следующих соединений:

- эритро*-1-(2-хлорфенил)-3-(4-хлорфенил)пропан-1,2-диол;
- трео*-1-(3-хлорфенил)-3-(2-хлорфенил)пропан-1,2-диол;
- эритро*-1-(4-хлорфенил)-3-(2-хлорфенил)пропан-1,2-диол;
- эритро*-1,2-дихлор-1-(2-хлорфенил)-3-(3-хлорфенил)пропан;
- трео*-1,2-дихлор-1-(2-хлорфенил)-3-(3-хлорфенил)пропан;
- эритро*-1-(2-метилфенил)-3-(3-хлорфенил)пропан-1,2-диол.

7.30. Предложите рациональный путь синтеза указанного продукта (смесь энантиомеров), используя ацетилен, бензол и любые соединения с числом атомов углерода не более трех.



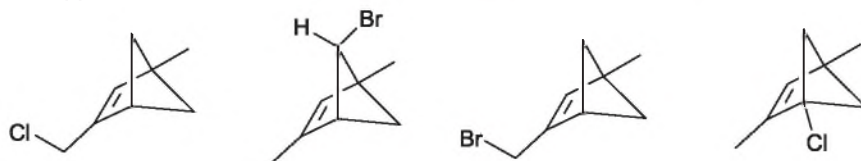
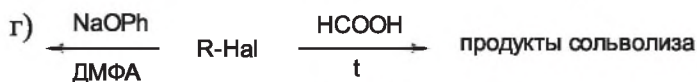
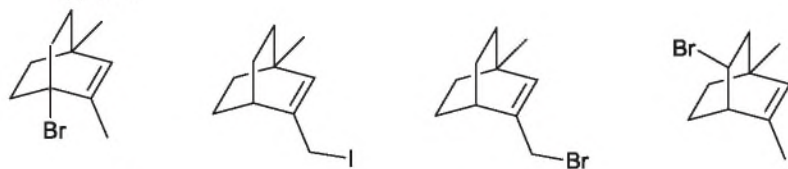
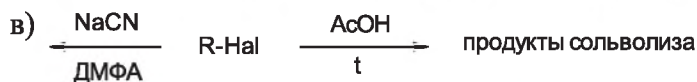
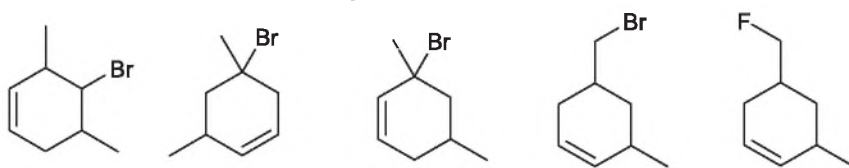
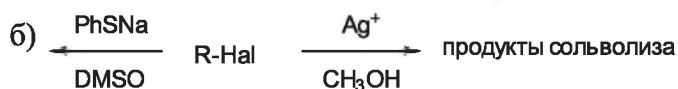
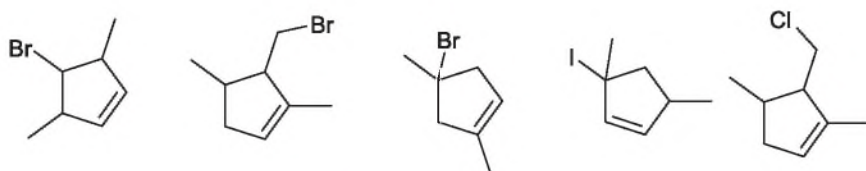
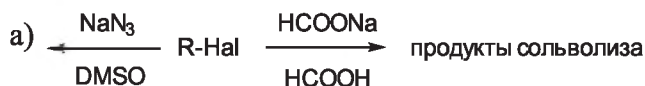
7.31. Предложите метод синтеза соединения, структура которого приведена ниже, из неорганических реагентов. Укажите строение продукта, образующегося из этого соединения в кислой среде.



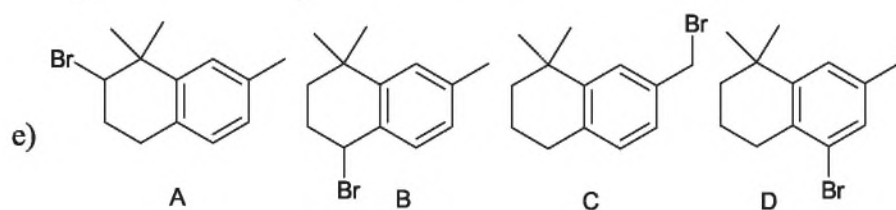
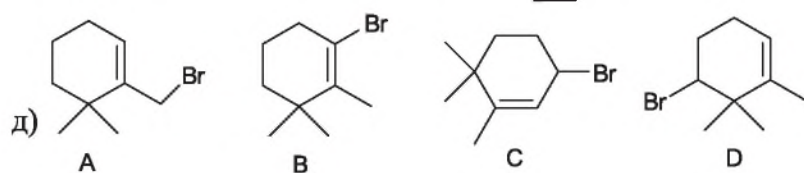
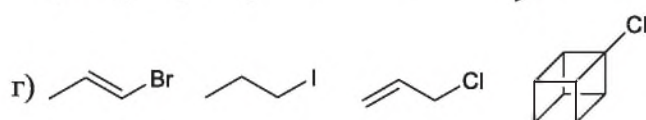
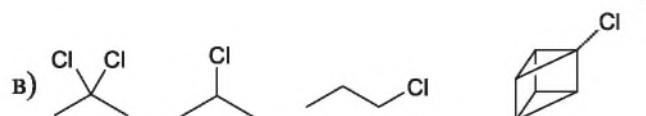
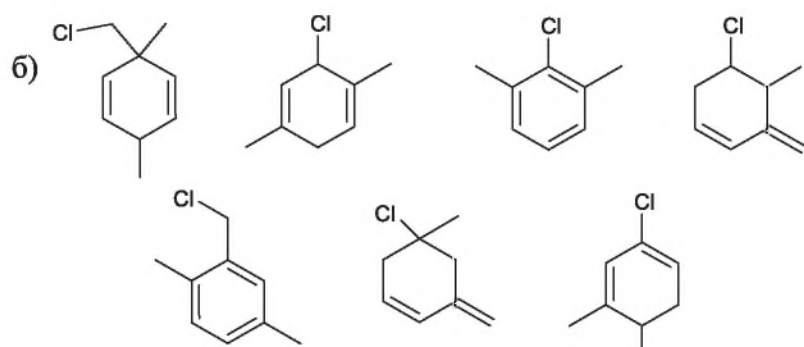
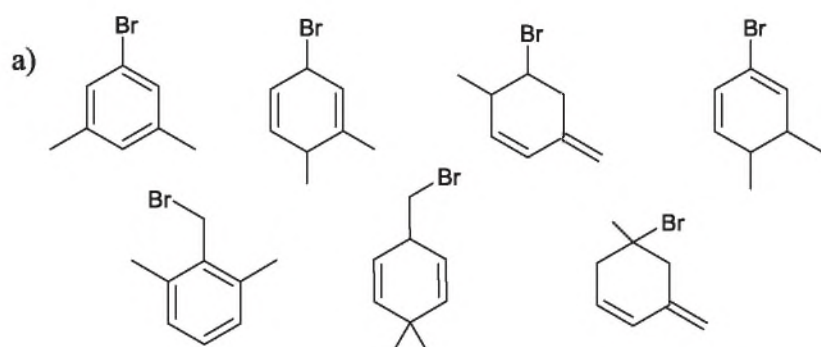
7.32. Предложите селективные способы превращения бензола в *пара*-, *мета*- и *орто*-дидейтеробензолы с использованием «тяжелой воды» в качестве источника дейтерия и любых иных реагентов, не содержащих дейтерий.

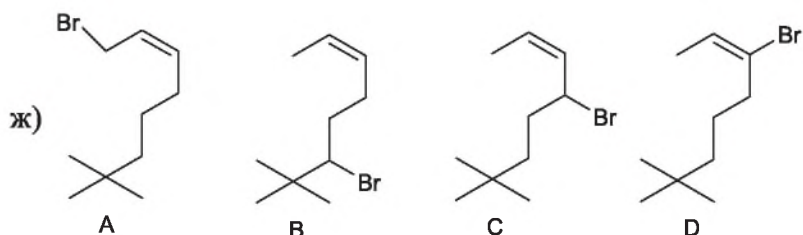
8. Реакции нуклеофильного замещения и элиминирования

8.1. Расположите приведенные вещества в порядке уменьшения реакционной способности в указанных реакциях. Ответ кратко обоснуйте. Укажите строение продуктов реакции сольволиза.

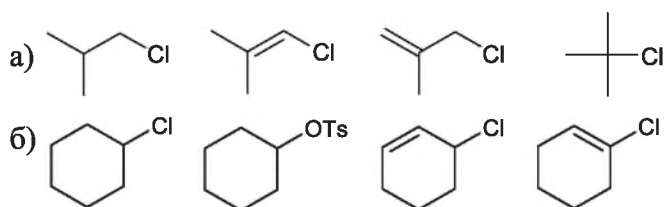


8.2. Расположите следующие соединения в порядке уменьшения реакционной способности в реакциях S_N1 и S_N2 . Дайте краткие пояснения.

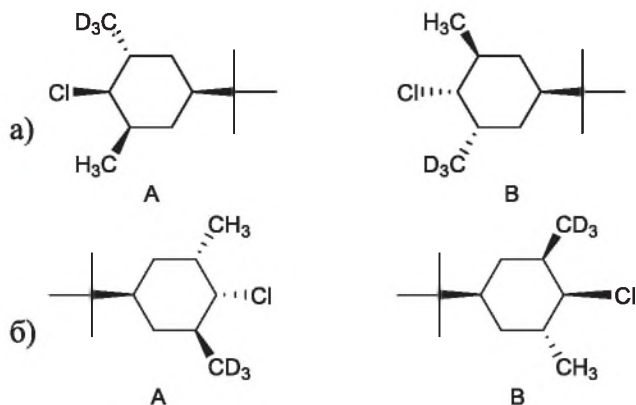




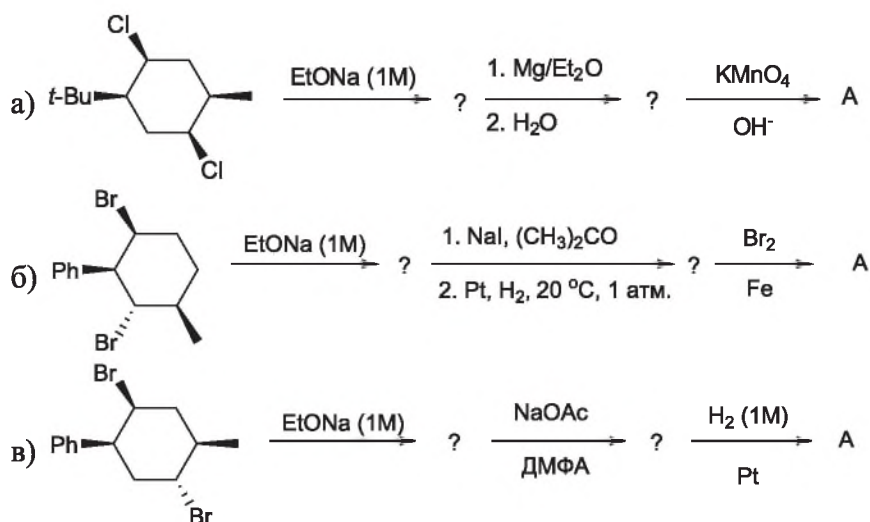
8.3. Расположить указанные соединения в ряд по реакционной способности в реакциях замещения и реакциях элиминирования, протекающих по механизмам S_N1 , S_N2 и $E1$, $E2$. Если реакция по тому или иному механизму не происходит, укажите это.



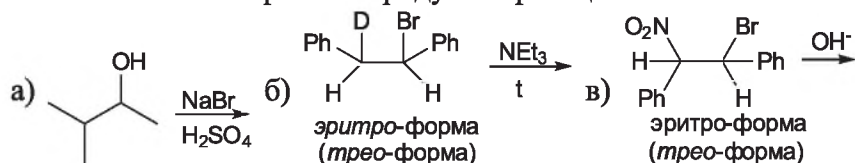
8.4. Установите строение основного продукта дегидрогалогенирования диастереомерных соединений **A** и **B** в системе $KOH/EtOH$. Укажите предпочтительный тип механизма реакции, а также определите, какое из соединений легче вступает в данную реакцию.



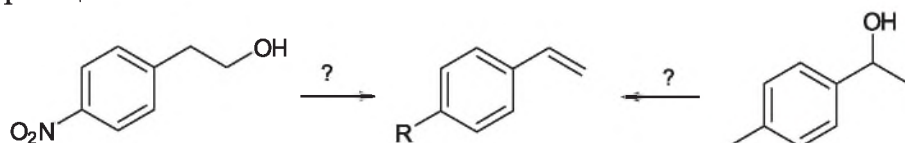
8.5. На первой стадии из энантимерно-чистого исходного соединения возможно образование более одного изомерного продукта, причем одного образуется заметно больше. Объясните, с чем это связано. Будет ли соединение **A** обладать оптической активностью?



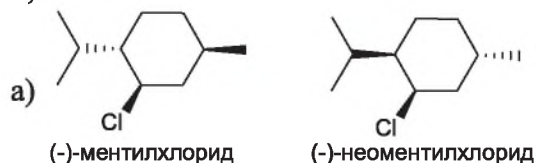
8.6. Укажите строение продуктов реакций:

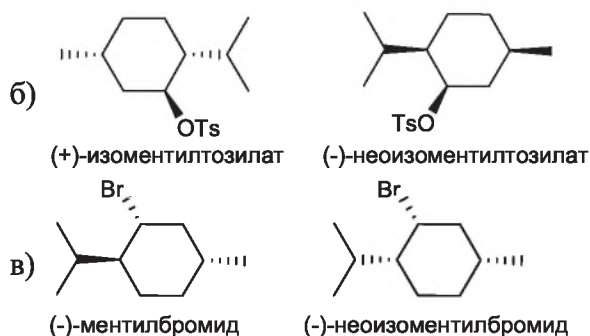


8.7. Укажите условия, предпочтительные для проведения данных реакций:

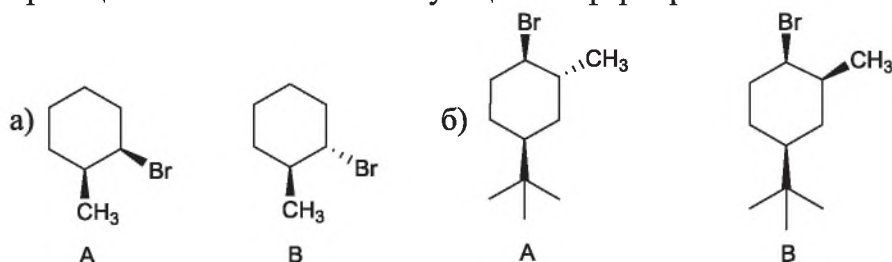


8.8. Определите строение основных продуктов взаимодействия приведенных изомеров с 1 молем этилата натрия в растворе этанола. Ответ проиллюстрируйте с помощью конформаций типа «кресло». Укажите, какой из изомеров подвергается элиминированию быстрее. Как изменится строение основного продукта, если элиминирование проводить в кипящем 80% водном этаноле с добавкой 0,01 моля EtONa?





8.9. На основании анализа конформаций типа «кресло» для соединений **A** и **B** предскажите, какие продукты образуются при их обработке раствором *трет*-BuOK в *трет*-BuOH. По какому механизму протекают эти превращения? Ответ поясните при помощи проекций Ньюмена соответствующих конформеров.

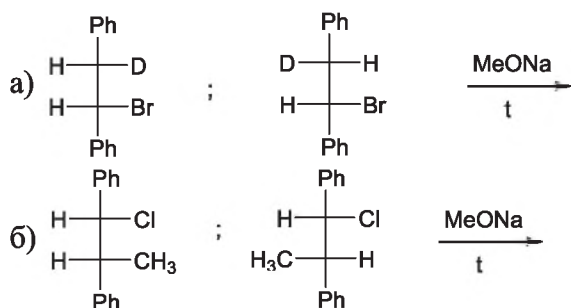


8.10. Известно, что *цис*- и *транс*-изомеры указанного дигалогенциклогексана претерпевают монодегидрогалогенирование в условиях E2 с разной скоростью. Приведите продукты реакций. Какое соединение реагирует быстрее? На основе анализа конформаций поясните почему: а) 1,3-дихлорциклогексан; б) 1,4-дибромциклогексан.

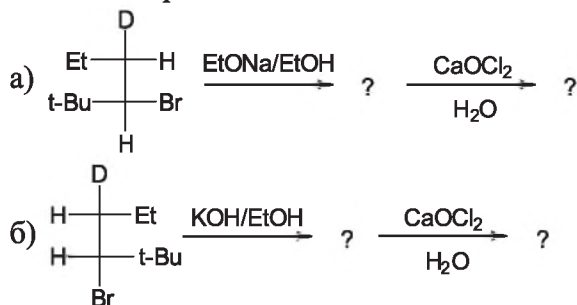
8.11. Какой из изомерных 4-бром-*трет*-бутилциклогексанов (*цис*- или *транс*-) легче вступает в реакцию элиминирования по механизму E2? В реакцию замещения по механизму S_N1? Свой выбор обоснуйте.

8.12. Установите строение продуктов реакции элиминирования *цис*- и *транс*-2-дейтеробромциклогексанов по механизмам E1 и E2.

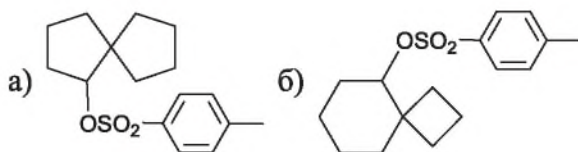
8.13. Установите основные продукты реакций приведенных диастереомеров с метилатом натрия в метаноле. По какому механизму преимущественно идет реакция?



8.14. Изобразите строение основных продуктов на каждой стадии с учётом их пространственного строения. Продукты, содержащие хиральные центры, изобразите в виде проекций Фишера. Сохранится ли дейтериевая метка в конечном продукте? Укажите тип механизма реакций.



8.15. Укажите строение алкенов, образующихся при E1-элиминировании указанных соединений. Изобразите механизм образования алкенов.



8.16. Установите строение основного продукта реакции указанного соединения с этилатом натрия в этиловом спирте при нагревании. Напишите механизм реакции: а) (2*S*,3*S*)-2-бром-3-метилпентан; б) (2*R*,3*S*)-2-бром-3-метилпентан.

8.17. а) Укажите строение основных продуктов реакции 2-бромбутана с диметиламином. Как изменится состав продуктов (качественно), если реакцию проводить при нагревании или вместо

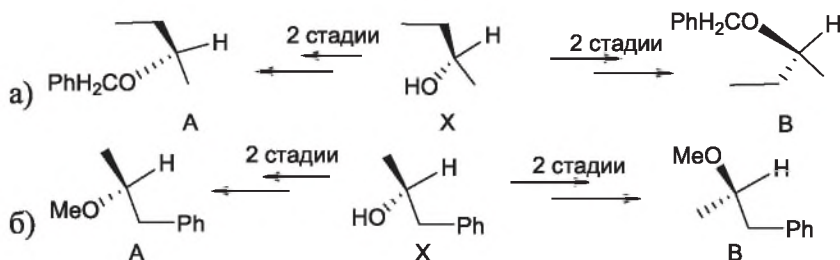
диметиламина использовать диметиламид натрия $(\text{CH}_3)_2\text{NNa}$? Дайте краткие пояснения.

б) Укажите строение основных продуктов реакции 2-бромбутана с фенолятом натрия. Как изменится состав продуктов (качественно), если вместо фенолята взять трет-бутилат натрия? Дайте краткие пояснения.

8.18. а) В реакции $(2S,3R)$ -3-дейтеро-2-бромбутана в условиях элиминирования (E2) в образовавшемся *транс*-бутене-2 дейтерия не обнаружено, а в *цис*-бутене-2 сохранилось 98% дейтерия. При этом соотношение *цис/транс*-изомеров составило 1:3 соответственно. Объясните эти факты, рассмотрев механизм реакции, используя проекции «кóзлы» и проекции Ньюмена.

б) В реакции $(1R,2S)$ -2-дейтеро-1-фенил-1-хлорбутана в условиях элиминирования (E2) в образовавшемся *цис*-1-фенилбутене-1 дейтерия практически не обнаружено, а в *транс*-1-фенилбутене-1 дейтериевая метка полностью сохранилась. При этом соотношение *цис/транс*-изомеров составило 1:4 соответственно. Объясните эти факты, рассмотрев механизм реакции, используя проекции «кóзлы» и проекции Ньюмена.

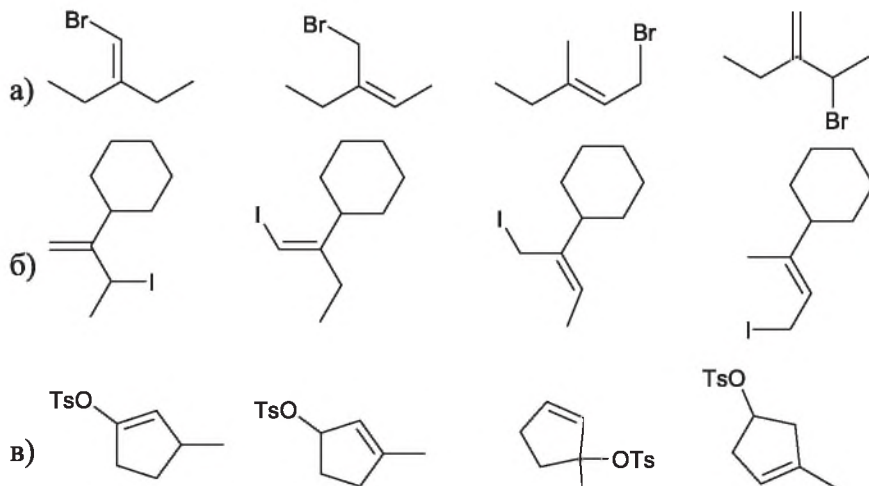
8.19. Предложите метод синтеза энантиомерных эфиров **A** и **B** из общего предшественника **X**. Решение приведите с указанием названий механизмов на каждой стадии.



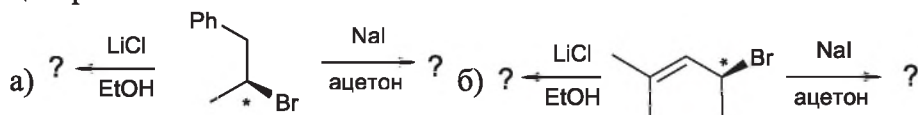
8.20. При нагревании указанного спирта с концентрированной соляной кислотой образование хлорпроизводного происходит преимущественно с изомеризацией углеродного скелета. Предложите структуру основного продукта и приведите механизм реакции: а) 3-метилбутанол-2; б) 2-фенилпропанол-1; в) 4,4-диметилгексанол-3.

8.21. При взаимодействии 2-бром-2-метилбутана с метиловым спиртом при 25°C образуются три соединения. Предложите их строение и возможные механизмы образования.

8.22. Два из представленных соединений дают одинаковый набор продуктов S_N1 замещения. Что это за соединения? Объясните свой выбор, написав условия и механизм этой реакции. Одинаково ли будет соотношение этих продуктов для выбранной вами пары соединений?

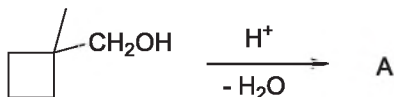


8.23. Установите строение продуктов и механизм реакции в каждом случае. Укажите, что происходит с конфигурацией хирального центра.



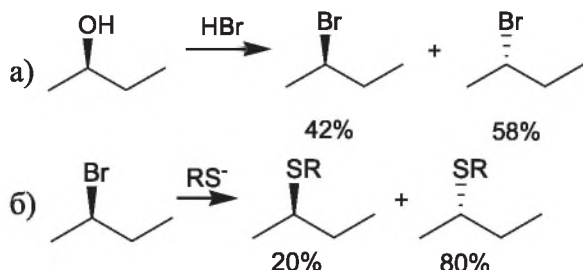
8.24. Указанный алкен подвергли действию брома в CCl_4 и последующему дегидробромированию в условиях $E1$ -элиминирования. На основании представлений о механизме реакций и используя проекции Фишера или «кóзлы», опишите пространственное строение основных продуктов указанных превращений: а) *транс*-1-фенилбутен-1; б) *цис*-1-фенилпропен-1.

8.25. Предложите структуру продукта дегидратации А и механизм этого превращения.

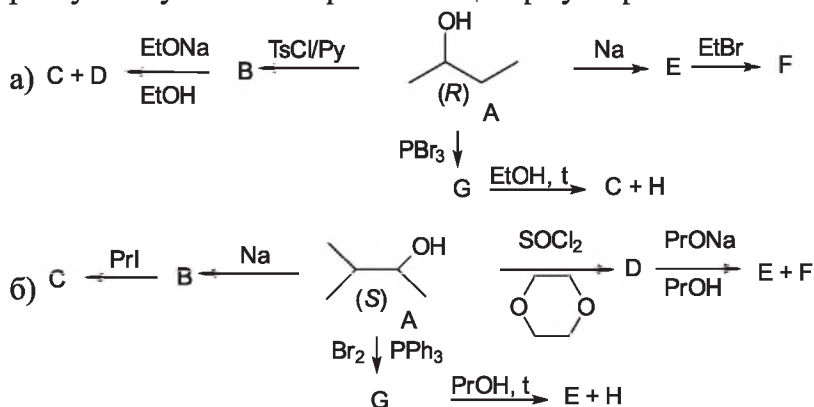


8.26. Предложите способ превращения (*R*)-бутанола-2 в указанные соединения: а) (*R*)-бутантиол-2; б) (*S*)-втор-бутилэтиловый эфир; в) (*R*)-2-метоксибутан; г) (*S*)-2-метоксибутан.

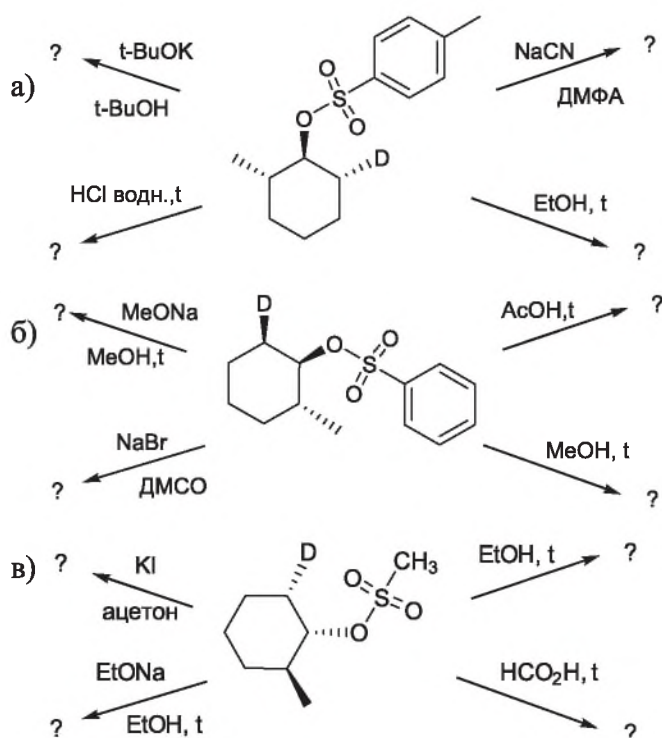
8.27. Используя приведенные данные о составе продуктов и полагая, что реакция происходит только по механизмам S_N1 и S_N2 , определите соотношение реакционных каналов в %. Изобразите механизм реакции в каждом случае.



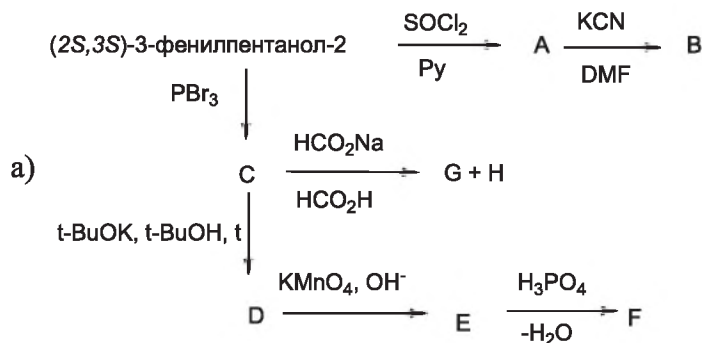
8.28. Установите строение продуктов **В-Н**, полученных из оптически активного спирта **А**. Укажите конфигурацию хирального центра в продуктах и тип механизма превращения на стадиях, в которых участвует асимметрический центр субстрата.

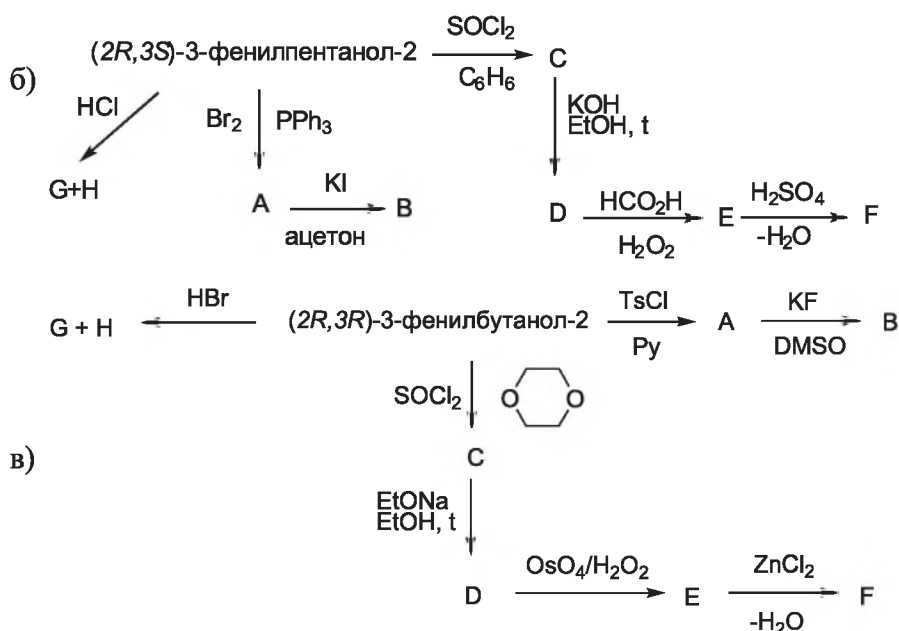


8.29. Установите строение продуктов, образование которых возможно в указанных условиях, если образуется несколько соединений – укажите это. Укажите тип механизма реакции в каждом случае.

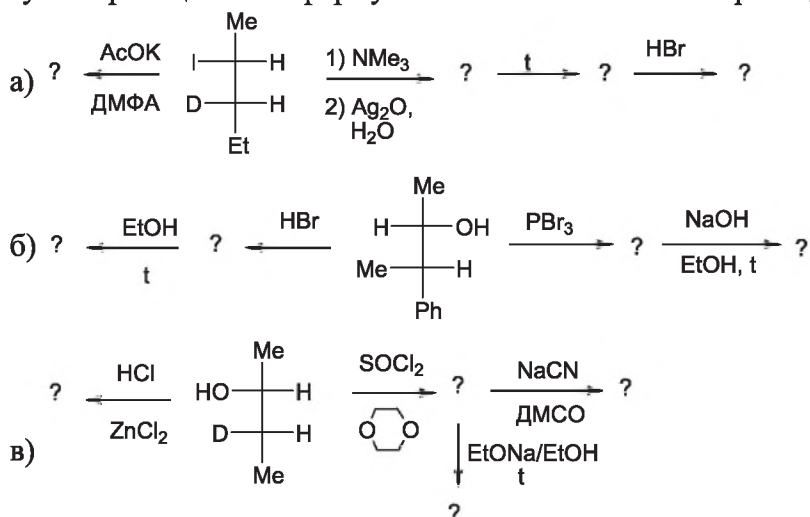


8.30. Установите пространственное строение продуктов, образующихся из указанного спирта в предложенных условиях. Укажите тип механизма для известных вам реакций замещения и элиминирования. Изобразите исходный спирт и хиральные продукты в проекции Фишера. Изобразите механизм превращения продукта **Е** в **Ф**.

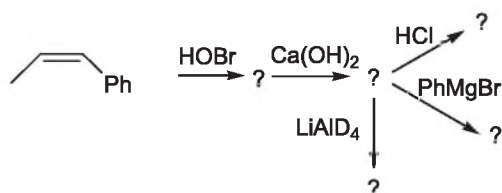




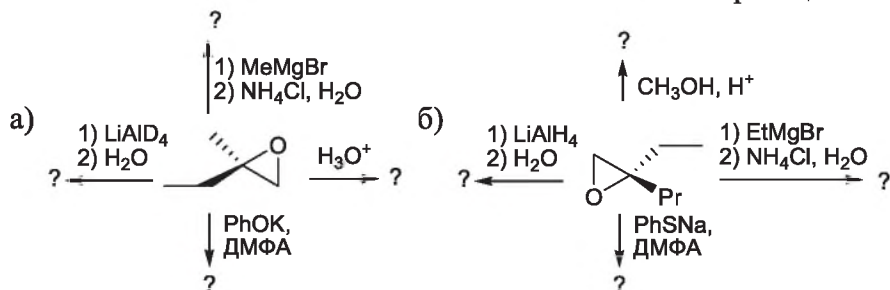
8.31. Изобразите строение продуктов, образующихся в указанных реакциях, в случае образования хиральных соединений используйте проекционные формулы. Назовите механизмы реакций.



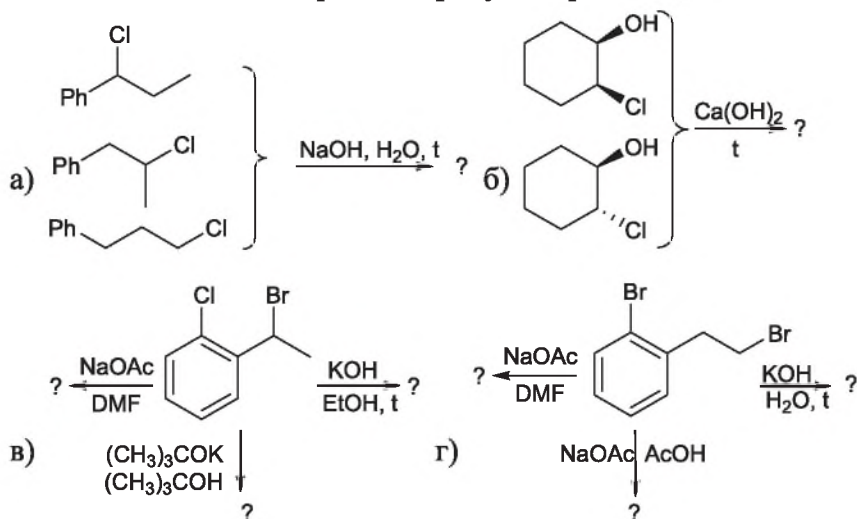
8.32. Приведите строение продуктов и охарактеризуйте стереохимический результат реакций:



8.33. Приведите структуру (с учетом пространственного строения) продуктов, образующихся в приведенных реакциях энантимерно чистого эпоксида. Укажите, будут ли обладать полученные продукты оптической активностью. Назовите типы механизмов реакций.



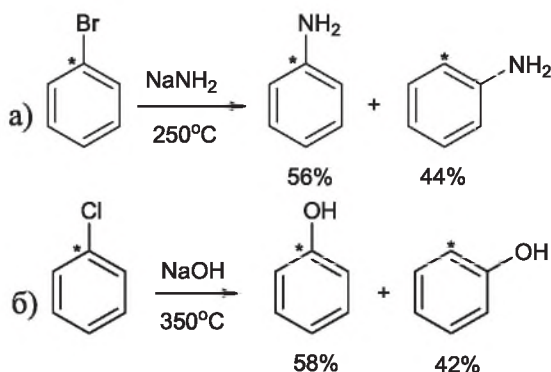
8.34. Установите строение продуктов реакций:



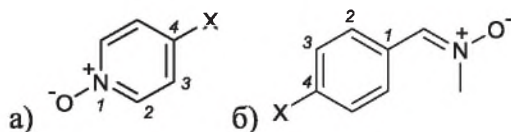
8.35. Из фторбензола и необходимых реагентов получите 1-фтор-2-хлорбензол. Какое соединение образуется при действии на полученный продукт NaNH_2 в $\text{NH}_3(\text{ж})$? Объясните результат реакции, рассмотрев её механизм.

8.36. Напишите реакцию нитрования указанного соединения и приведите строение соединения образующегося при взаимодействии продукта нитрования с диэтиламино. Объясните региоселективность реакций, рассмотрев резонансные структуры соответствующих интермедиатов: а) 4-нитро-1,2-дихлорбензол; б) 2-нитро-1,4-дихлорбензол.

8.37. Принимая во внимание, что приведенная реакция меченого бензола может протекать одновременно по механизмам отщепления-присоединения (аринный) и S_NAr , рассчитайте вклад этих механизмов (в %) в указанных условиях. Изобразите, механизм реакции в каждом случае.



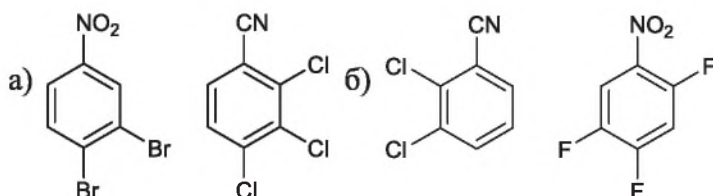
8.38. Электрофильное ароматическое замещение в приведенном соединении (при $X = H$) происходит главным образом в положении 4. В то же время в случае соответствующего арилгалогенида (при $X = \text{галоген}$) нуклеофильное ароматическое замещение X происходит также очень легко, причем быстрее, чем в изомере, содержащем галоген в положении 3. Объясните этот парадокс с использованием резонансных структур.



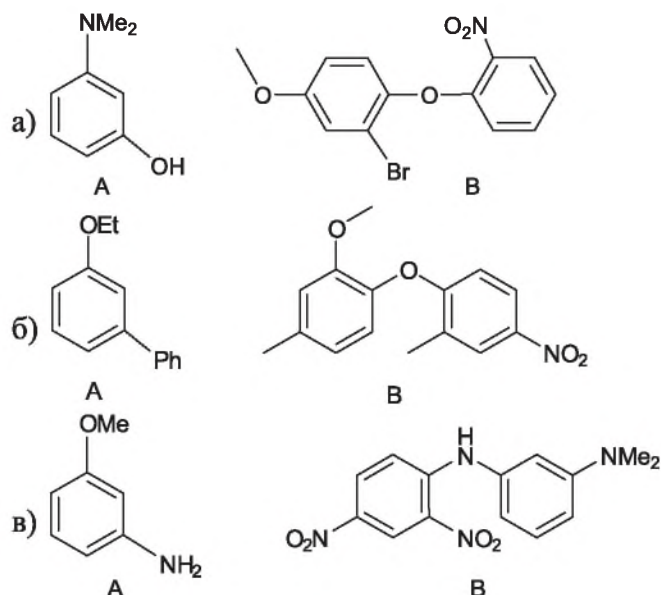
8.39. Какой из изомеров (*мета*- или *пара*-) бромнитрозобензола (BrC_6H_4NO) будет более активен в реакциях ароматического нуклеофильного замещения? Свой ответ подтвердите необходимыми резонансными структурами.

8.40. Предложите два способа синтеза *para*-нитрофенетола (*para*-нитроэтоксibenзола), включающих в качестве ключевой стадии электрофильного и нуклеофильного ароматического замещения соответственно. Напишите механизмы этих стадий.

8.41. Какое строение будут иметь продукты взаимодействия следующих соединений с эквимольным количеством метилата натрия? Обоснуйте ответ, рассмотрев механизм реакции.



8.42. Для каждого из приведенных продуктов **A**, **B** предложите наиболее подходящие арилгалогенид и нуклеофил, позволяющие осуществить их синтез в одну стадию. Изобразите механизмы реакций для каждого случая.



9. Металлоорганические соединения, спирты и фенолы

9.1. С помощью каких качественных реакций можно различить указанные ниже вещества, находящиеся в неподписанных склянках? Приведите структуры соединений и последовательность действий при проведении анализа, уравнения необходимых реакций. Укажите, что при этом будет наблюдаться.

а) 3-метилбутанол-1; 2,3-диметилбутиламин; 2,3-диметилбутен-2; 3-метил-1-хлорбутен-2;

б) 3-метилбутен-2, анилин, 2-метилбутанол-1; 3-метил-1-хлорпентен-2;

в) бутанол-1; бензиловый спирт; фенол; анилин.

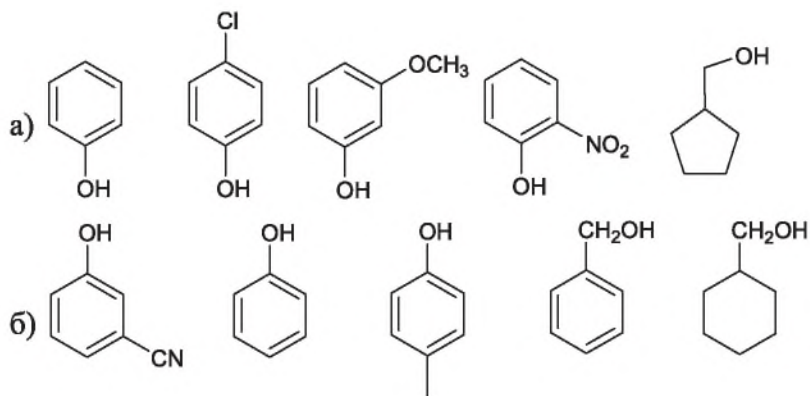
9.2. Опишите последовательность действий и наблюдаемые при этом явления, позволяющих различить указанные соединения, находящиеся в неподписанных пробирках. Приведите необходимые уравнения реакций. При этом допустим, что у вас насморк.

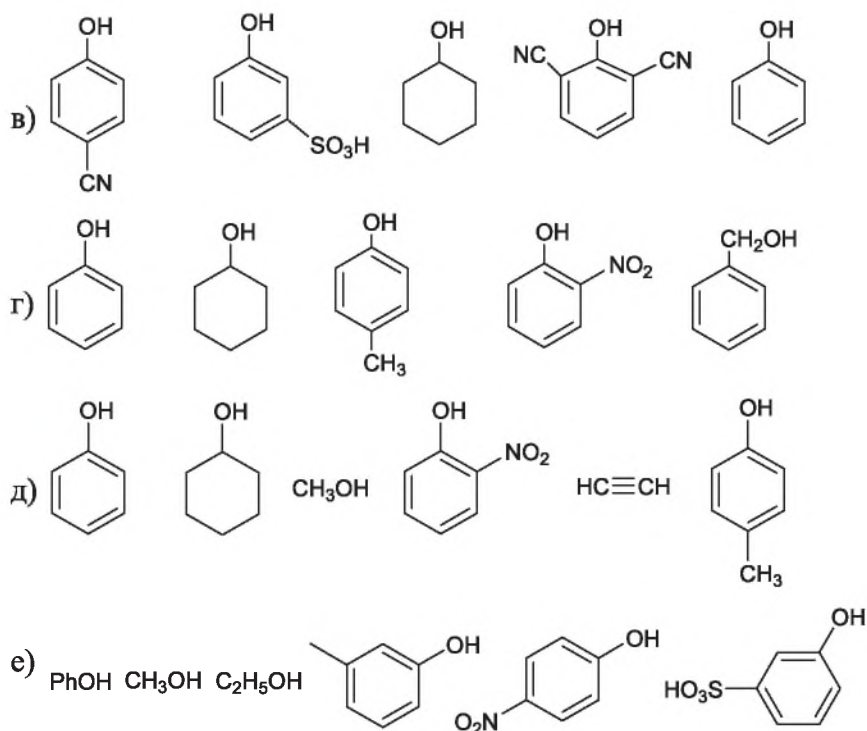
а) бутанол-1, дибутиловый эфир, *трет*-бутанол и анизол (метоксибензол);

б) бензиловый спирт, фенол, нитробензол и мезитилен (1,3,5-триметилбензол);

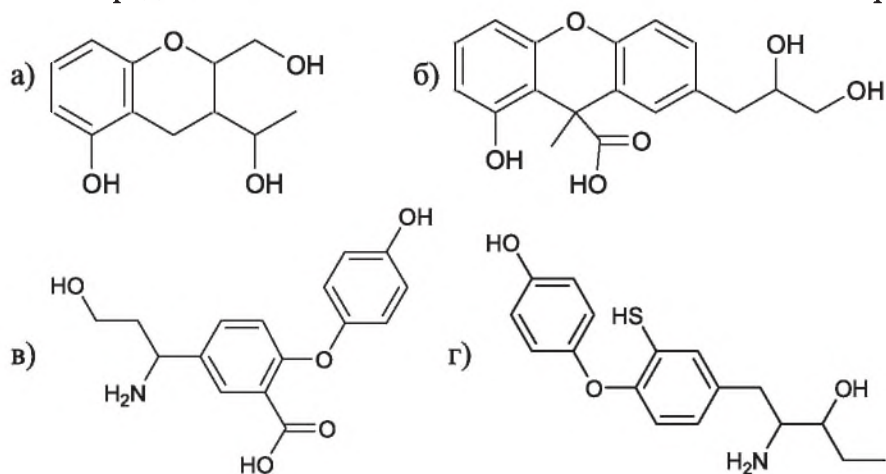
в) бутанол, этанол, гексин-1 и бензол.

9.3. Расположите соединения в порядке увеличения их кислотности. Ответ поясните.



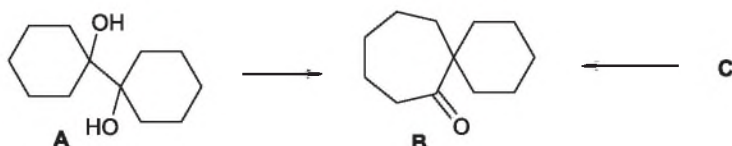


9.4. В указанном соединении расположите гетероатомные группы в порядке понижения их кислотности и поясните свой выбор.

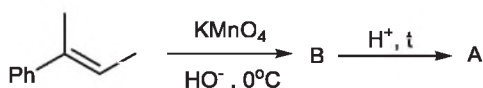


9.5. Приведите условия и механизм перегруппировки диола А в кетон В. Предложите строение диола С структурно-изомерного со-

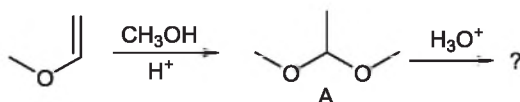
единения **A**, который в аналогичных условиях также перегруппировывается в кетон **B**.



9.6. Укажите строение продуктов **A** и **B**, а также механизм превращения **B** в **A**. Сколько стереоизомеров образуется на каждой стадии, изобразите их, используя проекции Фишера. Будет ли продукт реакции обладать оптической активностью?

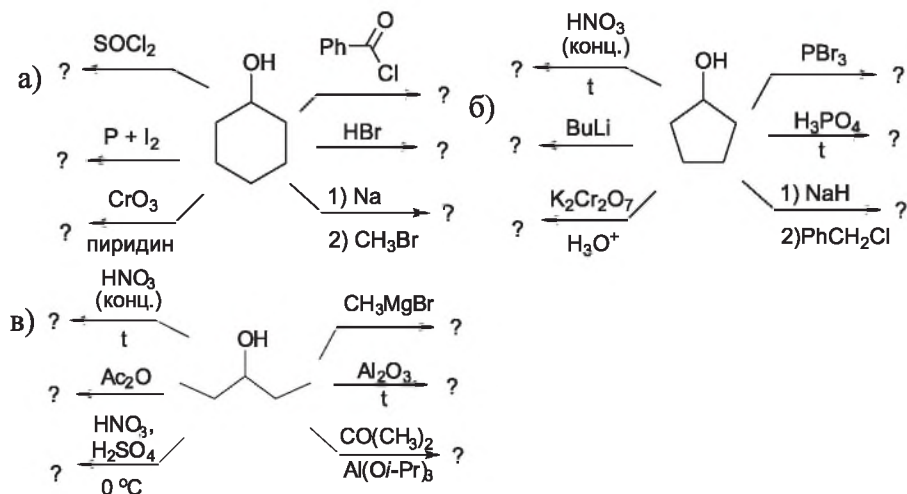


9.7. Предложите механизм образования ацетала **A** и его гидролиза.

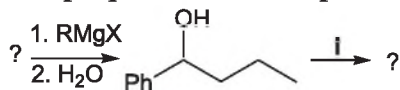


9.8. Определите строение вещества C_4H_8O (**A**), которое не обесцвечивает бромную воду, не реагирует с Na, а с избытком KBr в серной кислоте при нагревании дает соединение $C_4H_8Br_2$ (**B**), а при нагревании с бромоводородной кислотой – соединение C_4H_9BrO (**C**) и напишите механизмы упомянутых реакций.

9.9. Укажите продукты реакции.

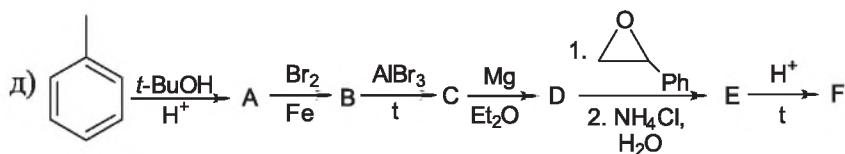
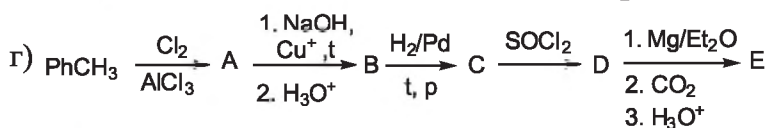
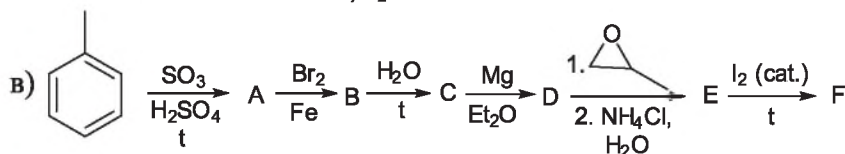
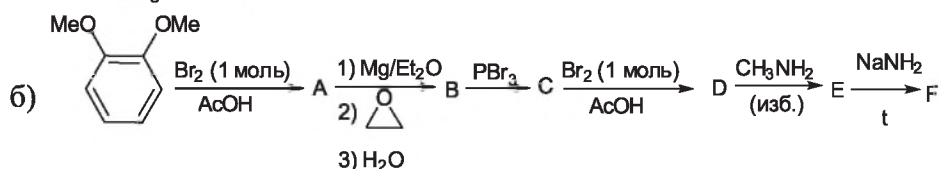
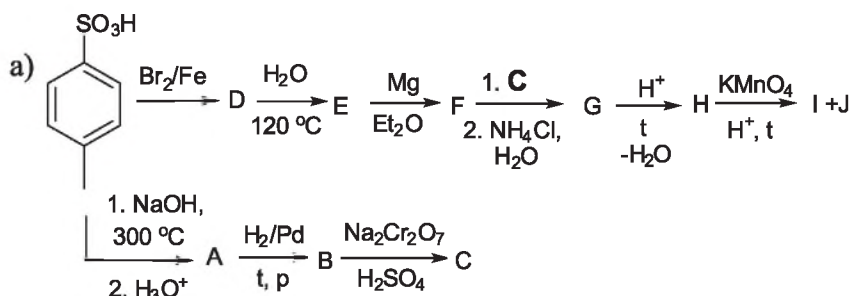


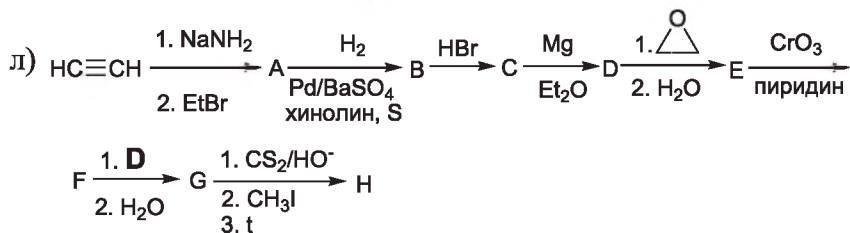
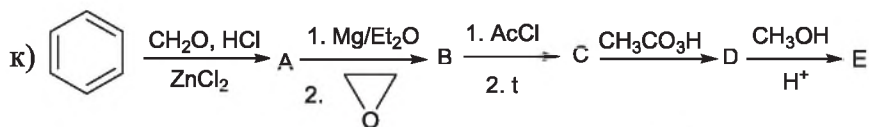
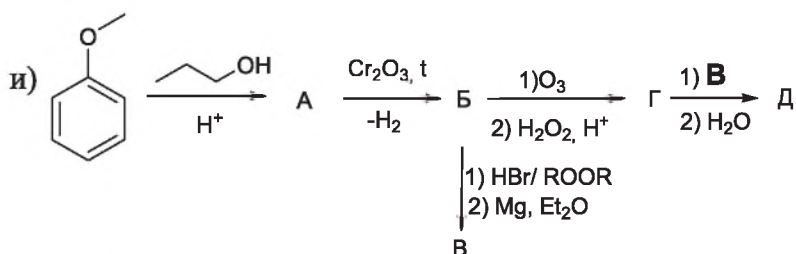
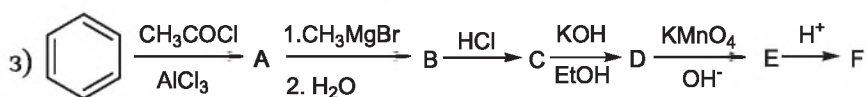
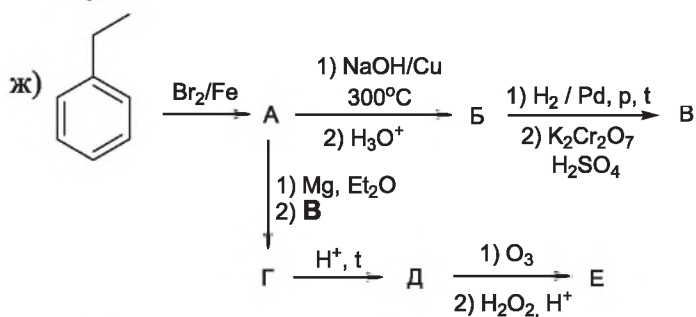
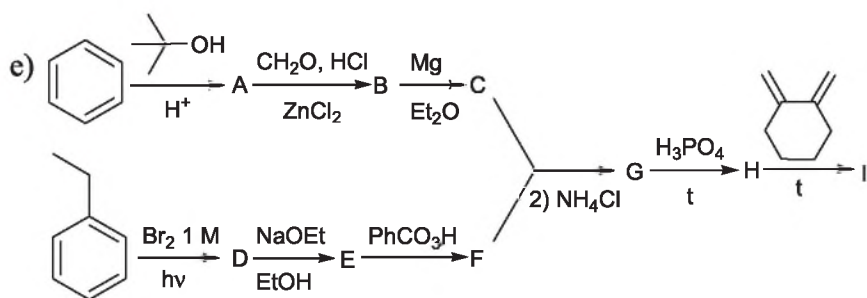
9.10. Предложите два варианта получения указанного спирта с использованием реактива Гриньяра и укажите строение продуктов его превращений. Если реакция не происходит – укажите это.

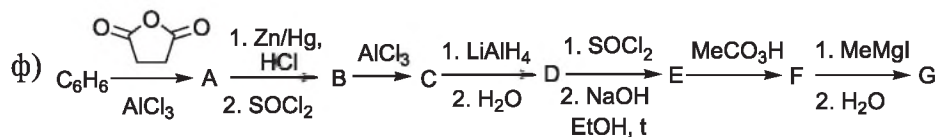
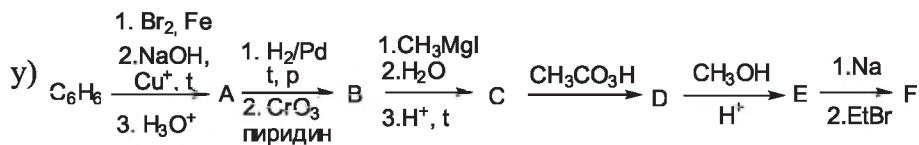
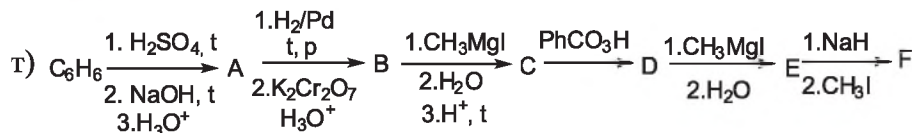
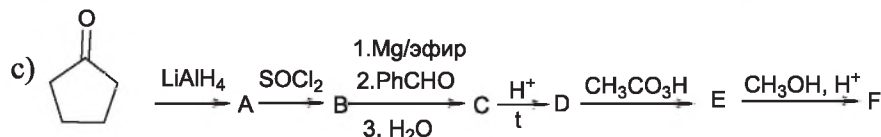
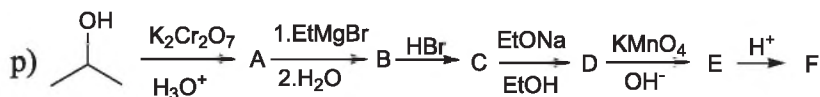
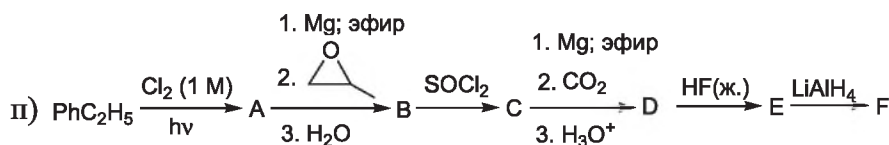
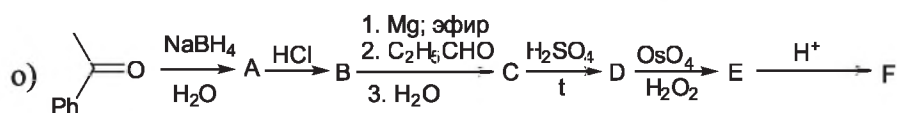
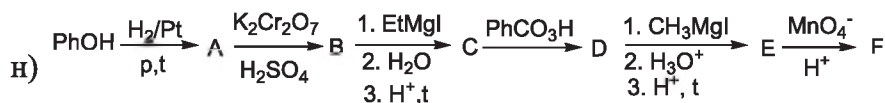
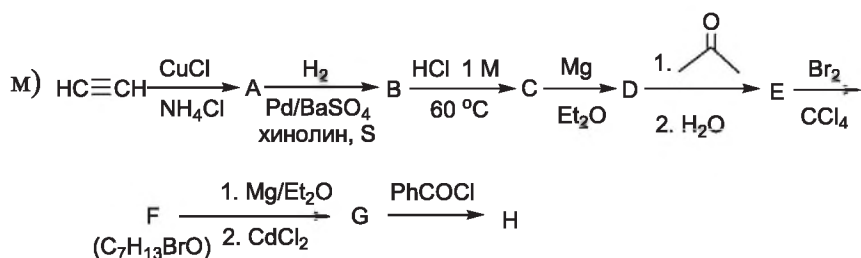


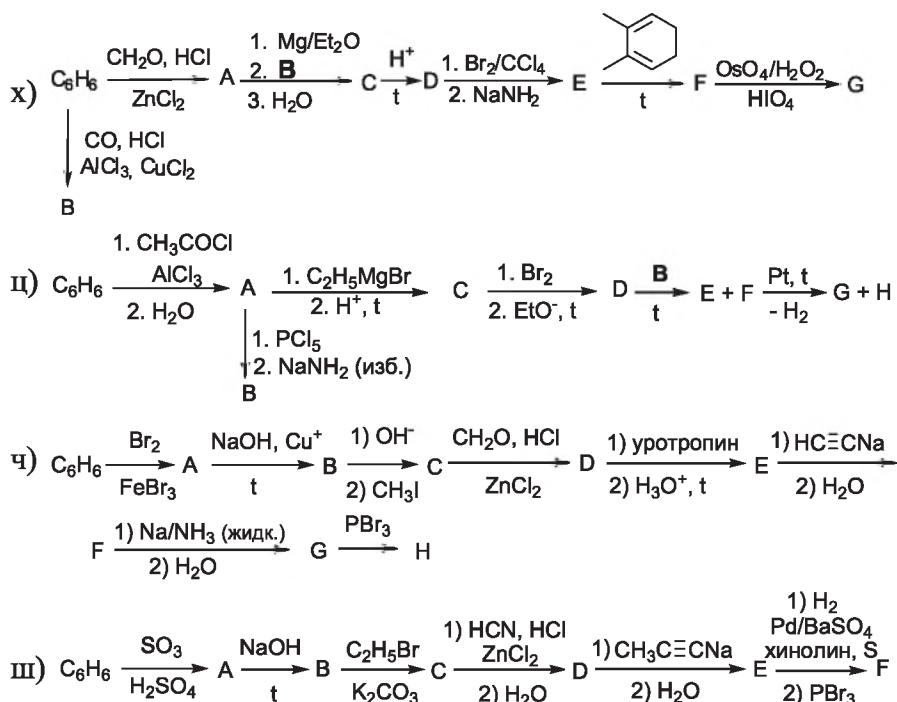
$\text{I} = \text{H}^+, \text{t}; \text{I}_2, \text{t}; \text{HCl}/\text{H}_2\text{O}; \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{к.}), 0^\circ; \text{CrO}_3/\text{пиридин};$
 $1. \text{Ac}_2\text{O}, 2. \text{t}; 1. \text{CS}_2/\text{OH}^-, 2. \text{CH}_3\text{I}; \text{NaBH}_4; \text{H}_2/\text{Pt t, p};$
 $\text{NaIO}_4; \text{KMnO}_4, \text{H}^+, \text{t}; \text{NaI}/\text{ацетон}.$

9.11. Установите строение продуктов в приведенной последовательности превращений:

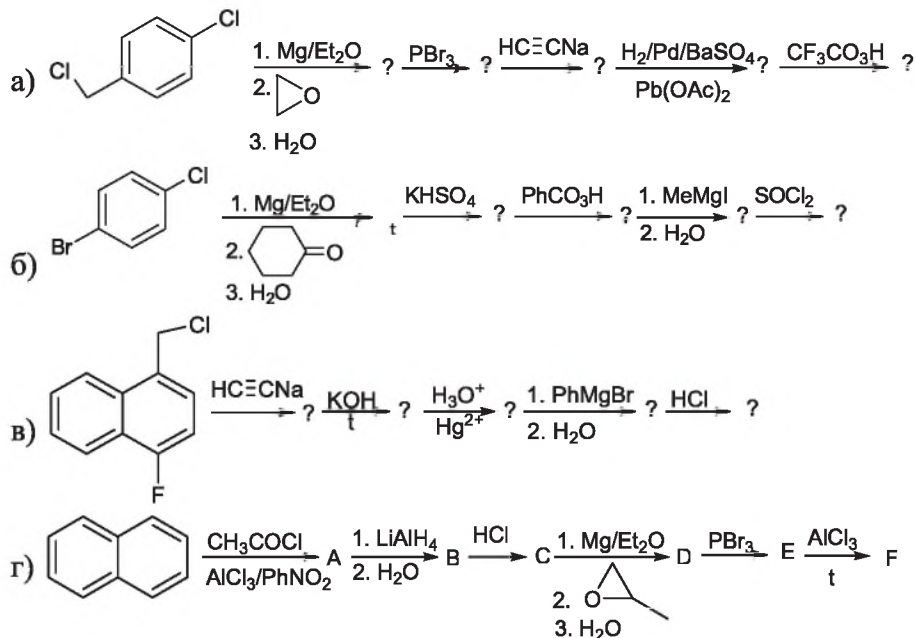


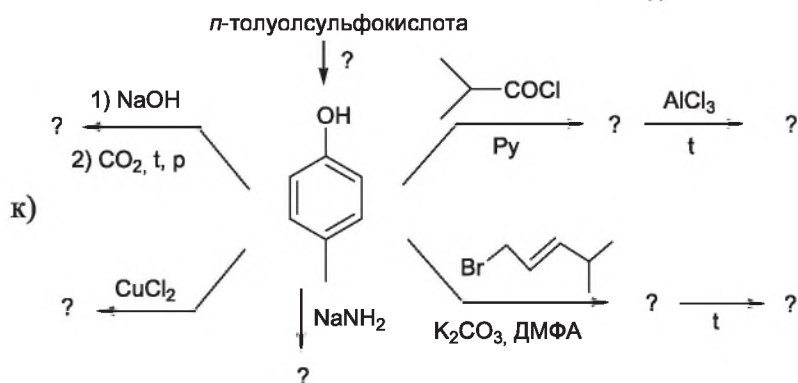
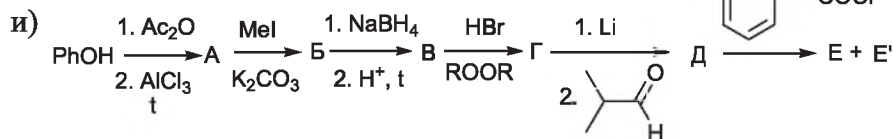
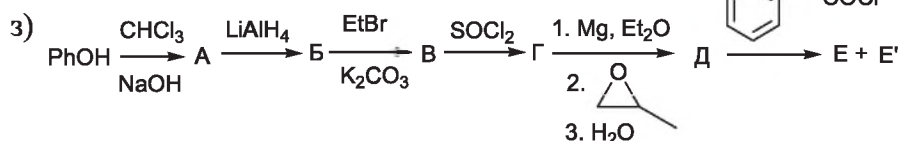
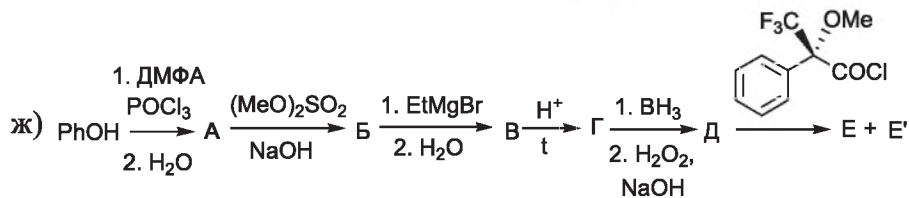
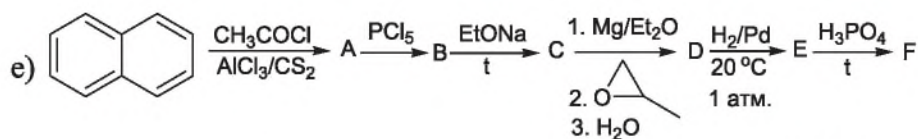
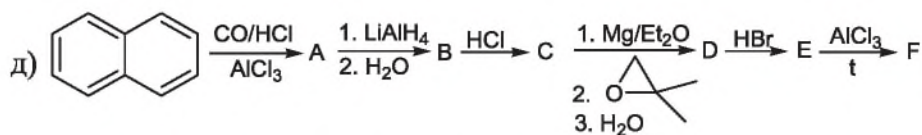


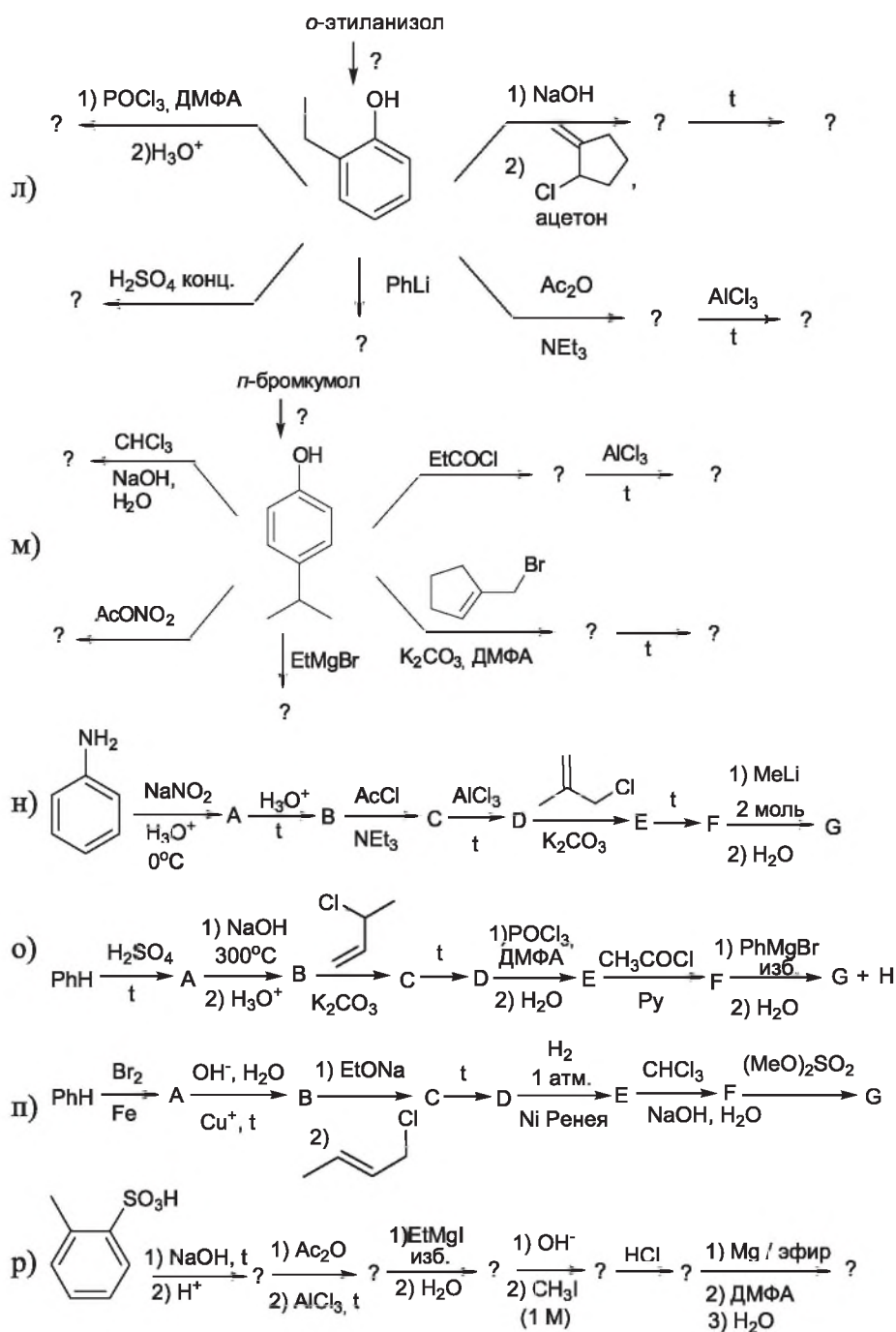


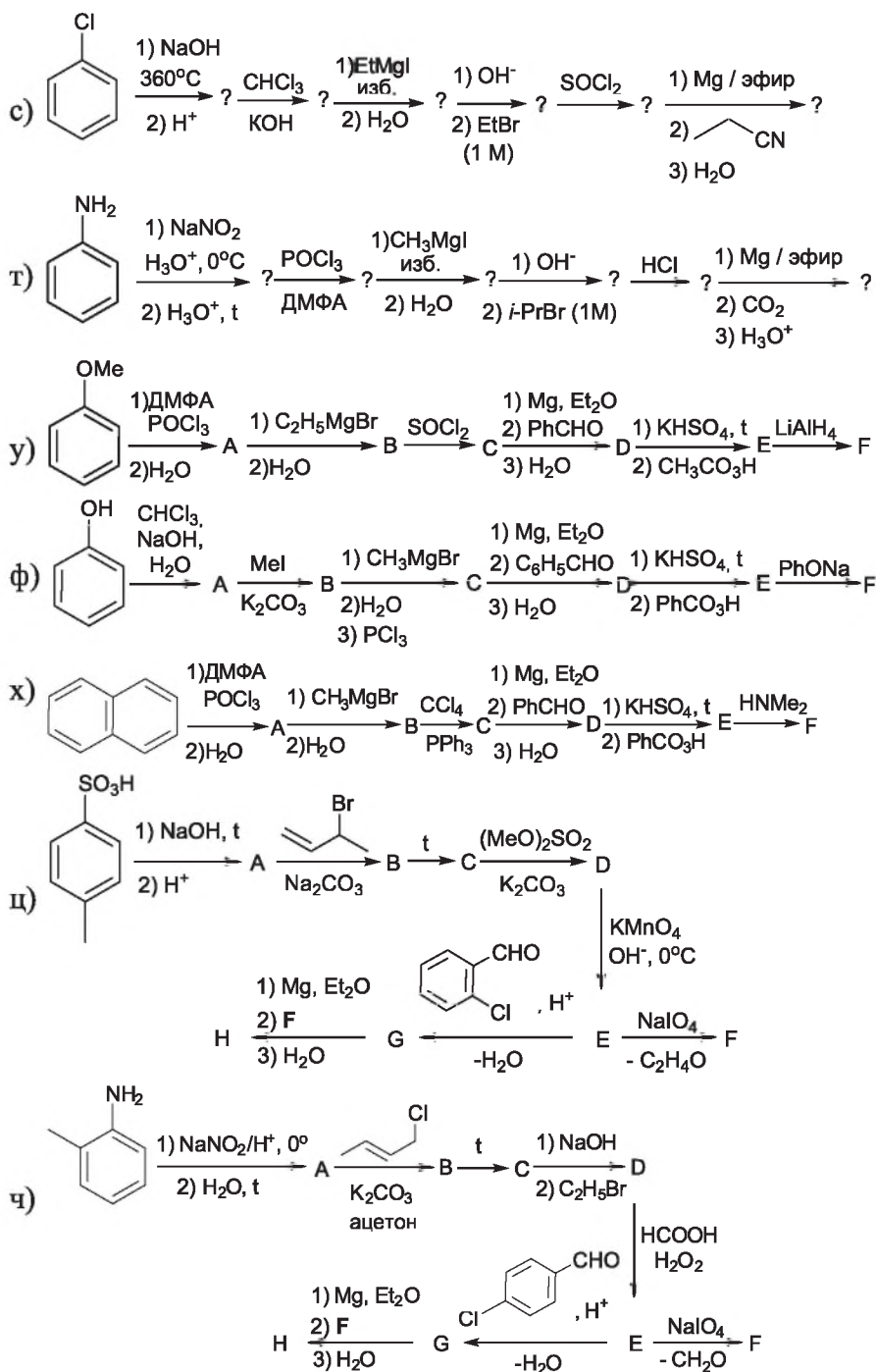


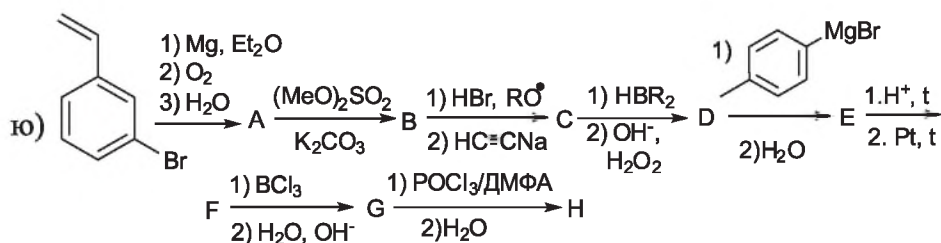
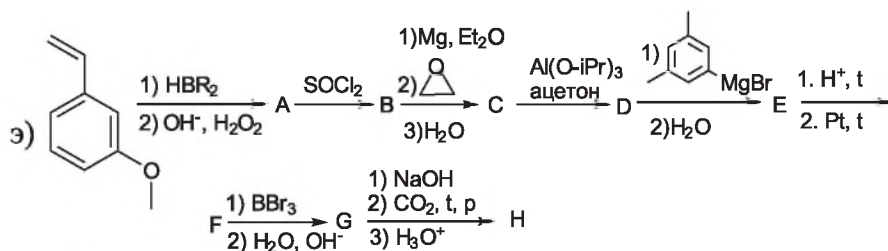
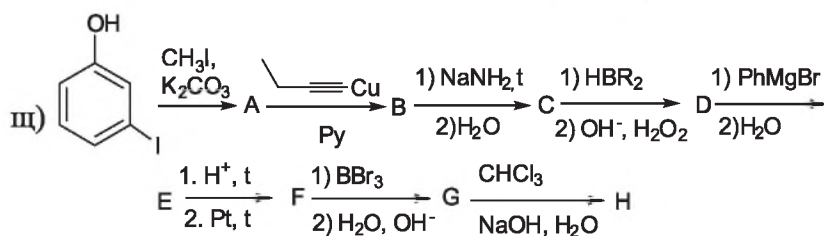
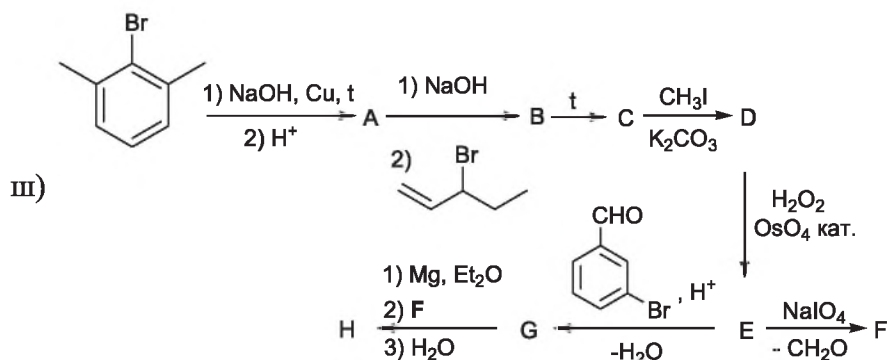
9.12. Заполните цепочку превращений.



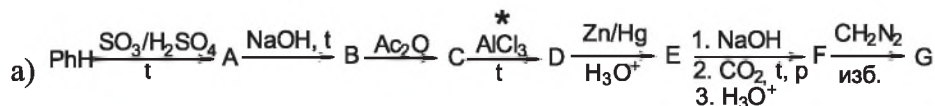


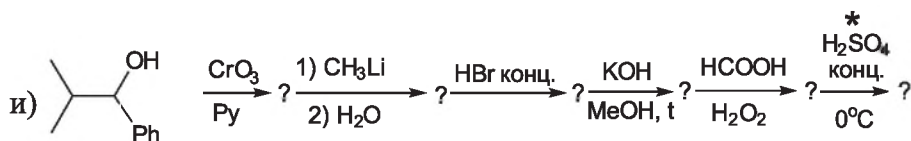
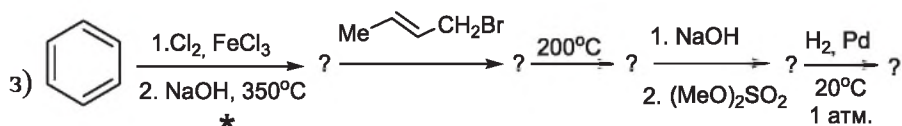
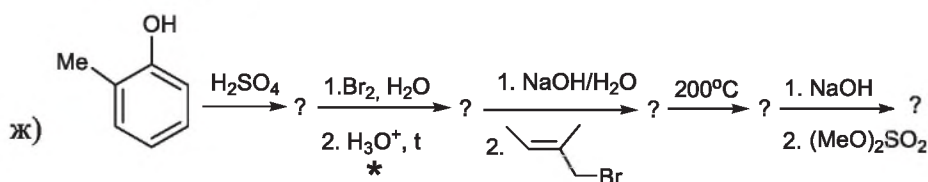
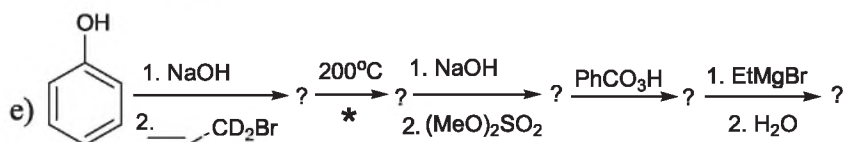
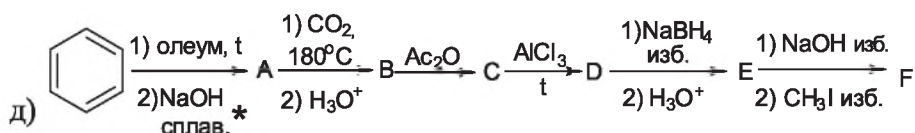
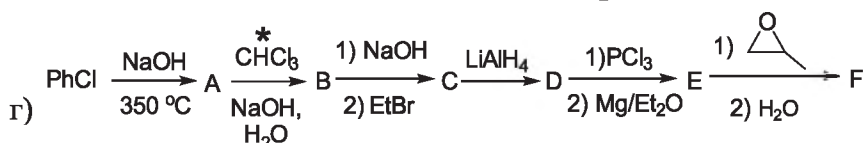
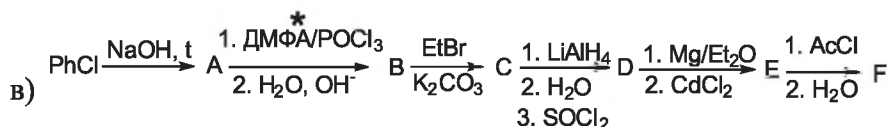
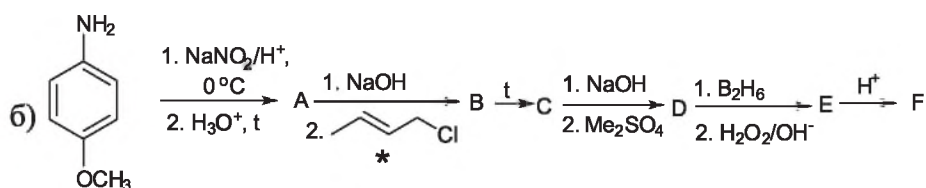


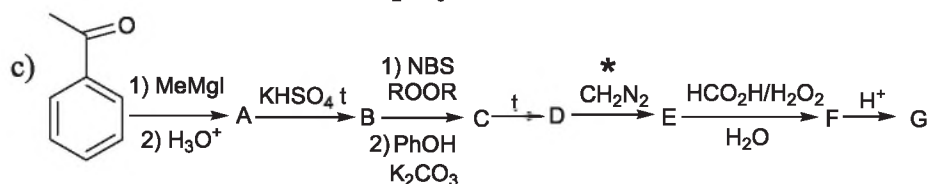
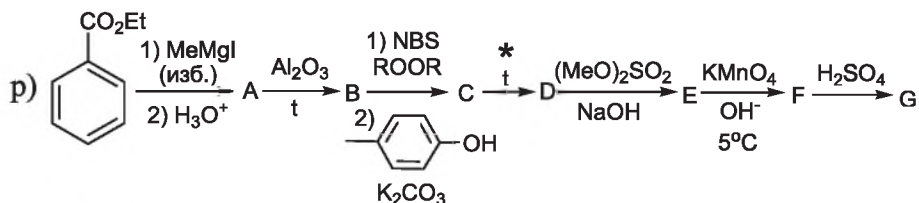
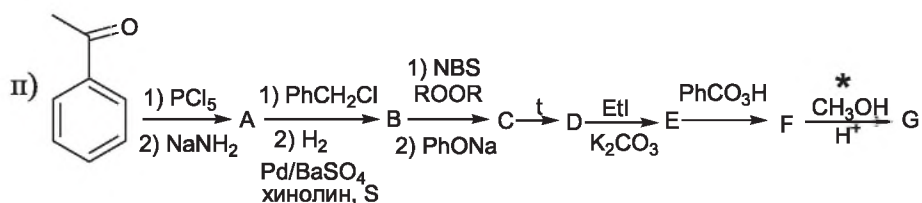
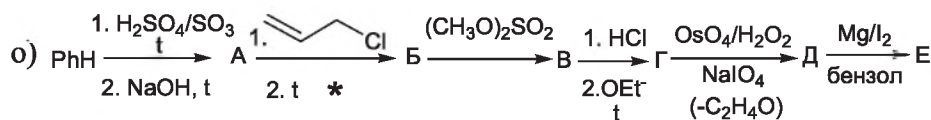
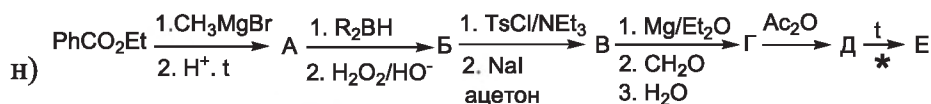
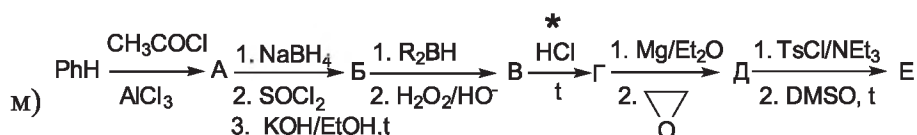
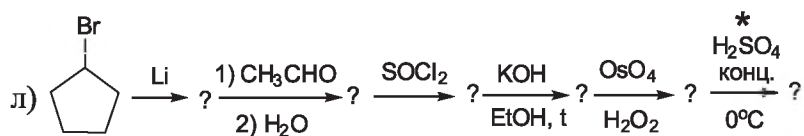
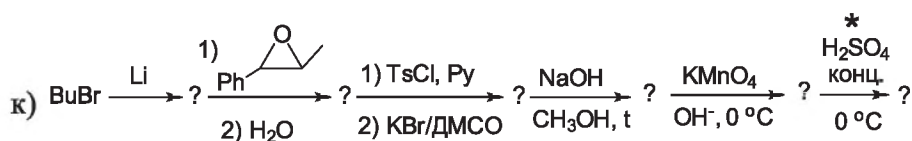




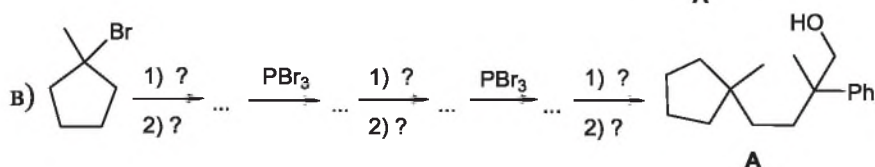
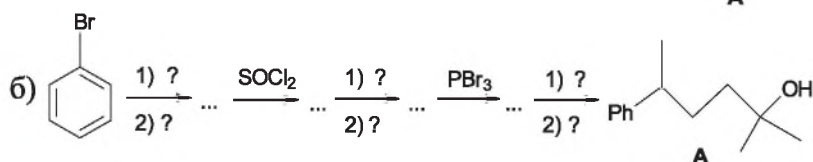
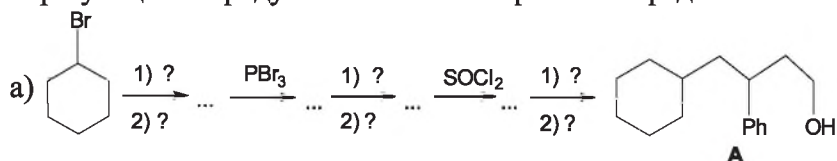
9.13. Выполните цепочку превращений, напишите механизм стадии, помеченной «*».



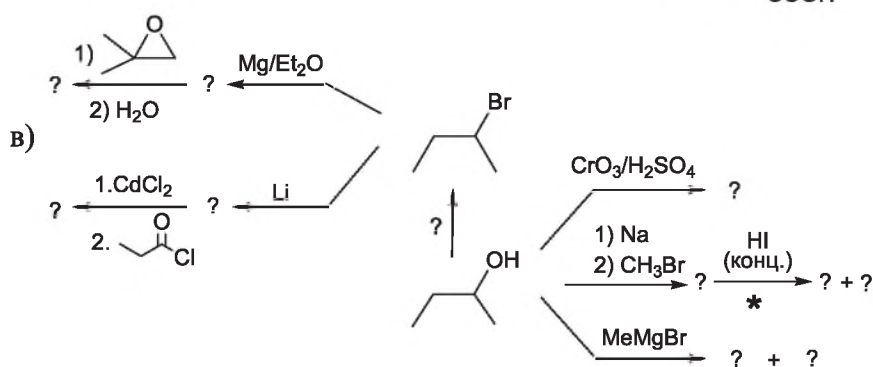
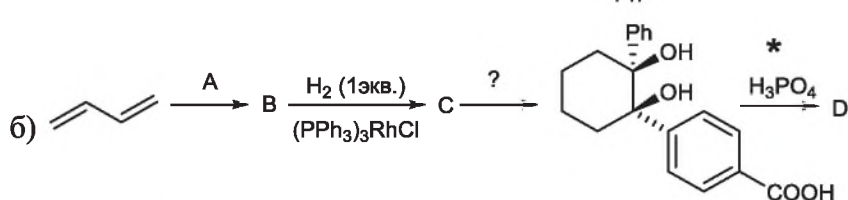
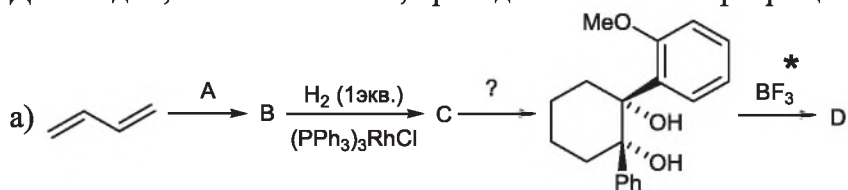


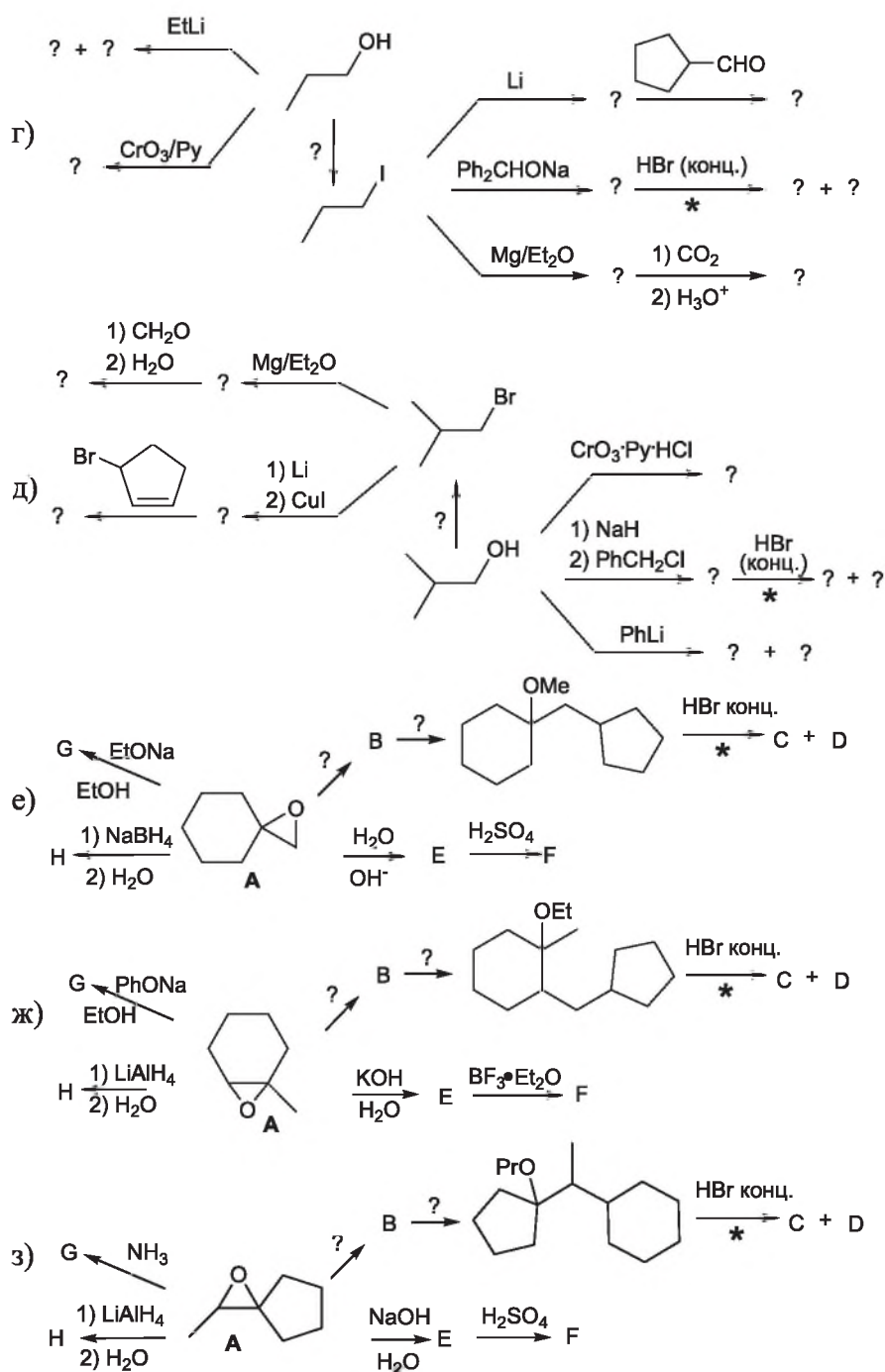


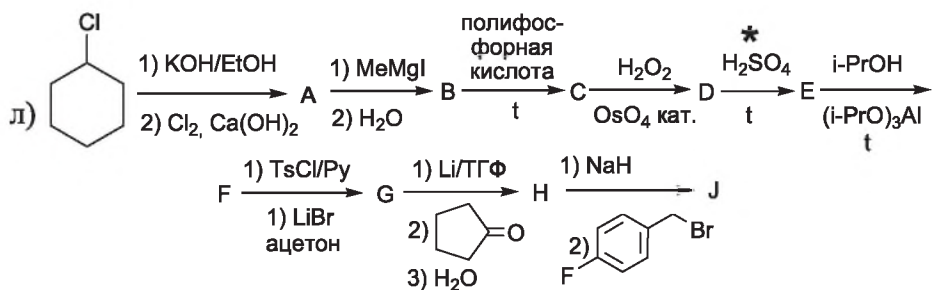
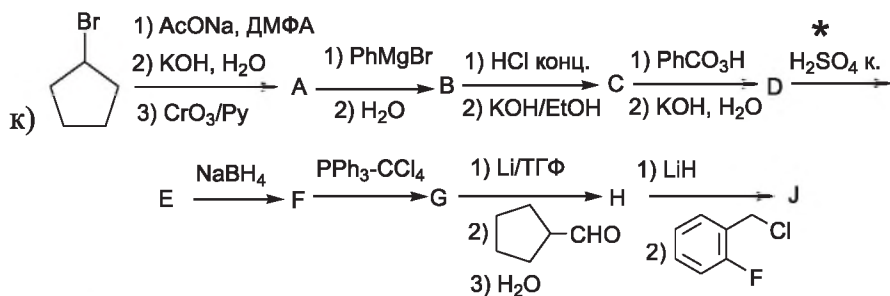
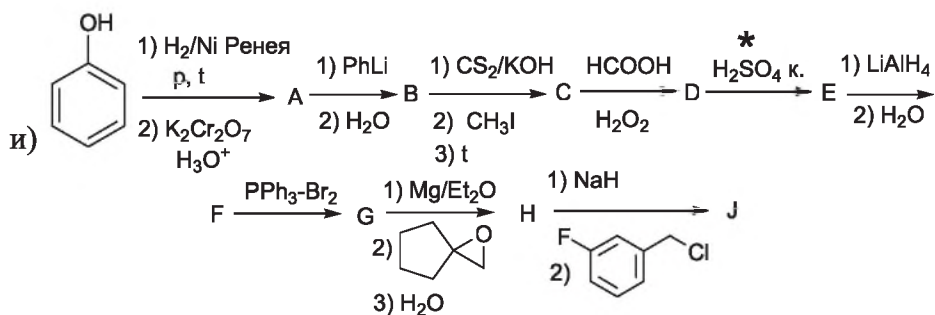
9.14. Укажите все помеченные знаком «?» реагенты и промежуточно образующиеся продукты в синтезе спирта **A** по предложенной схеме.



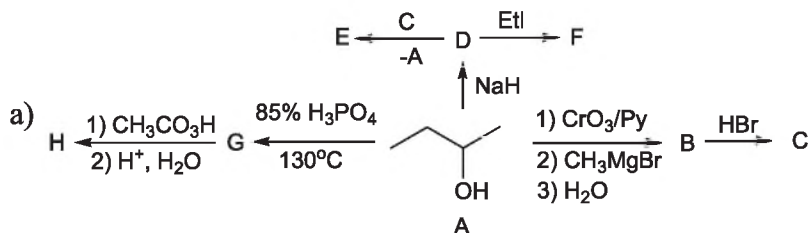
9.15. Дополните схему недостающими реагентами и продуктами. Для стадии, помеченной «*», приведите механизм превращения.

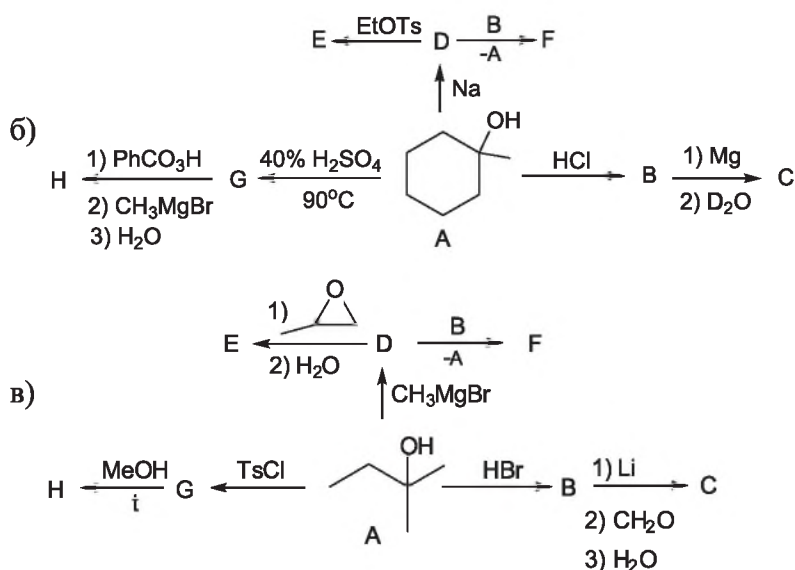




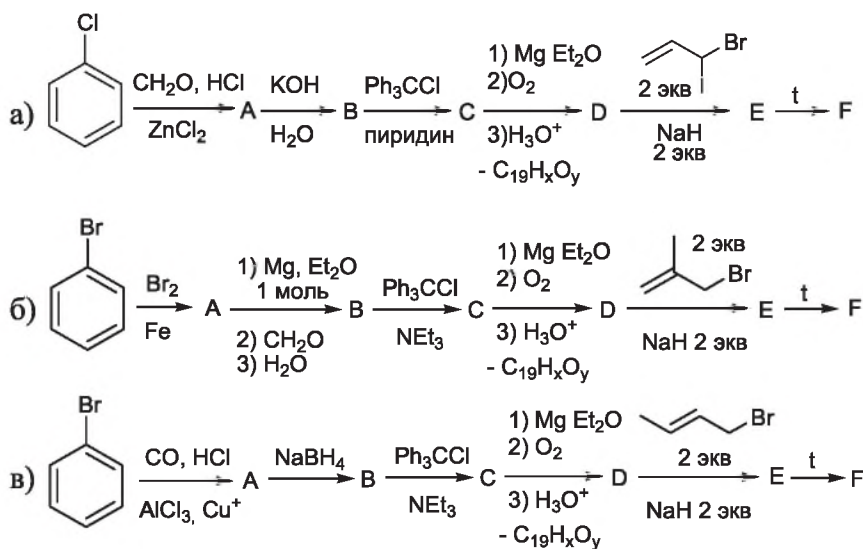


9.16. Распифруйте цепочку превращений. Укажите реакции, протекающие по механизмам E1, E2, S_N1 и S_N2 (если они есть).



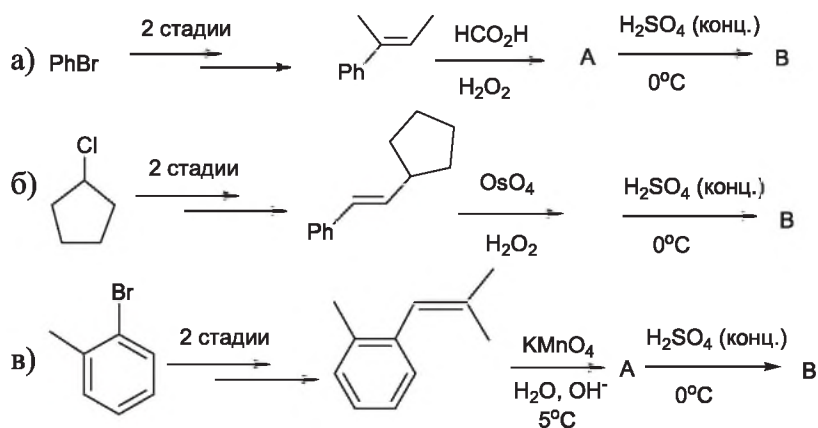


9.17. Заполните цепочку превращений. Объясните легкость протекания реакции гидролиза при превращении $C \rightarrow D$ (стадия 3).

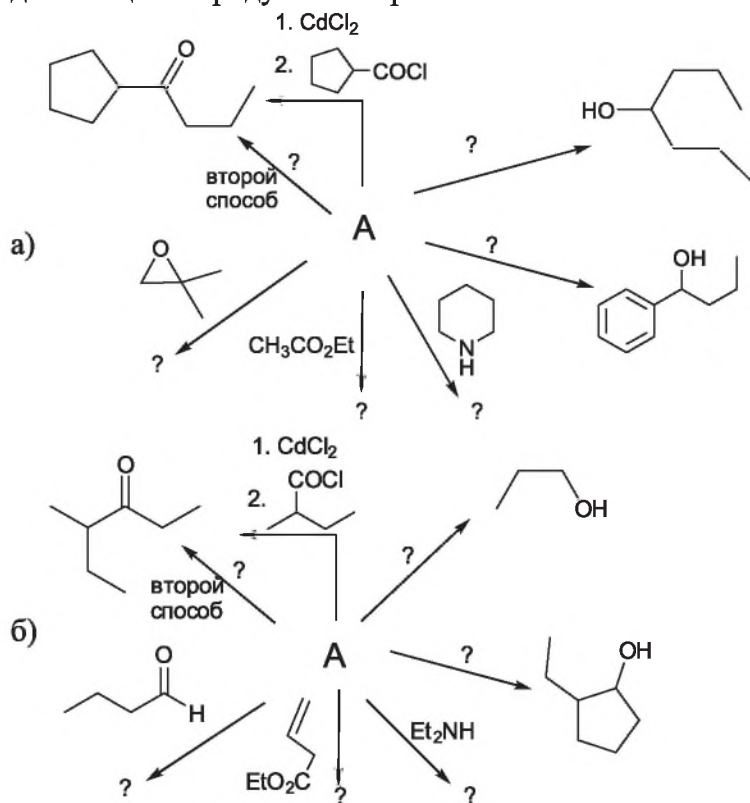


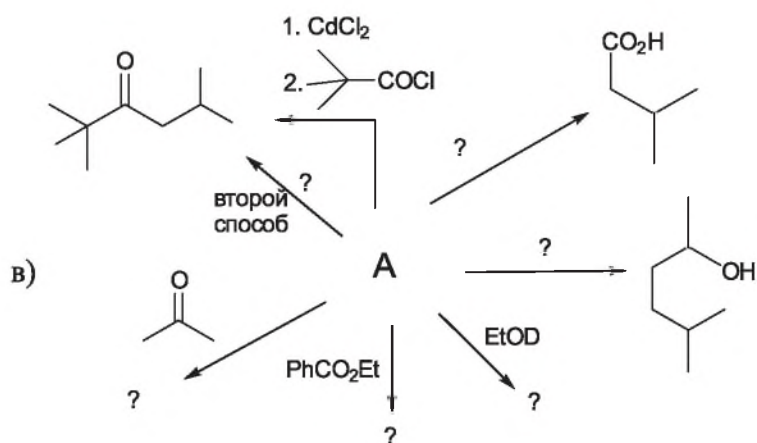
9.18. Синтезируйте приведенный алкен из галогенпроизводного, используя подходящие металлоорганические и карбонильные соединения, а также неорганические реагенты. Выполните указанные

превращения, установите строение продуктов **A** и **B**, изобразите механизм образования последнего.

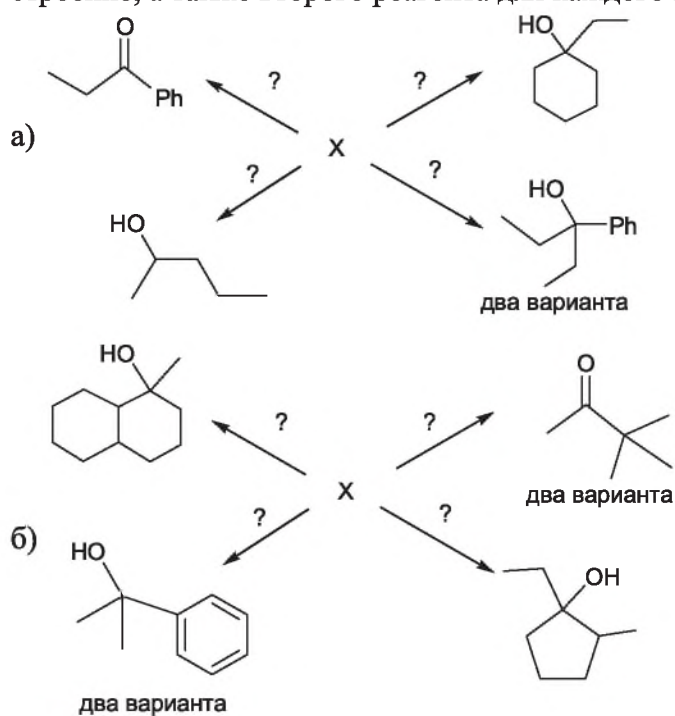


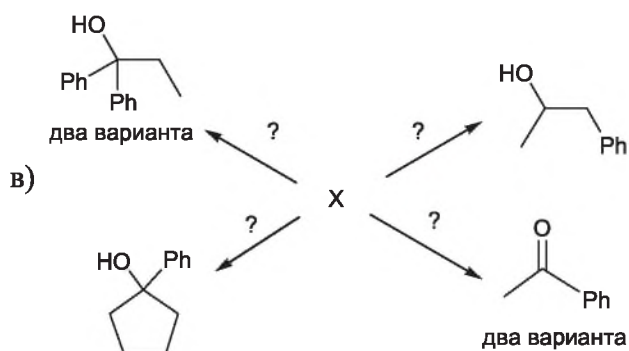
9.19. Определите структуру соединения **A**, дополните схему недостающими продуктами и реагентами.



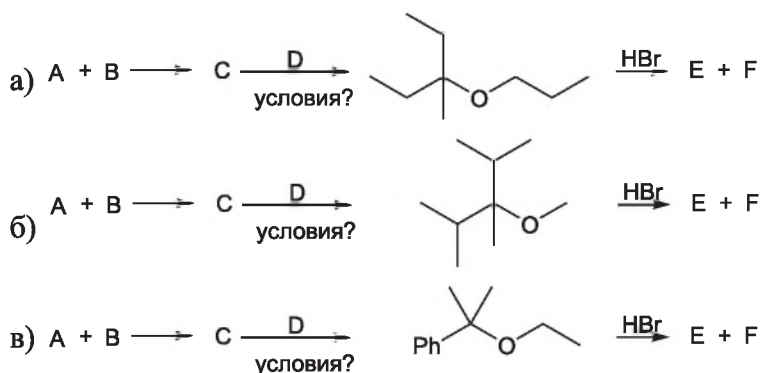


9.20. Приведенные соединения синтезированы одnoreакторным способом с использованием общего реагента **X**. Установите его строение, а также второго реагента для каждого превращения.

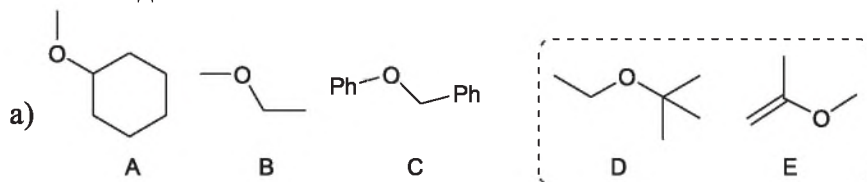


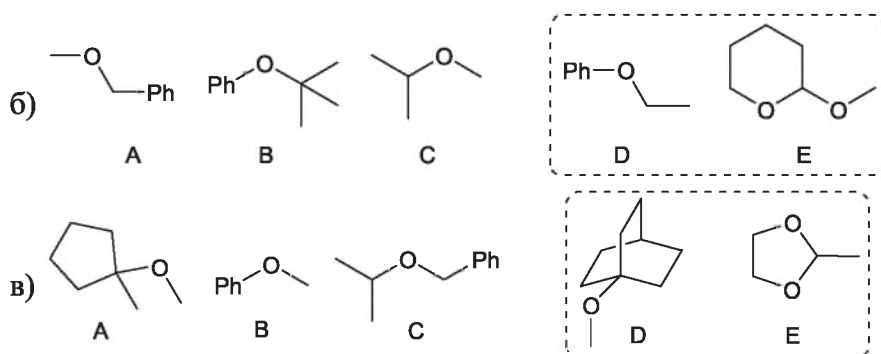


9.21. Предложите три варианта синтеза соединения **C** из металлоорганического соединения **A** и соединения **B**, содержащего карбонильную группу. Предложите реагент **D** и условия превращения соединения **C** в указанный простой эфир. Какова структура соединений **E** и **F** и механизм их образования?

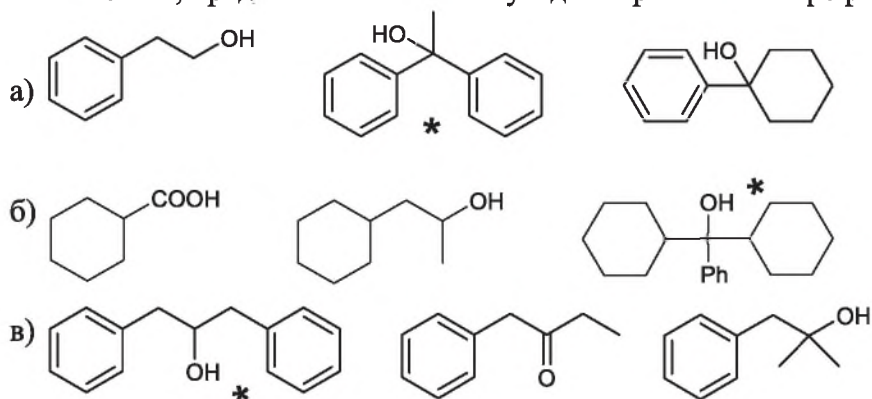


9.22. Установите строение продуктов, образующихся при взаимодействии простых эфиров **A**, **B**, **C** с концентрированной HBr , укажите механизм реакции в каждом случае. Синтезируйте эфиры **D** и **E** из ближайших предшественников. Если это возможно, используйте реакцию Вильямсона, если нет, предложите альтернативный метод синтеза.

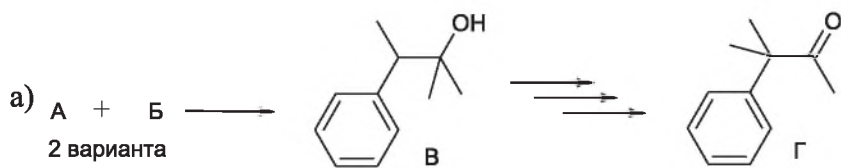


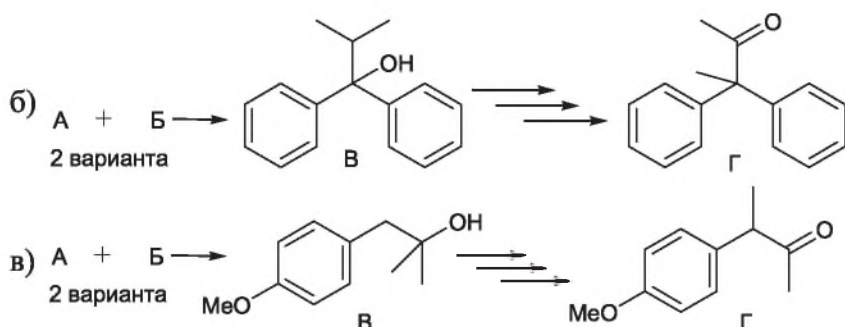


9.23. Указанные соединения могут быть получены взаимодействием одного и того же металлоорганического соединения с различными электрофилами. Предложите структуры металлоорганического реагента и соответствующих электрофилов. Для продукта, отмеченного «*», предложите как минимум два варианта электрофила.

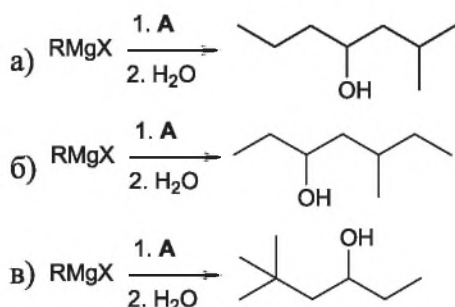


9.24. Предложите рациональный метод превращения спирта **В** в кетон **Г** в минимальное число стадий. Подберите две комбинации «магнийорганическое соединение **А** + электрофил **Б**», пригодные для получения спирта **В**.





9.25. Назовите все возможные варианты пар реагентов, приводящих к указанному продукту.



9.26. Предложите условия одностадийного превращения спирта С (установите его структуру) в указанные продукты. Продуктом какой реакции с металлоорганическим реагентом может быть спирт С?

а) проп-1-ен-1-илбензол, 1-хлор-3-фенилпропан, 3-фенилпропаналь, 3-фенилпропионовая кислота;

б) 2-фенилпропаналь, изопропенилбензол, 1-хлор-2-фенилпропан, 2-бром-2-фенилпропан;

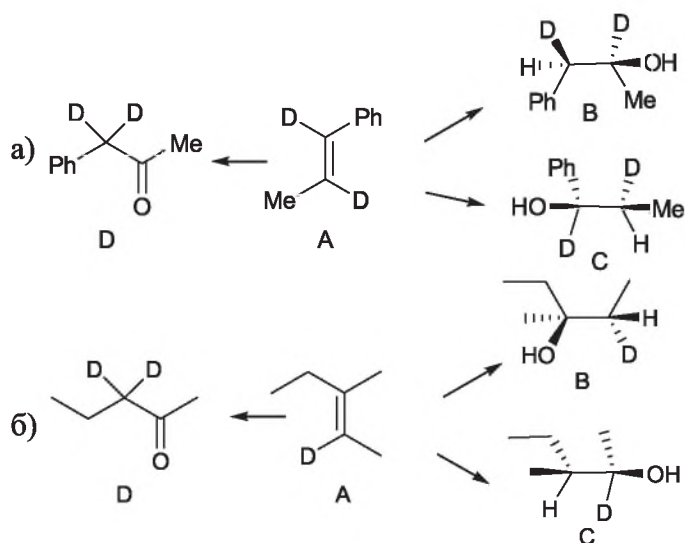
в) проп-1-ен-1-илбензол, 1-фенилпропанон-2, (1-бромпропил)-бензол, (2-хлорпропил)бензол.

9.27. Предложите метод синтеза следующих соединений из неорганических веществ:

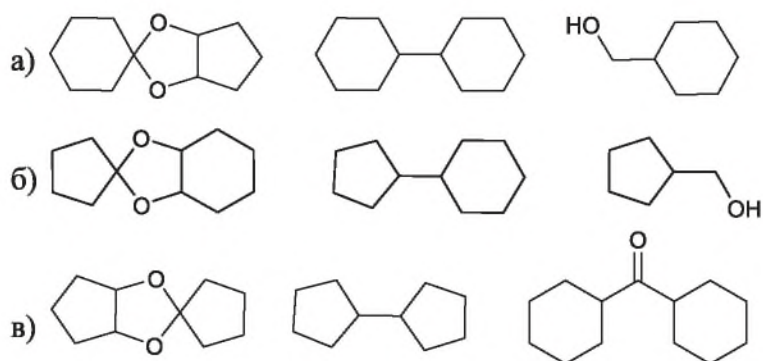
а) 1,6-дидейтерогексан (источник дейтерия D_2O);

б) 1-фенил-2- ^{13}C -этен (источник изотопа углерода $Ca^{13}CO_3$).

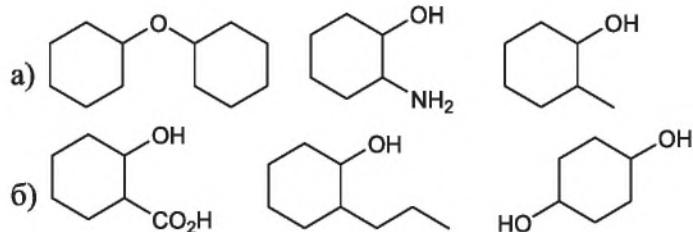
9.28. Исходя из соединения А, в минимальное число стадий синтезируйте соединения В и С в виде рацемических смесей, а также кетон Д.

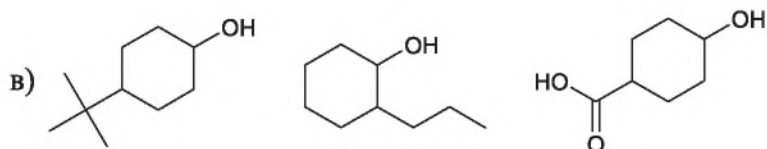


9.29. Предложите методы синтеза соединений приведенной структуры из циклогексена с использованием только неорганических реагентов.

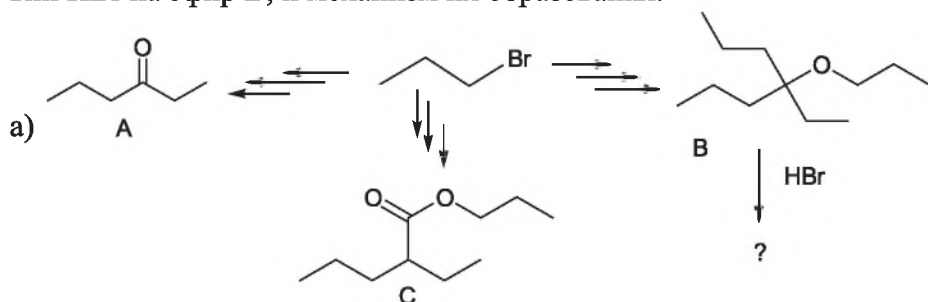


9.30. Предложите условия и реагенты для превращения фенола в приведенные соединения в минимальное количество стадий.

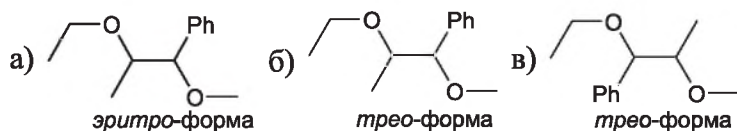




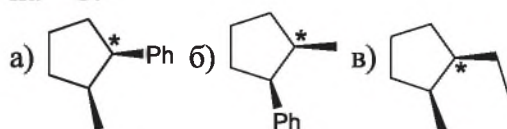
9.31. Используя пропилбромид в качестве единственного источника органических реагентов синтезируйте кетон **A**, простой и сложный эфиры **B** и **C** в минимальное количество стадий. Приведите строение продуктов, образование которых возможно при действии HBr на эфир **B**, и механизм их образования.



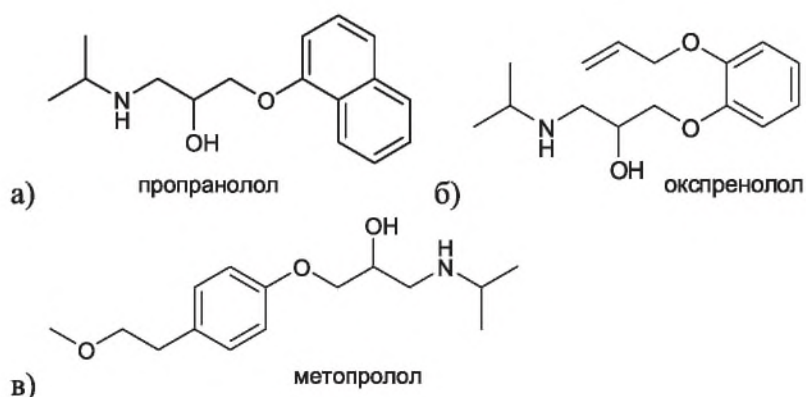
9.32. Предложите метод синтеза указанной стереоизмерной формы приведенного соединения с использованием любых органических соединений C_2 , бензола и неорганических реагентов.



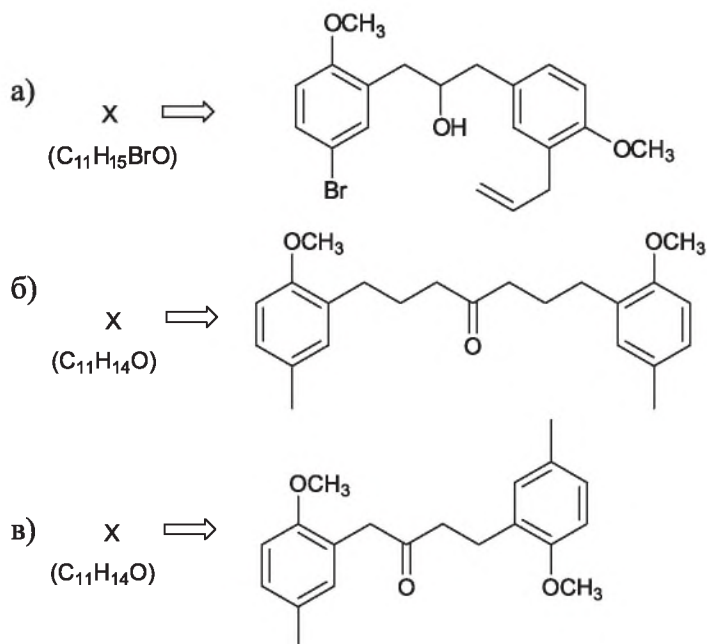
9.33. Предложите метод синтеза изображенного соединения с использованием любых органических соединений C_2 , неорганических реагентов и меченного KCN в качестве источника изотопа ^{13}C .



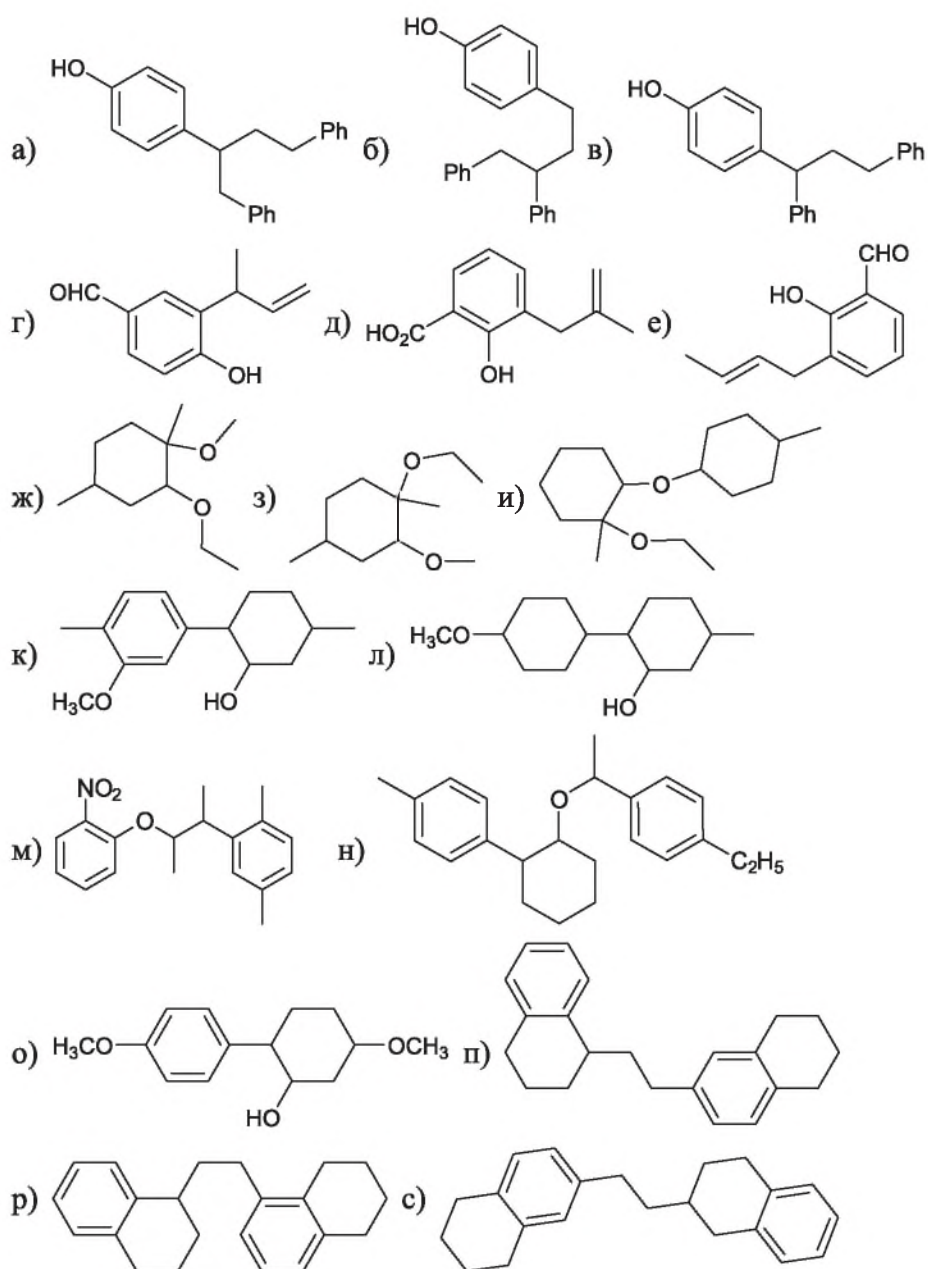
9.34. Предложите методы синтеза приведенных β -адреноблокаторов, исходя из бензола, нафталина, изопропиламина и любых неорганических реагентов.

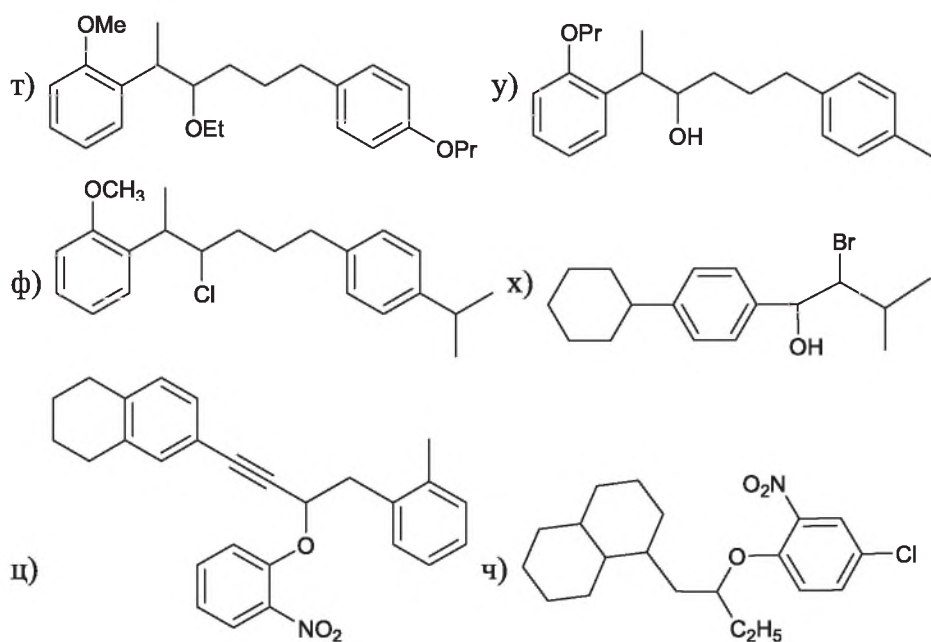


9.35. Предложите метод синтеза из бензола, метанола и неорганических реагентов соединения X и путь его последующего превращения в соединение приведенной структуры.

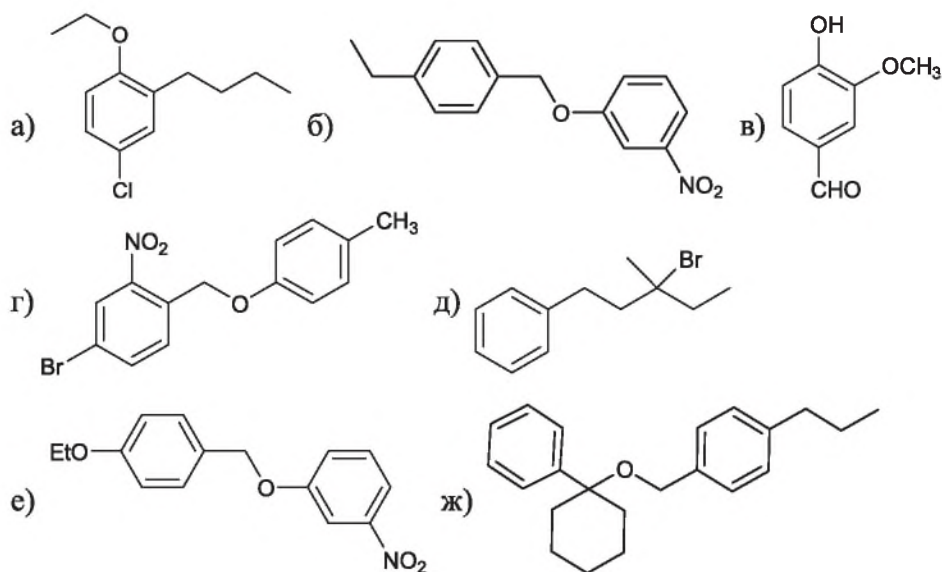


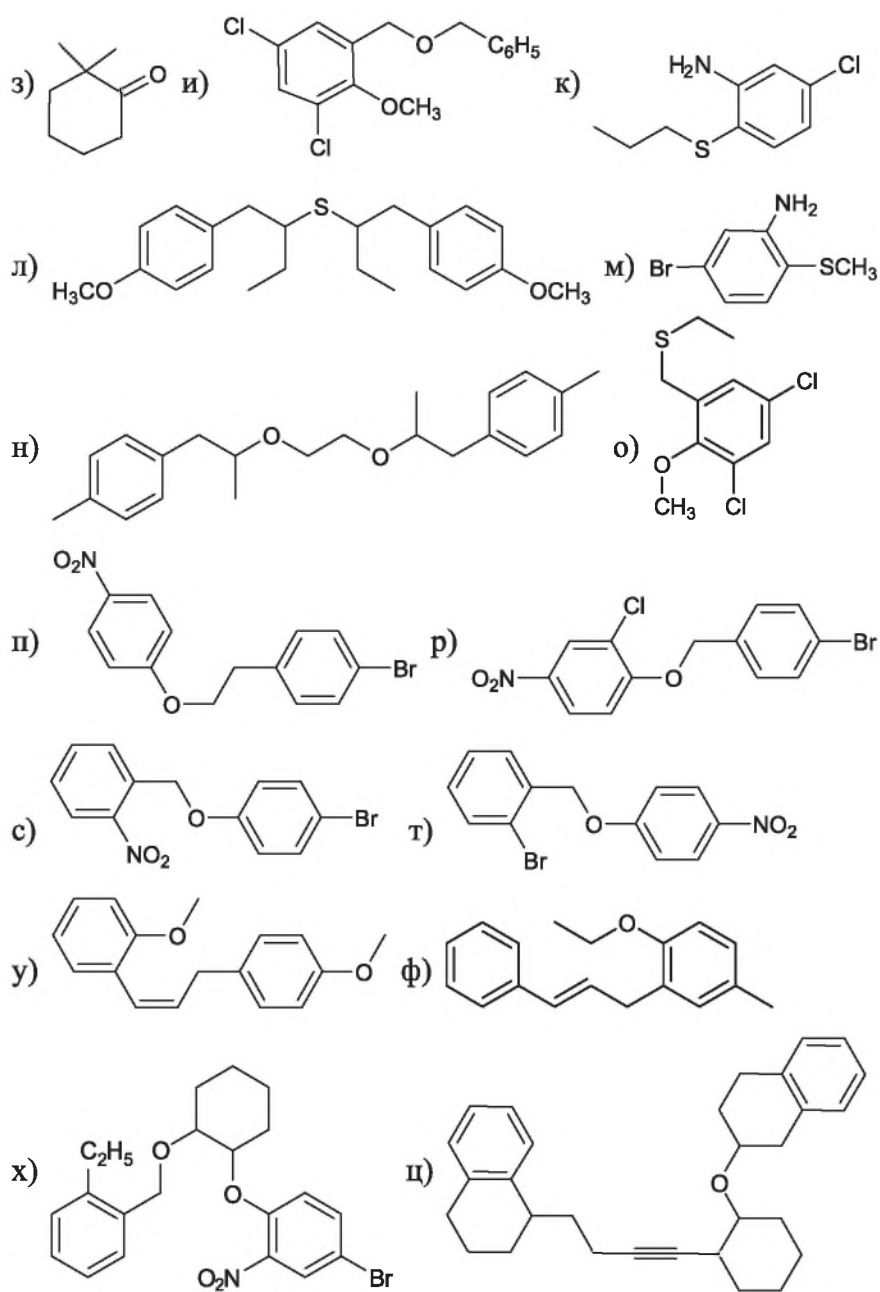
9.36. Предложите методы синтеза приведенных соединений из бензола, нафталина, этанола, метанола и необходимых неорганических соединений.

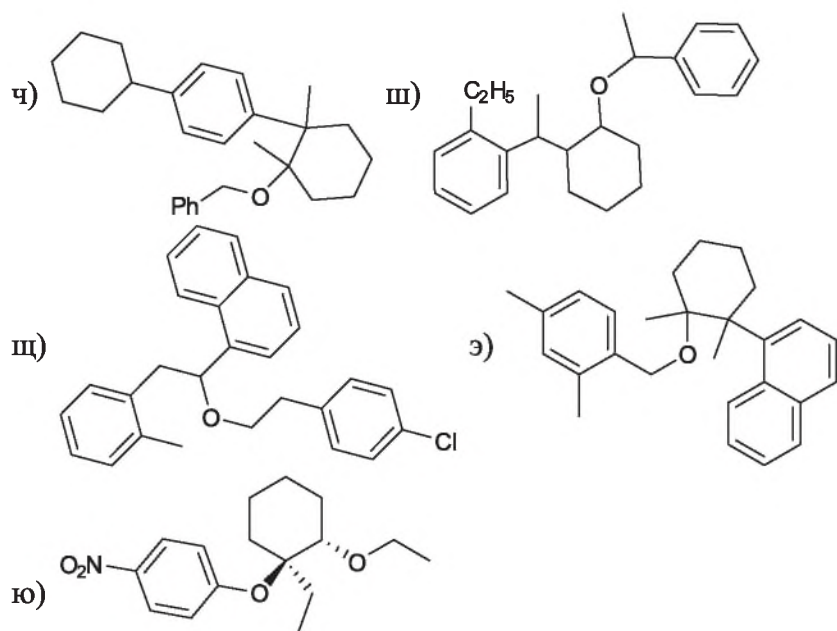




9.37. Предложите метод синтеза приведенных соединений из бензола и любых органических соединений с одним-двумя атомами углерода в составе молекулы.

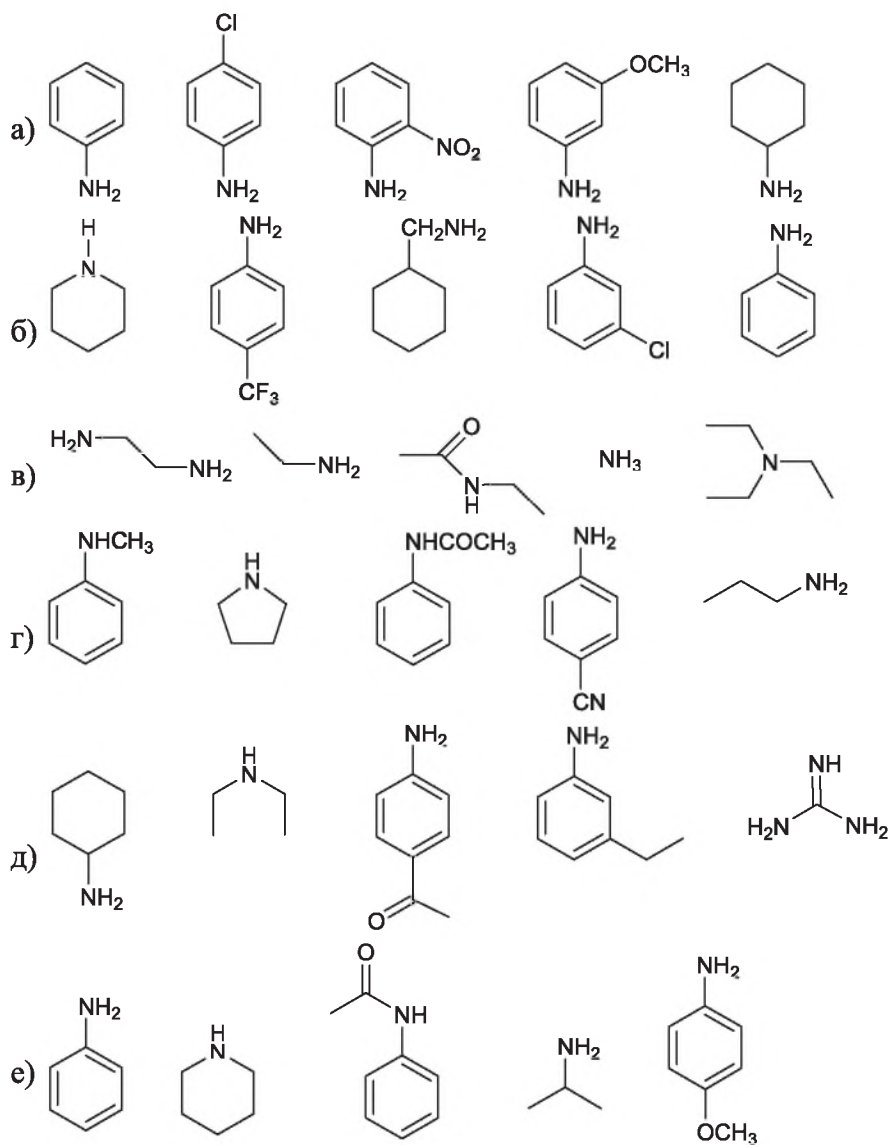


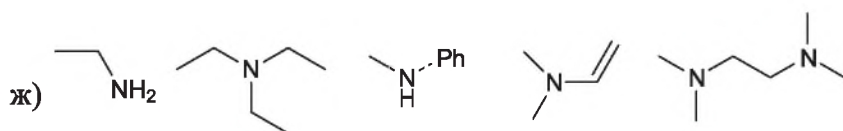




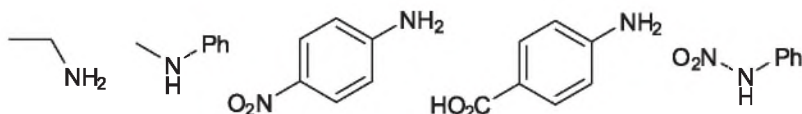
10. Амины, азосоединения, соли диазония

10.1. Расположите указанные соединения в порядке увеличения их основности. Ответ поясните.

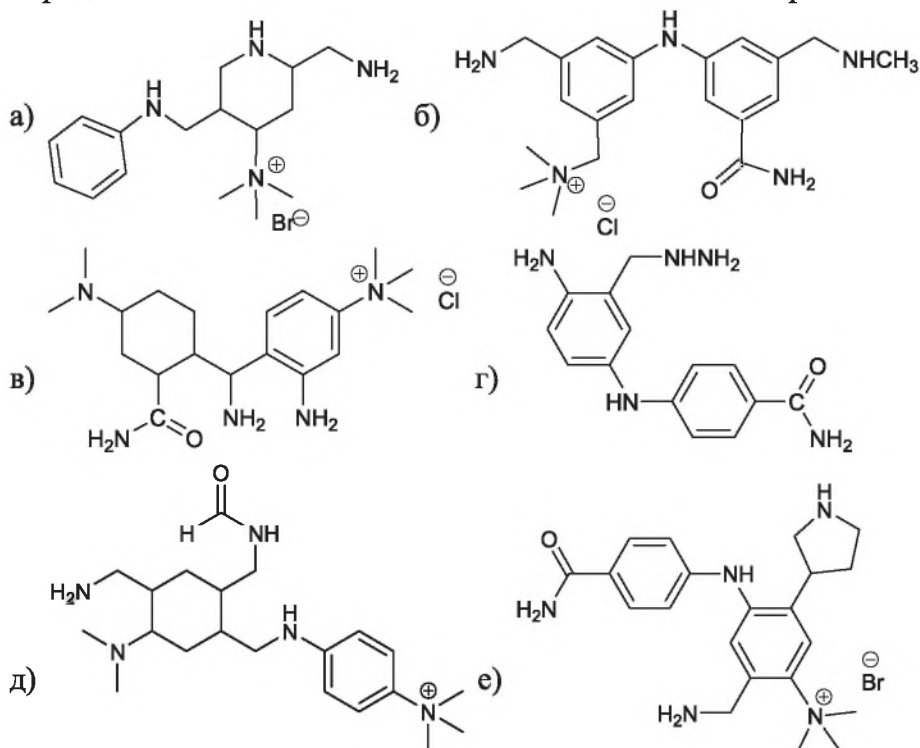




10.2. Расположите амины в порядке увеличения их кислотности. Ответ поясните.



10.3. В указанном соединении отметьте гетероатомные группы в порядке понижения их основности и поясните свой выбор:



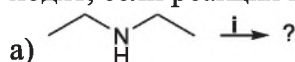
10.4. С помощью каких реагентов можно различить следующие соединения? Укажите последовательность действий, приведите уравнения необходимых реакций и опишите, что при этом будет наблюдаться:

- пиперидин, циклогексиламин и триэтиламин;
- дибутиламин, анилин, фенол и трибутиламин;

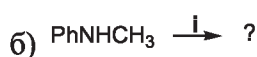
в) анилин, метиланилин, диметиланилин, ацетанилид (PhNHCOCH_3);

г) бутиламин, этилпропиламин, триэтиламин. Укажите, как можно разделить смесь этих соединений.

10.5. Установите строение продуктов реакций, если они происходят, если реакция не происходит, укажите это.

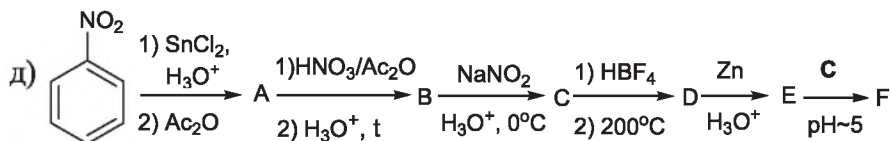
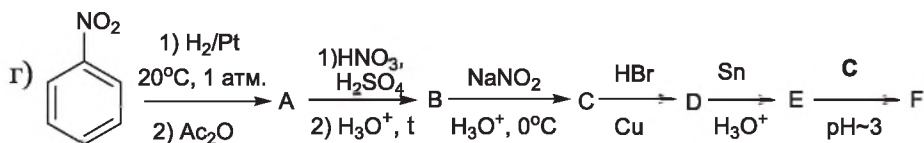
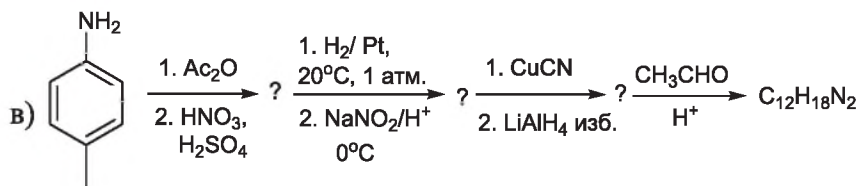
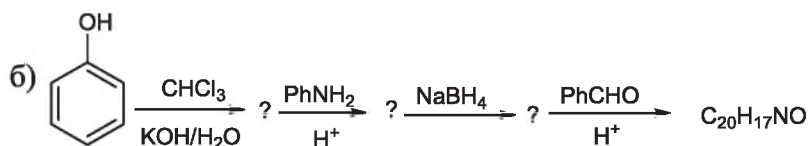
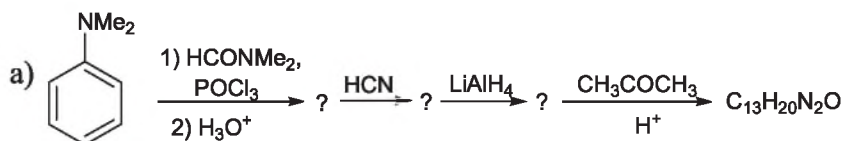


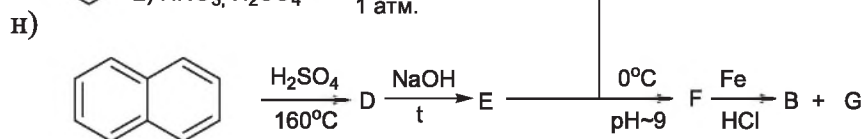
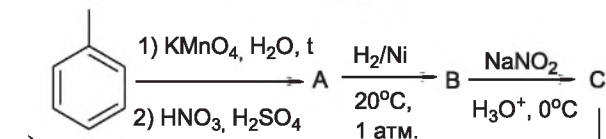
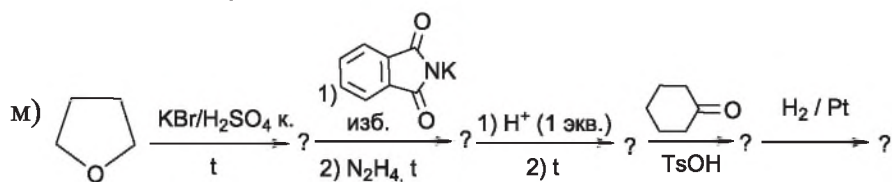
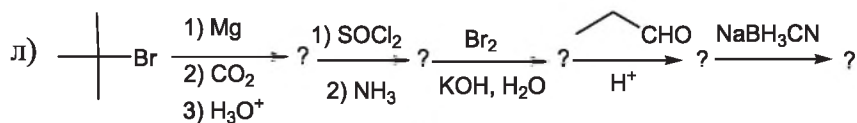
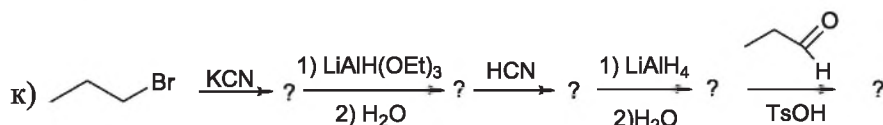
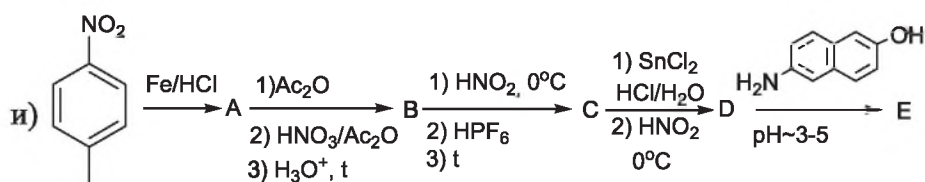
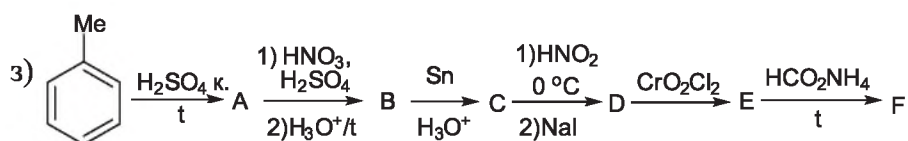
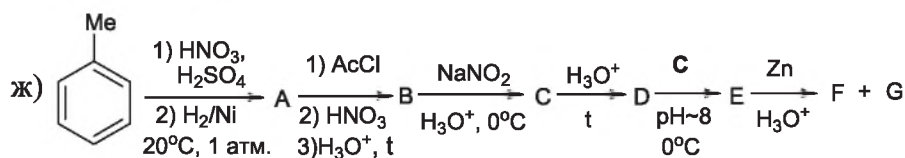
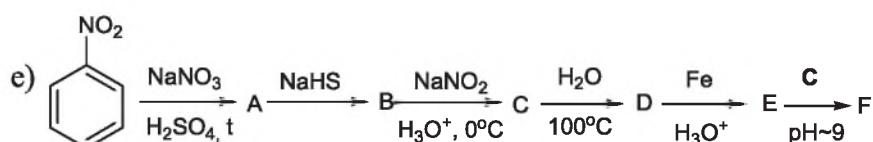
$\text{I} = \text{RCOCl}; \text{RCO}_2\text{H}; \text{CH}(\text{NO}_2)_3; \text{H}_2\text{SO}_4, 0^\circ; \text{NaNO}_2/\text{H}_3\text{O}^+; \text{NaOH}, t; \text{MeMgI}; \text{CH}_3\text{ONO}_2/\text{NaNH}; \text{PhCl}, 100^\circ; \text{PhN}_2^+\text{Cl}^-; \text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$

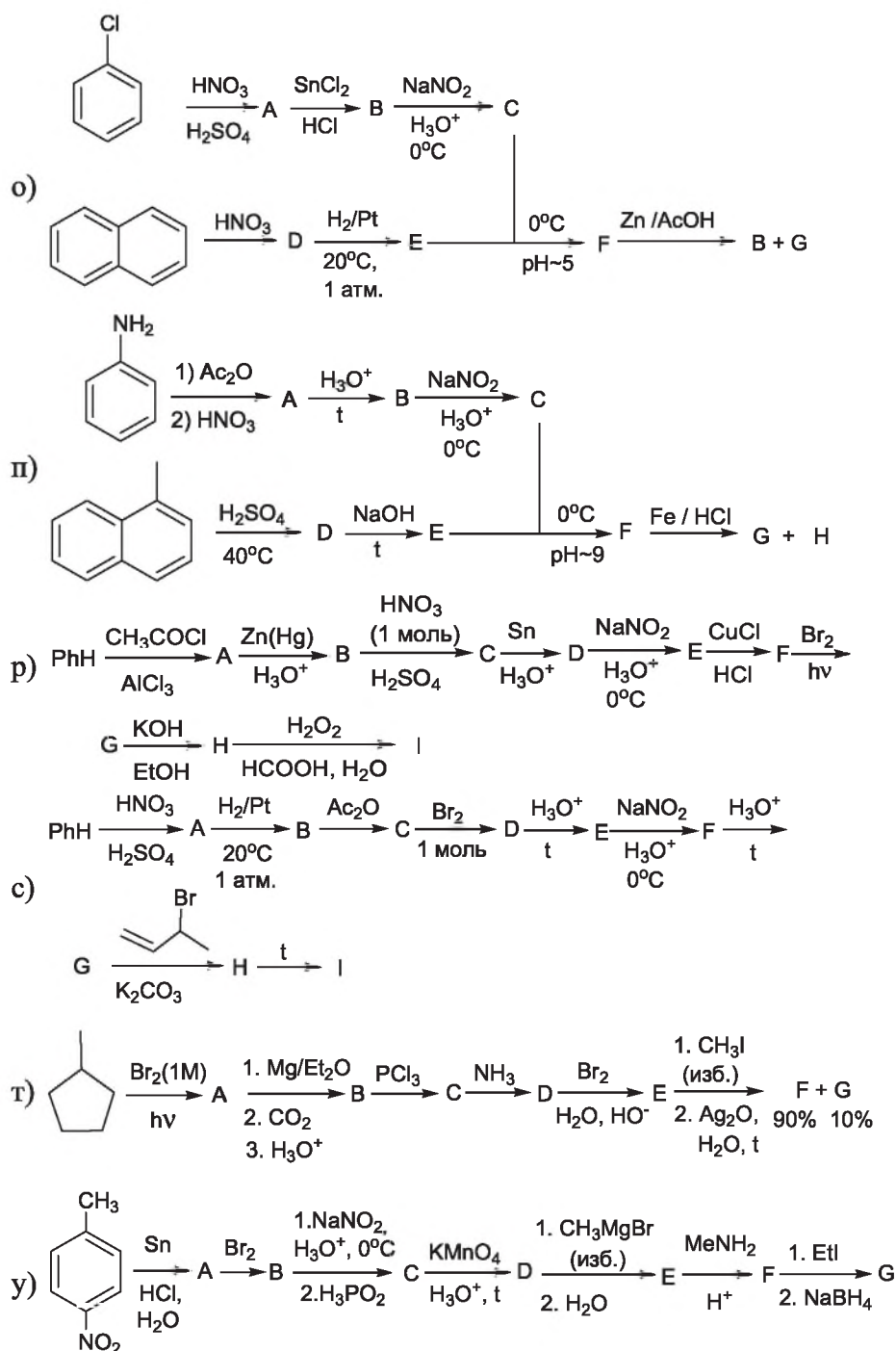


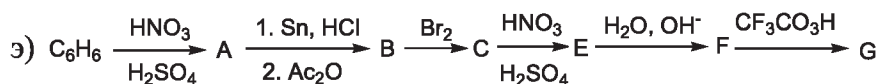
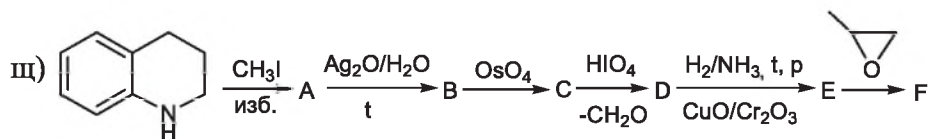
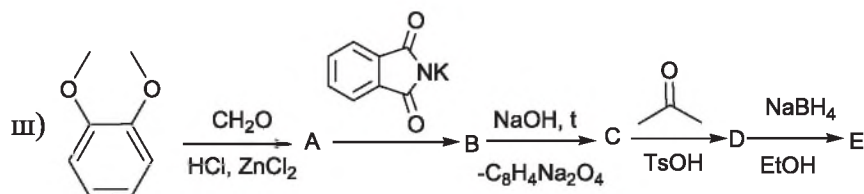
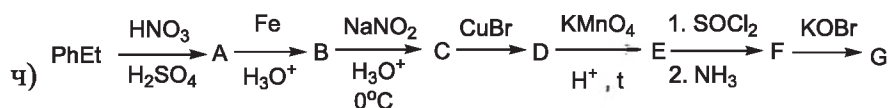
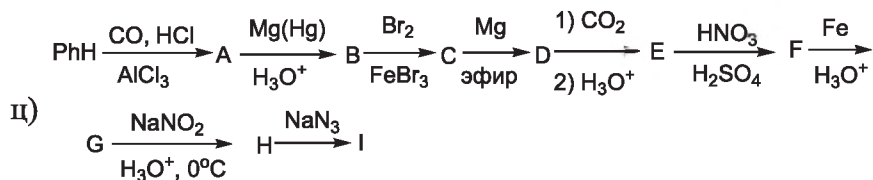
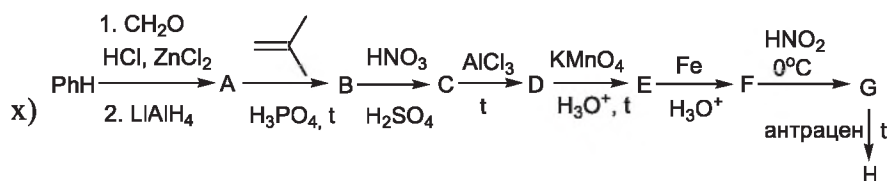
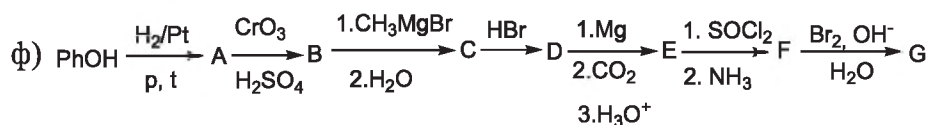
$\text{I} = \text{HCl}, t; \text{PhN}_2^+; \text{PhCHO}, \text{H}^+; \text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}; \text{Ac}_2\text{O}; \text{PhCO}_2\text{Et}, t; \text{LiAlH}_4; \text{H}_2/\text{Pd/C}, t, p; \text{NaOBr}, 0^\circ; \text{H}_2\text{O}_2; 2,4,6\text{-тринитрофенол}$

10.6. Расшифруйте цепочку превращений:

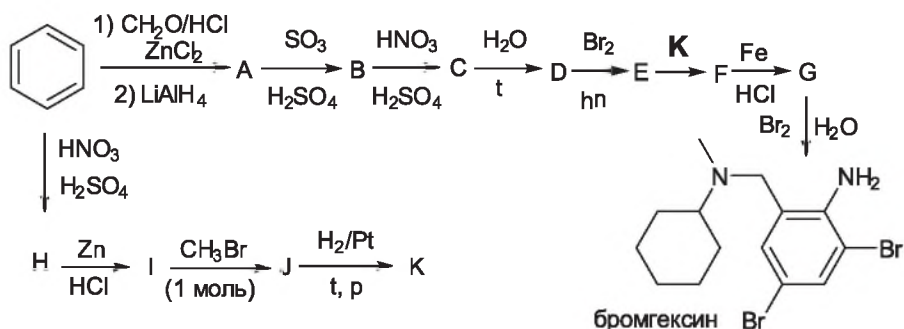




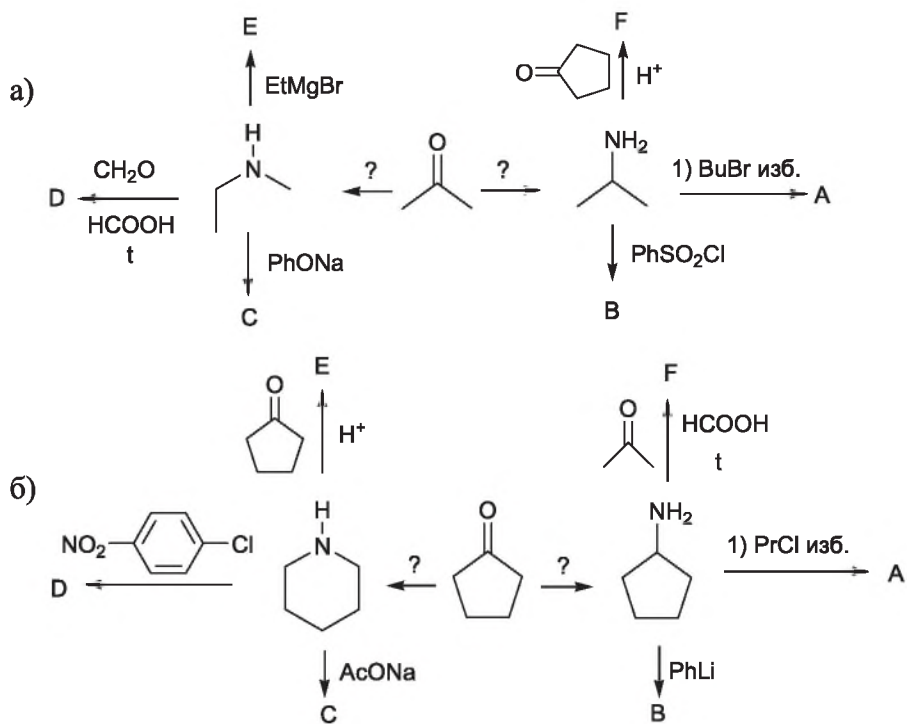


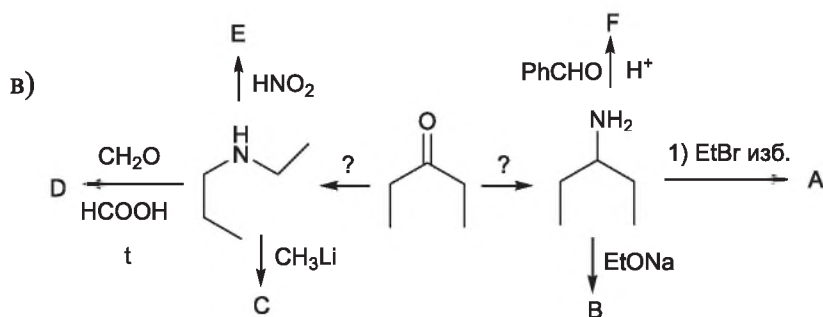


10.7. Укажите пропущенные промежуточные продукты в синтезе бромгексина – известного препарата от кашля.

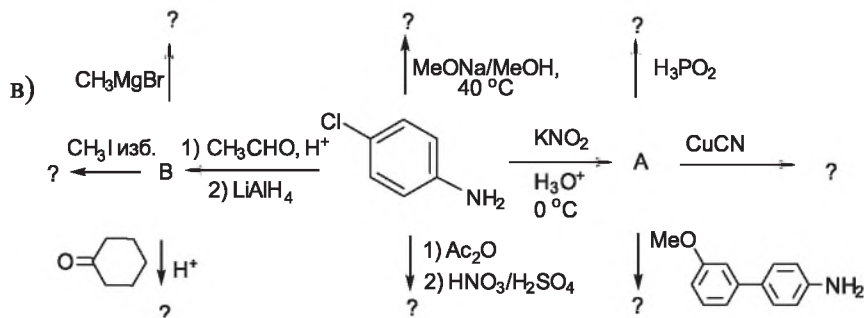
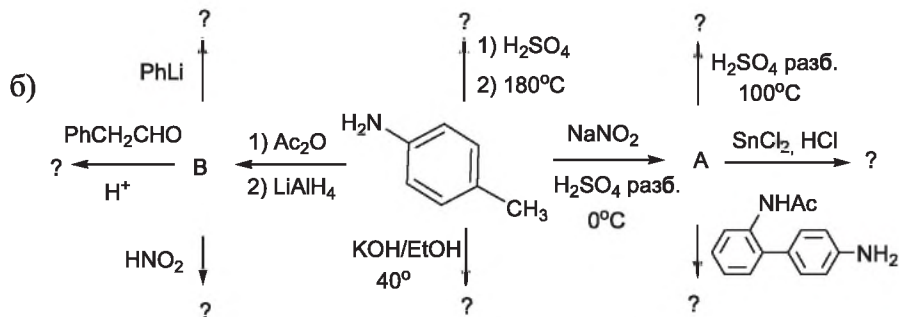
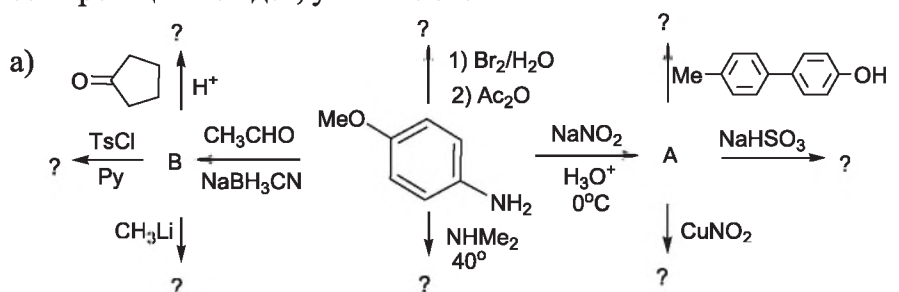


10.8. Предложите рациональные методы превращения исходного кетона в приведенные амины (не обязательно одностадийные), установите продукты их превращений. Если реакция не происходит – укажите это.

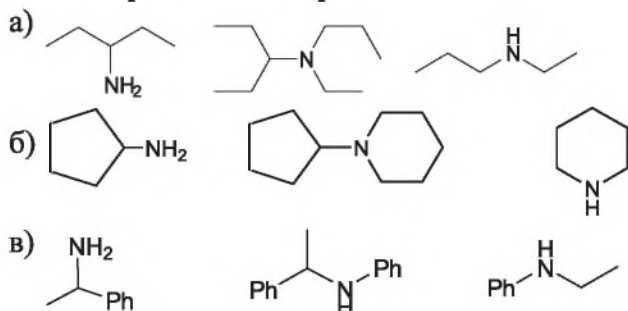




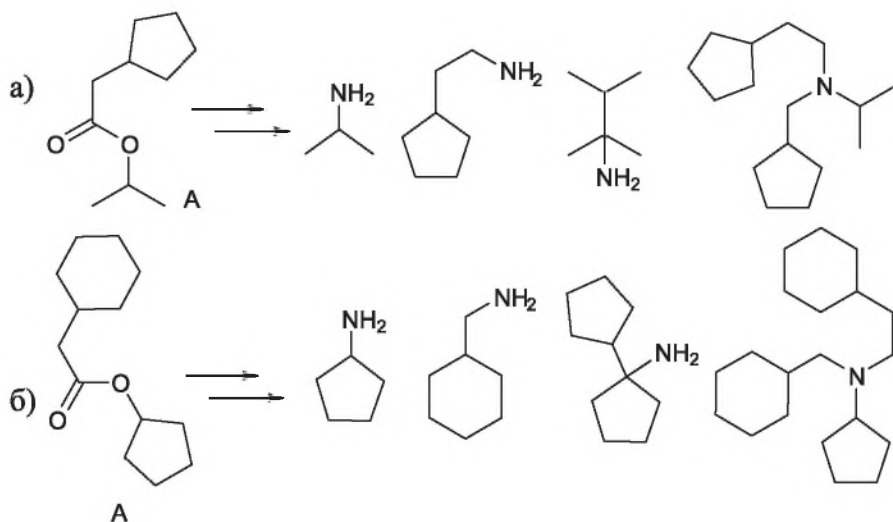
10.9. Установите строение продуктов в цепочке превращений, если реакция не идет, укажите это.



10.10. Предложите рациональные пути синтеза указанных аминов из одного и того же карбонильного соединения в качестве единственного органического реагента.



10.11. Предложите методы синтеза указанных аминов из сложного эфира **A** (как единственного источника атомов углерода) и любых неорганических реагентов.



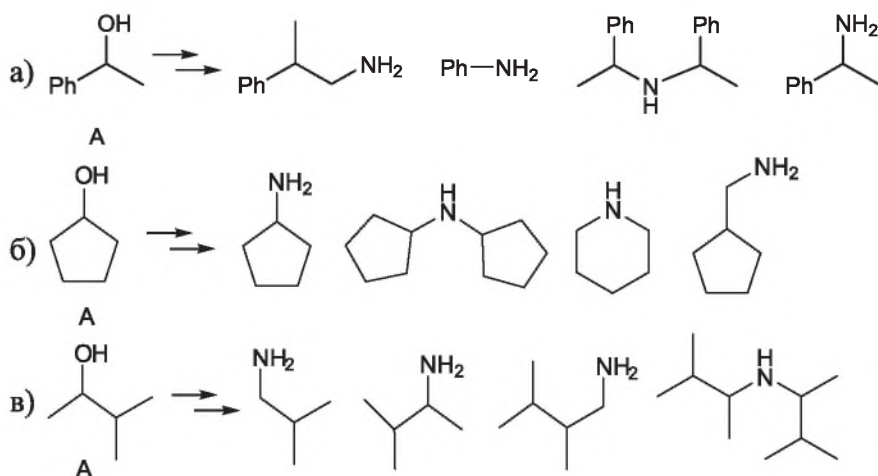
10.12. Предложите рациональные (минимальное количество стадий и побочных продуктов) методы синтеза указанных аминов, исходя из различных исходных соединений.

А) Метилпропиламина из: а) пропиламина; б) бутанона-2; в) пропаналя.

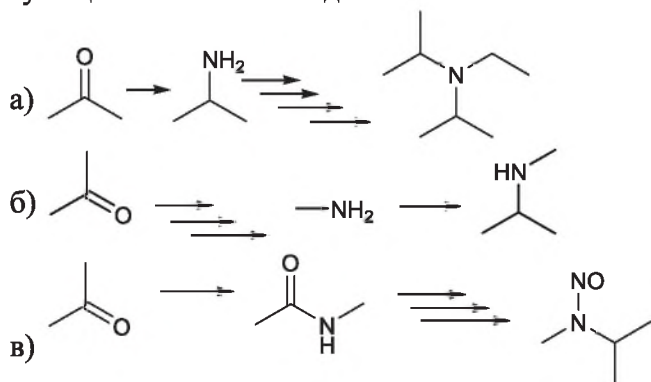
Б) Бутиламина из: а) 1-бромбутана; б) нитрила бутановой кислоты; в) пентановой кислоты.

В) 2-аминобутана исходя из: а) 2-бромбутана; б) бутанона-2; в) 2-метилбутановой кислоты.

10.13. Предложите рациональные методы получения указанных аминов из спирта А.

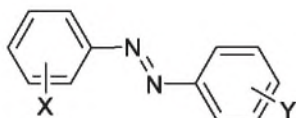


10.14. Укажите, в каких условиях можно селективно провести приведенные превращения в указанное количество стадий, используя ацетон в качестве единственного источника атомов углерода.



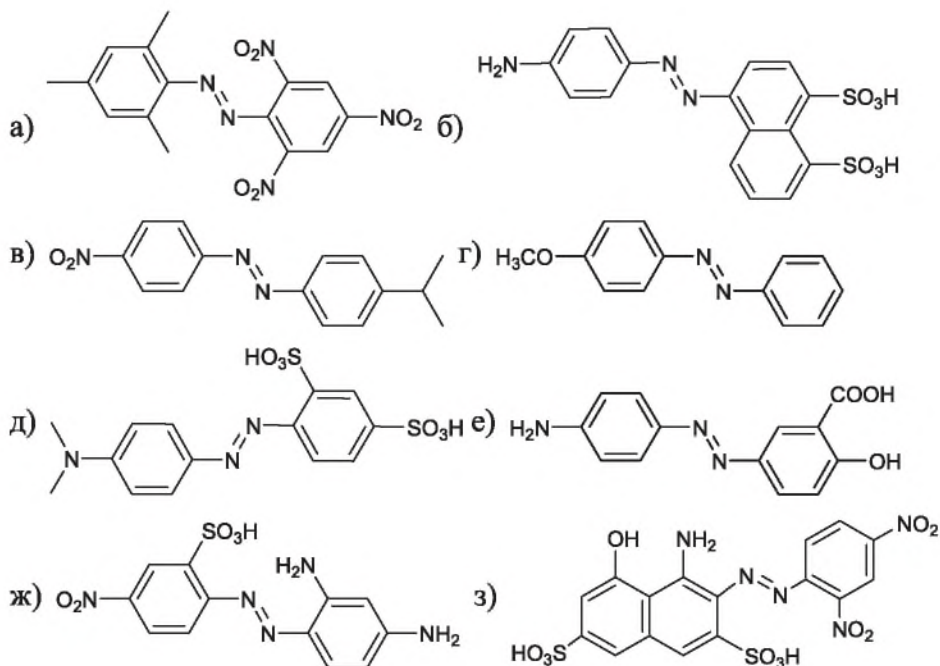
10.15. Фенилдиазонийхлорид не вступает в реакцию азосочетания с анизолом (метоксибензолом), а также с мезитиленом (1,3,5-триметилбензолом), а диазониевая соль, полученная из 2,4,6-тринитроанилина, сочетается и с анизолом и с мезитиленом. Объясните эти факты, напишите схему реакции, условия и продукт реакции.

10.16. Укажите структуру азо- и диазосоставляющей для получения азосоединения приведенной структуры. Если соединение не может быть получено реакцией азосочетания – укажите.

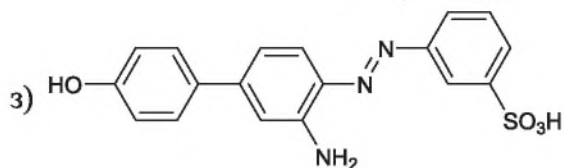
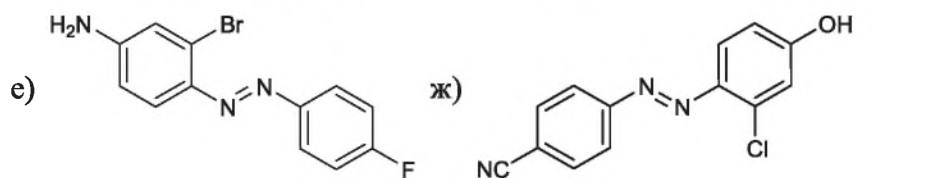
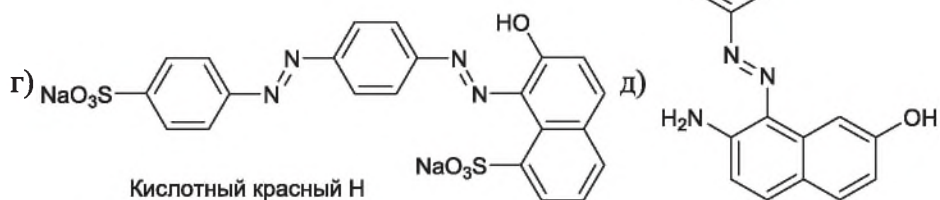
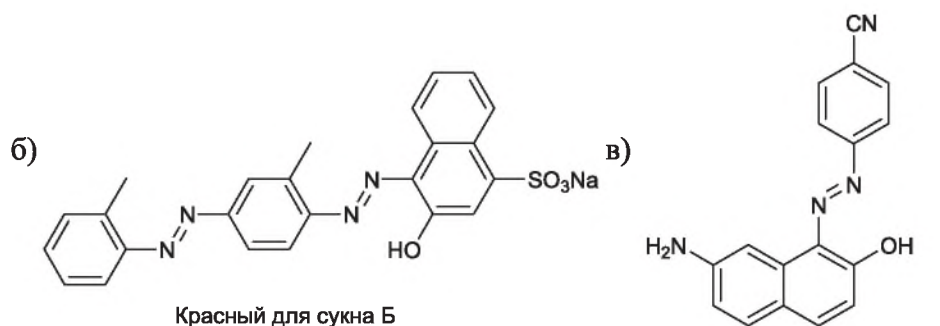
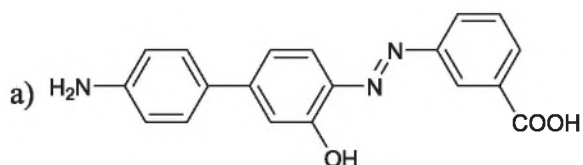


	X	Y		X	Y
а)	H	H	з)	<i>para</i> -NO ₂	<i>para</i> -NO ₂
б)	<i>орто</i> -OH	<i>para</i> -OH	и)	<i>орто</i> -NH ₂	<i>para</i> -NH ₂
в)	<i>мета</i> -OH	<i>para</i> -NH ₂	к)	<i>мета</i> -OH	<i>мета</i> -CO ₂ H
г)	<i>para</i> -NH ₂	<i>мета</i> -CO ₂ H	л)	<i>para</i> -NH ₂	<i>para</i> -CO ₂ H
д)	<i>para</i> -OCH ₃	<i>para</i> -OCH ₃	м)	<i>para</i> -OH	<i>мета</i> -CH ₃
е)	<i>para</i> -OH	H	н)	<i>para</i> -NH ₂	<i>мета</i> -NH ₂
ж)	<i>мета</i> -OH	<i>мета</i> -NO ₂	о)	<i>para</i> -OCH ₃	<i>para</i> -NO ₂

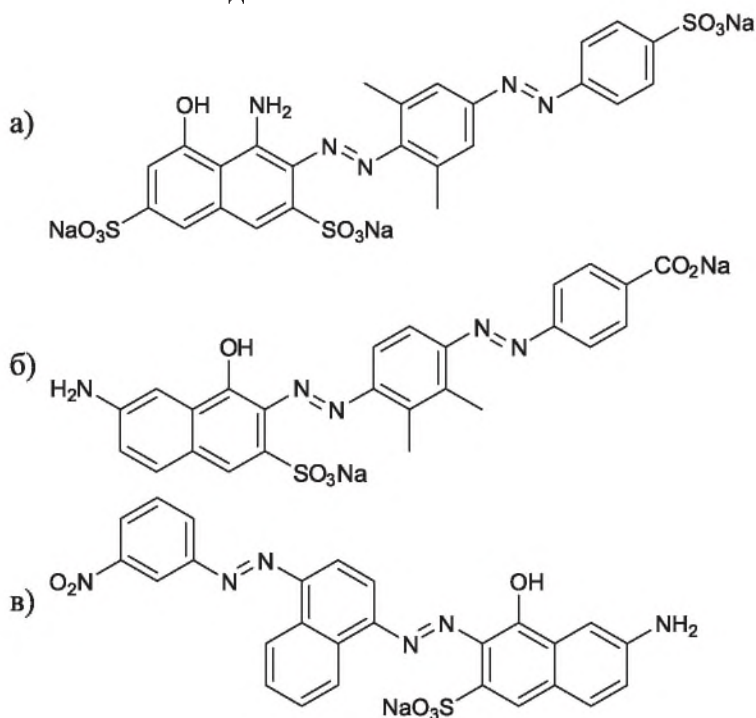
10.17. Предложите метод синтеза указанных азосоединений из ближайших предшественников по реакции азосочетания, если это невозможно, предложите альтернативный метод.



10.18. Получите соединение из ближайших предшественников, используя реакцию азосочетания. Предложите способ синтеза соответствующей диазониевой соли, исходя из бензола и метанола и неорганических реагентов.

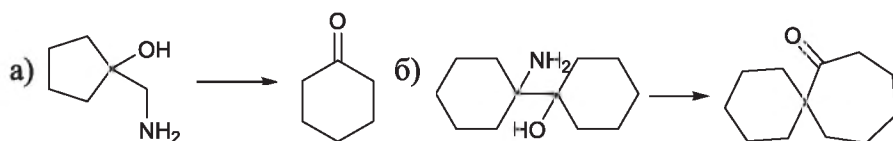


10.19. Приведенное соединение было получено реакцией азосочетания. Приведите структуры азо- и диазосоставляющих и последовательность стадий (с указанием условий) для получения представленного соединения.



10.20. Соединение А ($C_5H_{13}N$) растворимо в водных растворах кислот и нерастворимо в воде. При взаимодействии А с формальдегидом в присутствии муравьиной кислоты образуется соединение Б, обработка которого избытком CH_3I с последующим нагреванием с влажным Ag_2O приводит к образованию смеси трех углеводородов X_1 , X_2 , X_3 состава C_4H_8 . Взаимодействие А с $NaNO_2$ в кислой среде приводит к соединению В. Окисление Б H_2O_2 дает Г. При пиролизе Г образуются X_1 , X_2 , X_3 и Д. Соединение Д растворимо в разбавленных кислотах. Определите структуры соединений А-Д и напишите реакции, о которых идет речь.

10.21. Предложите механизм следующего превращения и укажите условия, в которых оно происходит. Предложите метод получения исходных аминспиртов.

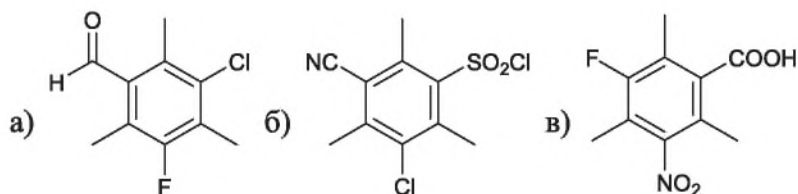


10.22. Установите структуры продуктов реакции указанного соединения с нитритом натрия и соляной кислотой. Напишите механизм превращений: а) 2-амино-1,2-диметилциклогексанол; б) 1-(1-аминоциклопентил)циклопентанол.

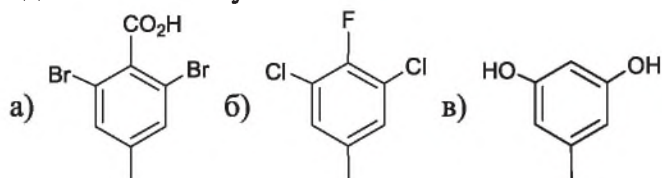
10.23. Соединение $C_6H_{13}NO$, практически не обладающее основными свойствами, при действии брома в водной щелочи превращается в вещество $C_5H_{13}N$. Если последнее соединение подвергнуть исчерпывающему метилированию и термически разложить соответствующий гидроксид четвертичного аммония, то образуется указанный алкен: а) 3-метилбутен-1; б) 2-метилбутен-1; в) пентен-1.

Установите строение соединений, напишите механизм первой стадии. *Задача имеет два решения.*

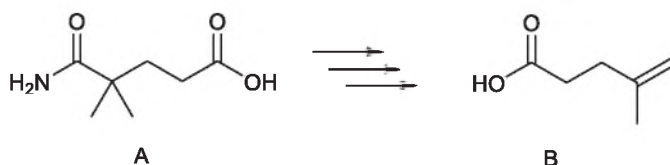
10.24. Предложите схему синтеза указанных соединений, исходя из мезитилена.



10.25. Предложите рациональные пути синтеза приведенных соединений из толуола.

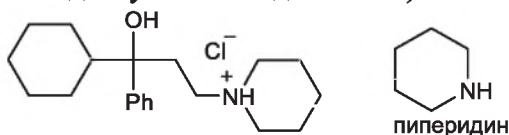


10.26. Приведите последовательность реакций с указанием условий для осуществления превращения соединения **A** в соединение **B**.

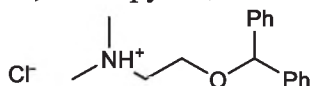


10.27. Составьте план синтеза следующих медицинских препаратов, исходя из бензола и органических соединений C₁-C₂:

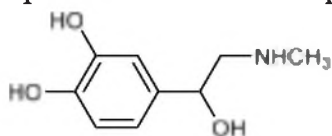
а) *Циклодол*, препарат, уменьшающий мышечную ригидность, (пиперидин считать доступным соединением):



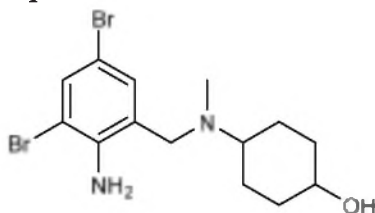
б) *Димедрол*, один из основных представителей группы противогистаминных препаратов, блокирующих холинорецепторы:



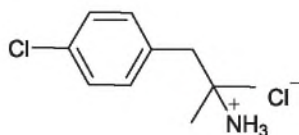
в) *Примакаин*, препарат местного анестезирующего действия:



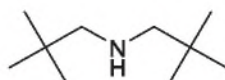
г) *Амброксол* препарат от кашля:



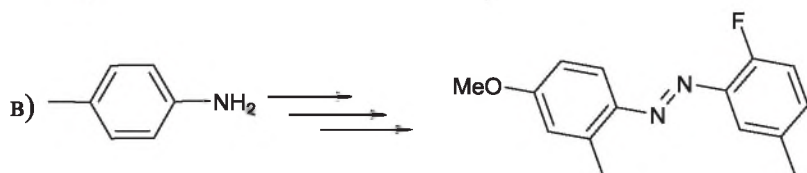
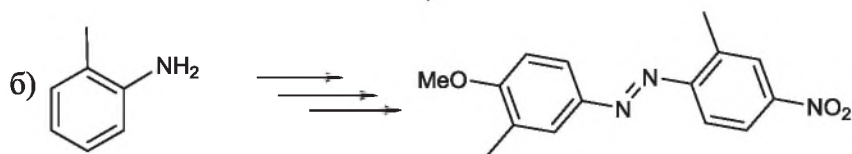
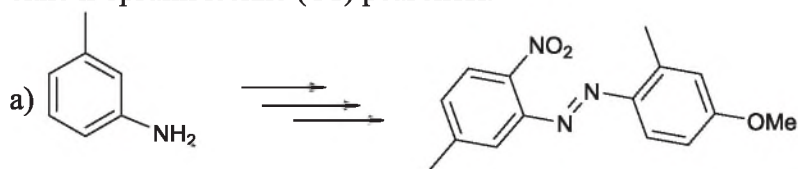
д) *Дезотимон*, препарат, который оказывает анорексигенное действие (снижает аппетит) и почти не возбуждает центральную нервную систему:



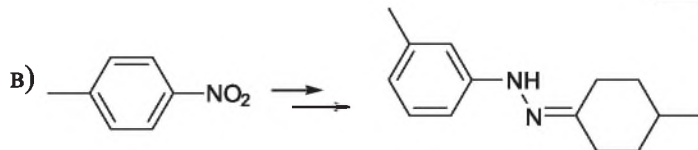
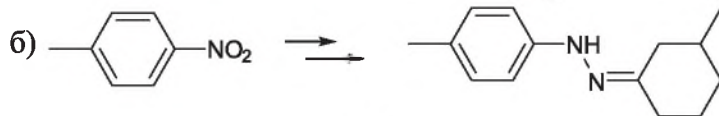
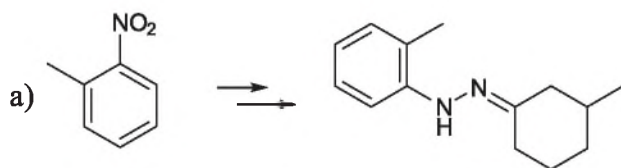
10.28. Предложите способ синтеза амина указанной структуры из неорганических соединений.



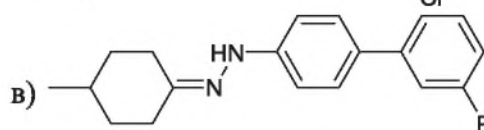
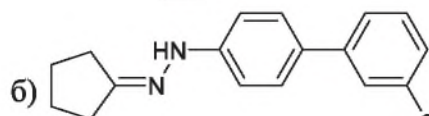
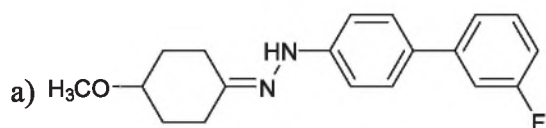
10.29. Предложите способ получения указанного азосоединения, используя соответствующий толуидин и необходимые неорганические и органические (C1) реагенты.



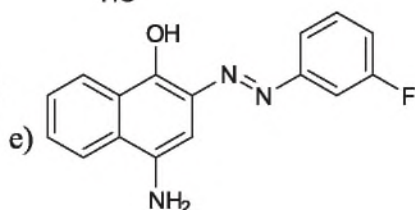
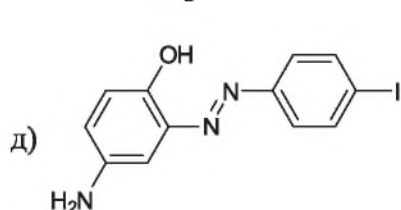
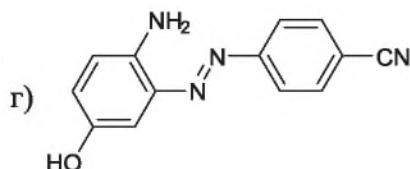
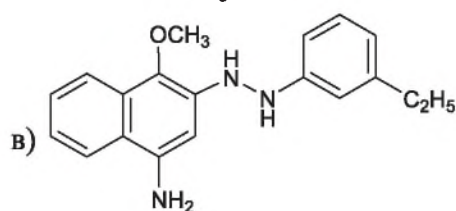
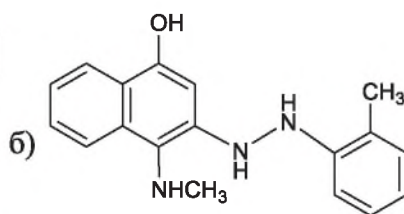
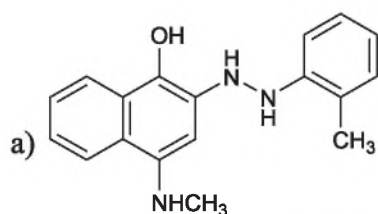
10.30. Предложите метод синтеза приведенного соединения, исходя из указанного изомера нитротолуола и неорганических реагентов; можно использовать также любые органические соединения, при условии, что их атомы углерода не будут входить в состав конечного продукта.

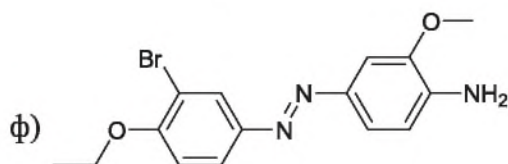
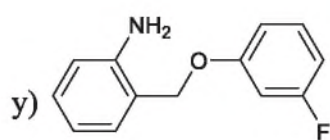
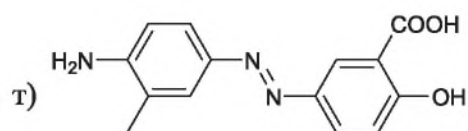
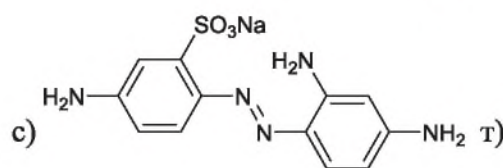
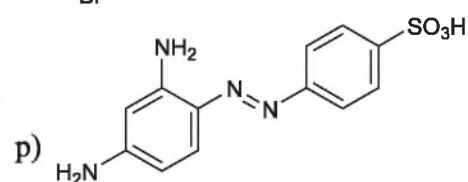
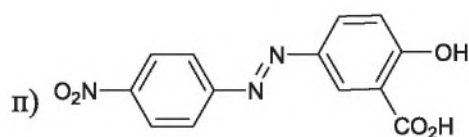
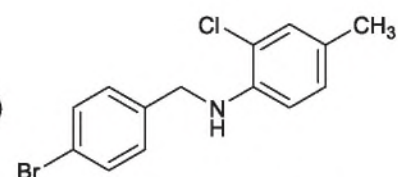
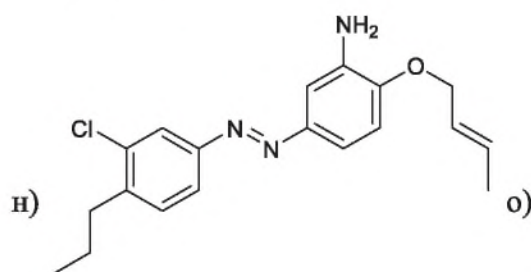
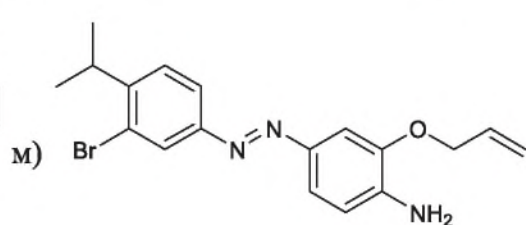
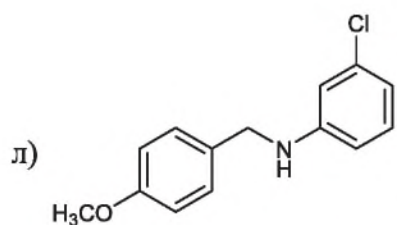
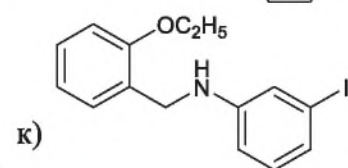
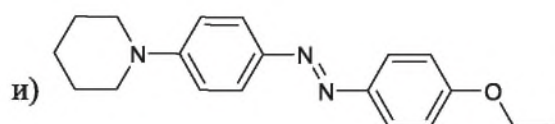
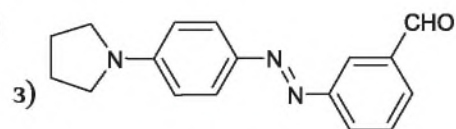
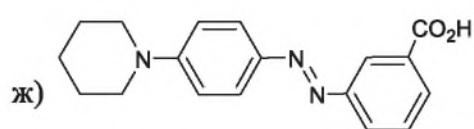


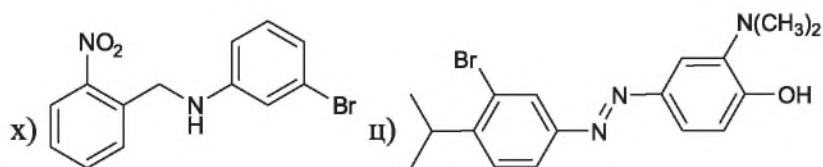
10.31. Предложите метод синтеза соединения указанной структуры из бензола, метанола и необходимых неорганических реагентов. (*Полезный совет* – используйте свойства солей диазония для построения остова дифенильного фрагмента молекулы.)



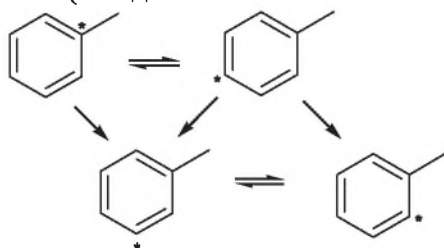
10.32. Предложите метод синтеза указанного соединения из бензола, нафталина, этанола, метанола и неорганических реагентов.



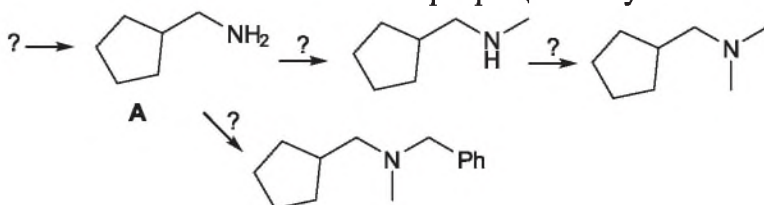




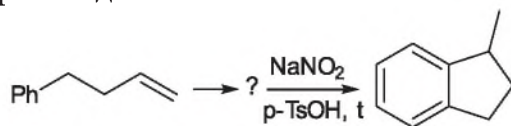
10.33. Предложите способы, позволяющие осуществить следующие превращения (звездочкой отмечены атомы C^{14}):



10.34. Предложите рациональный способ синтеза амина А из бензола, метанола и необходимых неорганических реагентов, а также способы его селективного превращения в указанные амины.



10.35. Расшифруйте цепочку превращений. Напишите механизм реакции на второй стадии.

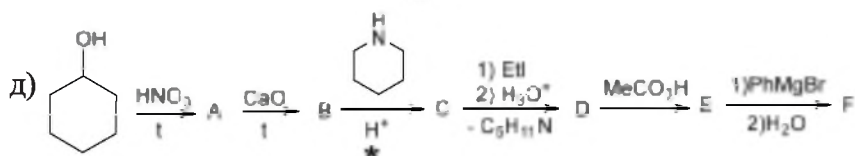
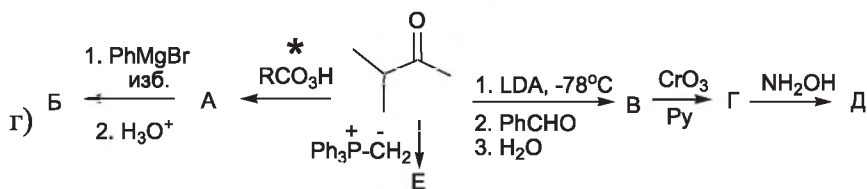
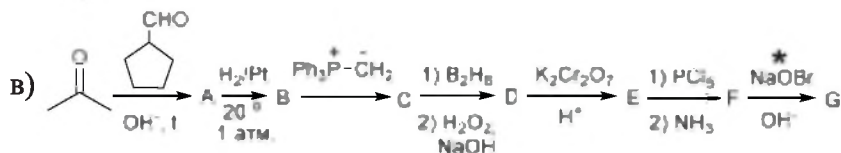
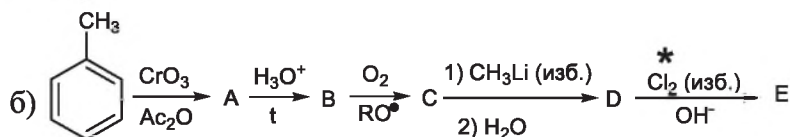
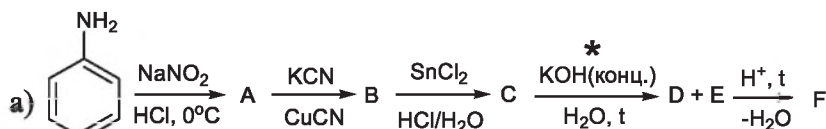


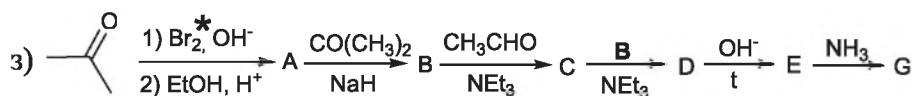
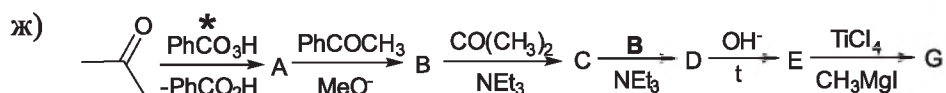
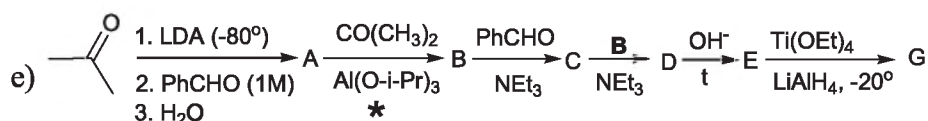
11. Альдегиды и кетоны

11.1. Установите строение продуктов реакций бензальдегида, если они происходят, со следующими реагентами. В том случае, когда реакция не идет – укажите.

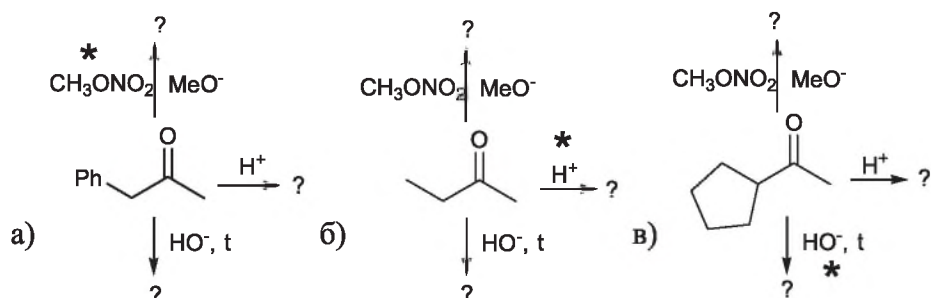
- | | |
|---------------------------------------|--|
| а) ацетон (избыток)/H ⁺ ; | и) цианид калия; |
| б) ацетон (0,5 моля)/H ⁺ ; | к) формальдегид (избыток)/HO-; |
| в) этанол (избыток)/H ⁺ ; | л) KOH/этанол; |
| г) этиленгликоль/H ⁺ ; | м) этилат натрия; |
| д) гидразин (0,5 моля); | н) TiCl ₄ /LiAlH ₄ . |
| е) гидразин (избыток); | о) надбензойная кислота; |
| ж) фенилгидразин; | п) борогидрид натрия. |
| з) синильная кислота; | |

11.2. Расшифруйте цепочку превращений. Напишите механизм реакции, помеченной «*».

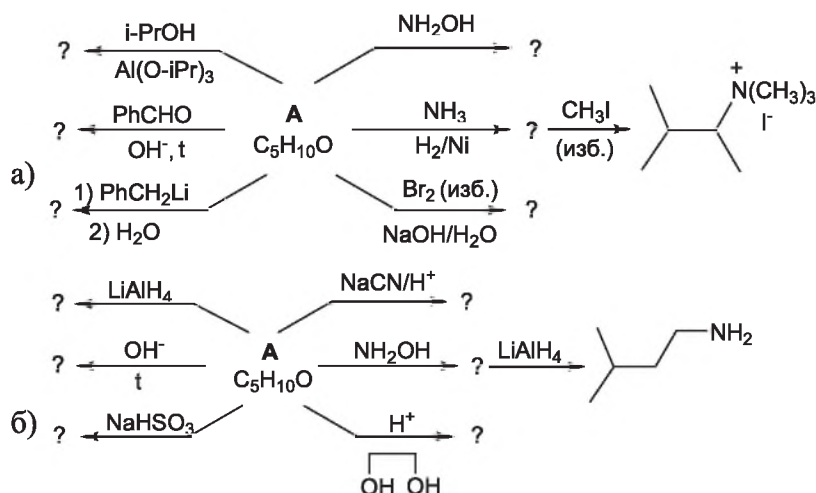


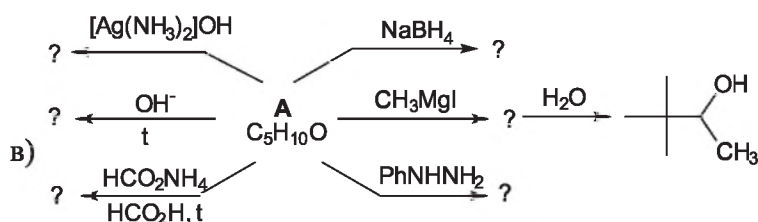


11.3. Установите строение основных продуктов, образующихся в указанных превращениях. Для стадии, отмеченной «*», напишите механизм.

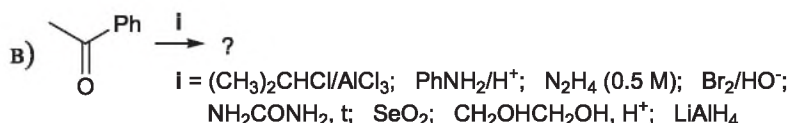
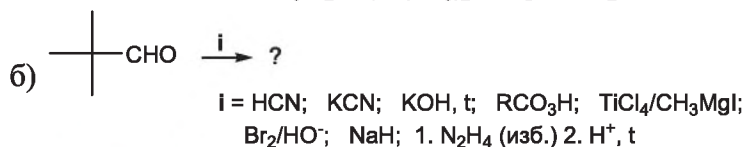
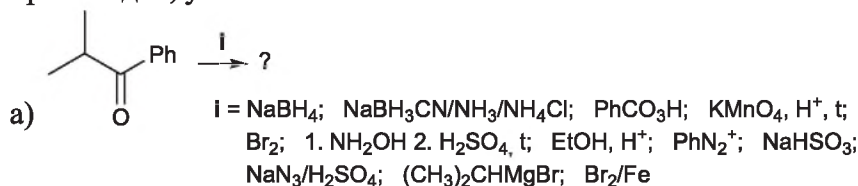


11.4. Установите строение соединения А и продуктов, образующихся из него в указанных условиях.

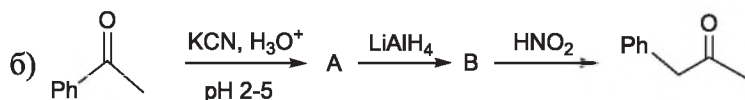
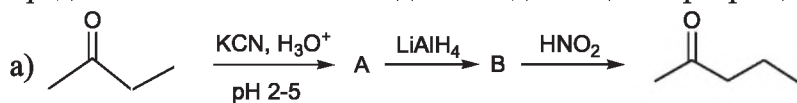




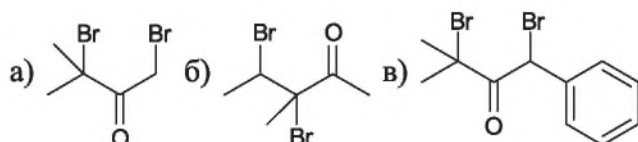
11.5. Укажите структуры продуктов реакций. Если реакция не происходит, укажите это.



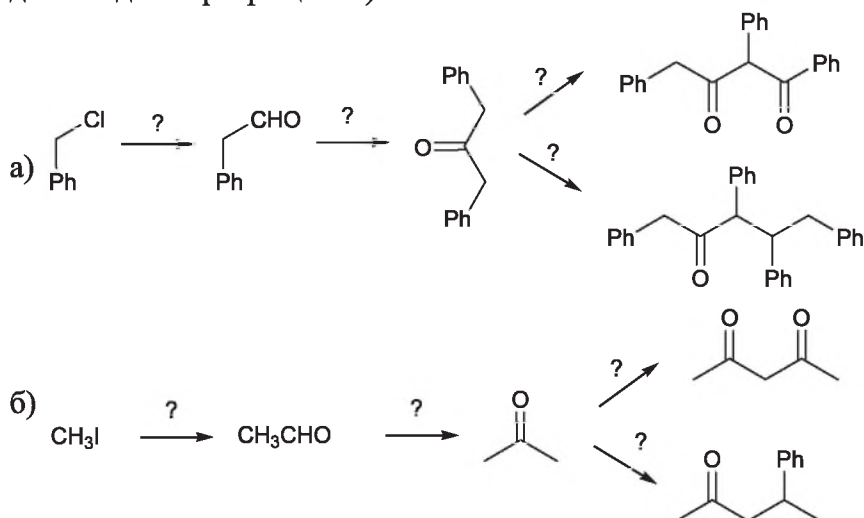
11.6. Установите строение промежуточных продуктов А и В и предложите механизм последней стадии в цепи превращений.



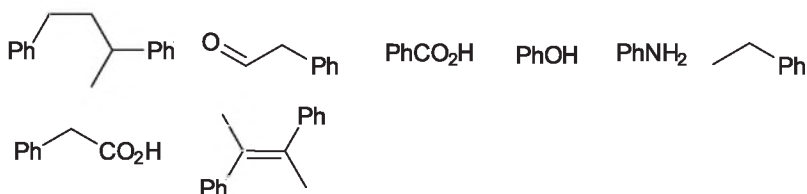
11.7. Укажите строение продукта, образующегося при взаимодействии следующих дибромкетонов с метилатом натрия.



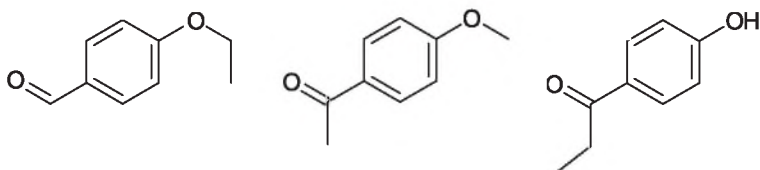
11.8. Предложите рациональные условия и реагенты для осуществления приведенных на схеме превращений (не более 3 стадий для каждого превращения).



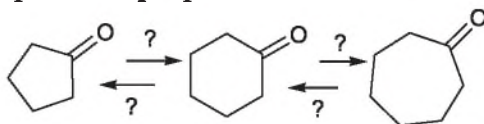
11.9. Предложите рациональные условия и реагенты для синтеза приведенных соединений из ацетофенона.



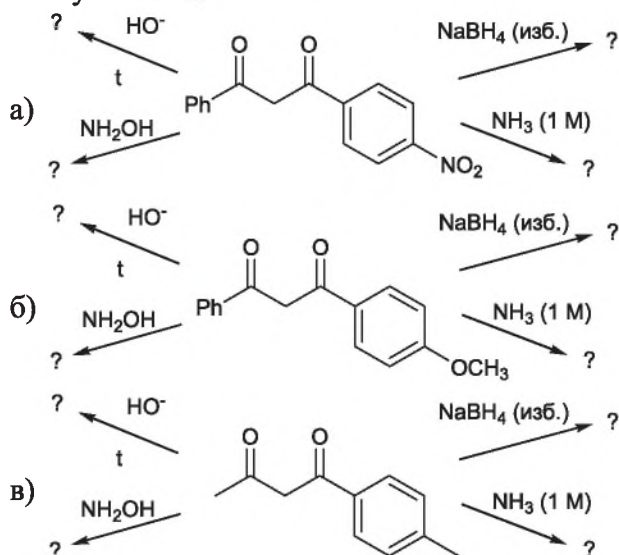
11.10. Предложите методику разделения смеси следующих изомерных соединений.



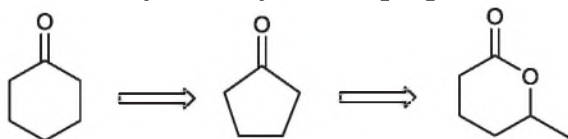
11.11. Предложите несколько способов осуществления следующих прямых и обратных превращений.



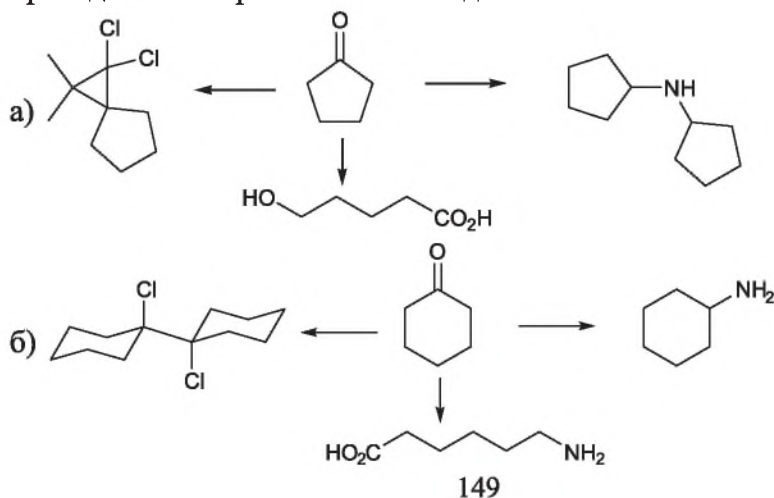
11.12. Приведите структуры продуктов, образующихся в указанных условиях.

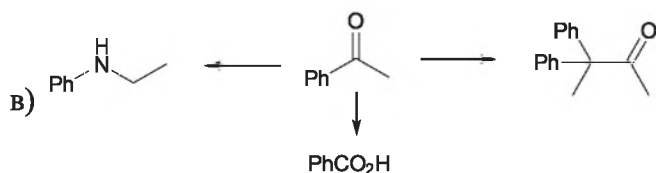


11.13. Предложите пути следующих превращений.



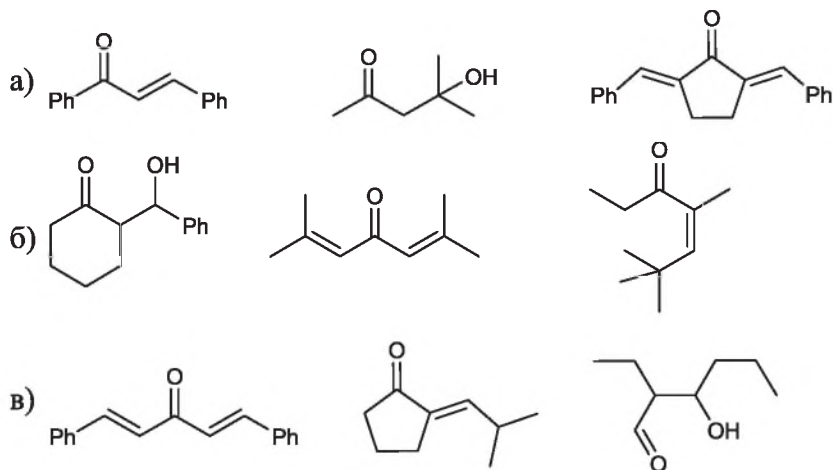
11.14. Предложите синтетические схемы, позволяющие в минимальное число стадий получить указанные продукты, исходя из приведенного карбонильного соединения.



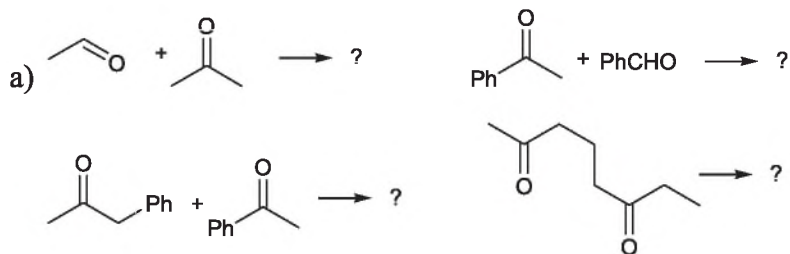


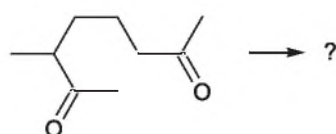
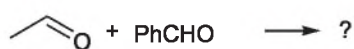
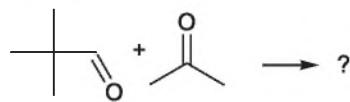
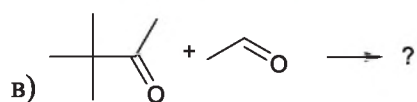
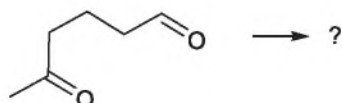
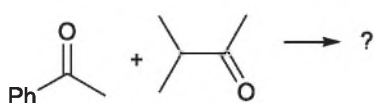
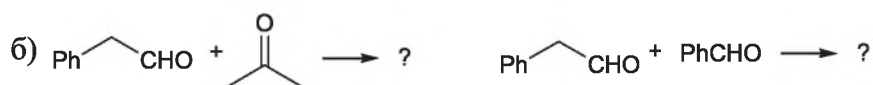
11.15. Три соединения состава C_9H_9BrO образуют при взаимодействии с метилатом натрия метиловый эфир 3-фенилпропионовой кислоты. Укажите структуры этих соединений и объясните направление реакции для каждого случая.

11.16. Указанные соединения могут быть получены с помощью альдольно-кетоновой конденсации, для каждого из соединений укажите карбонильную и метиленовую компоненты, напишите механизм образования любого продукта основно-катализируемой кетоновой конденсации.

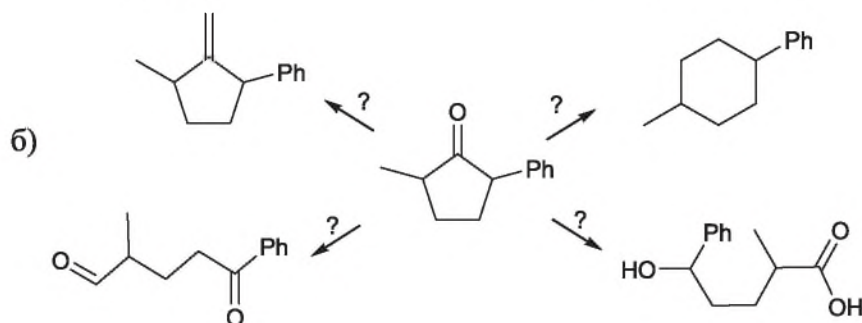
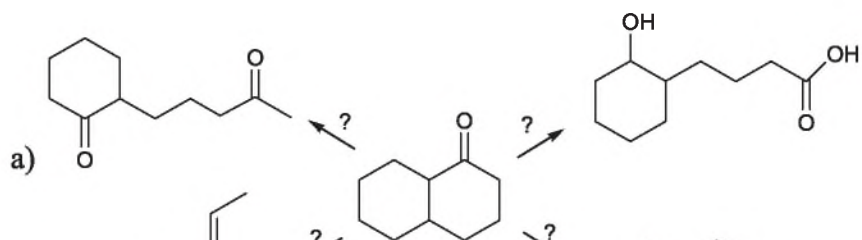


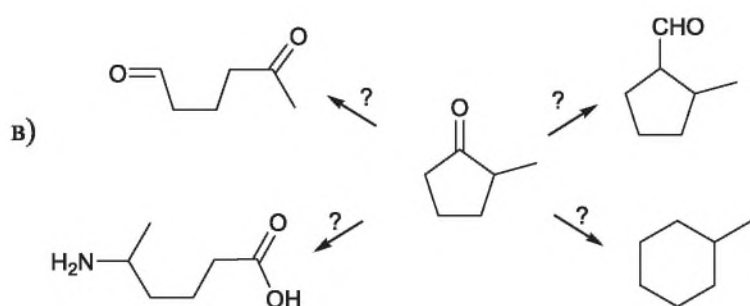
11.17. Укажите строение основного продукта перекрестной конденсации в следующих реакциях в условиях щелочного катализа. Приведите механизм любой из реакций.



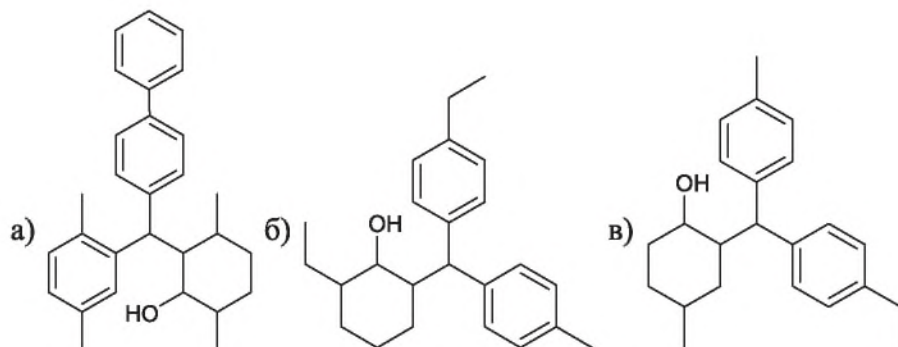


11.18. Предложите условия, в которых можно провести следующие превращения (не обязательно в одну стадию).





11.19. Предложите метод синтеза указанного соединения из бензола, любых органических соединений C1-C2 и неорганических реагентов.

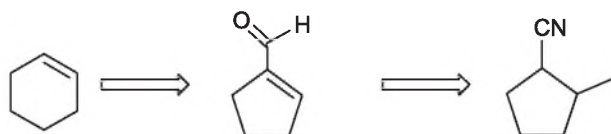


11.20. Предложите метод синтеза указанного соединения из бензола, любых органических соединений C1-C2 и неорганических реагентов:

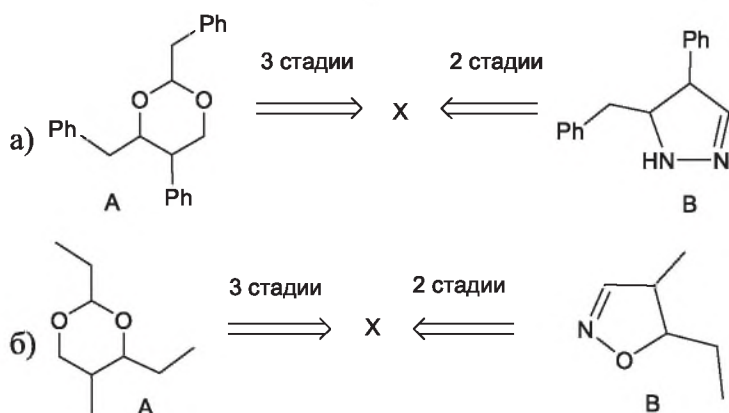
- а) 6-гидрокси-4-метилгексановая кислота;
- б) 6-гидроксигептановая кислота;
- в) 5-гидроксипентановая кислота;
- г) декан-2,9-дион;
- д) метилциклопропилкетон.

12. α,β -ненасыщенные карбонильные соединения

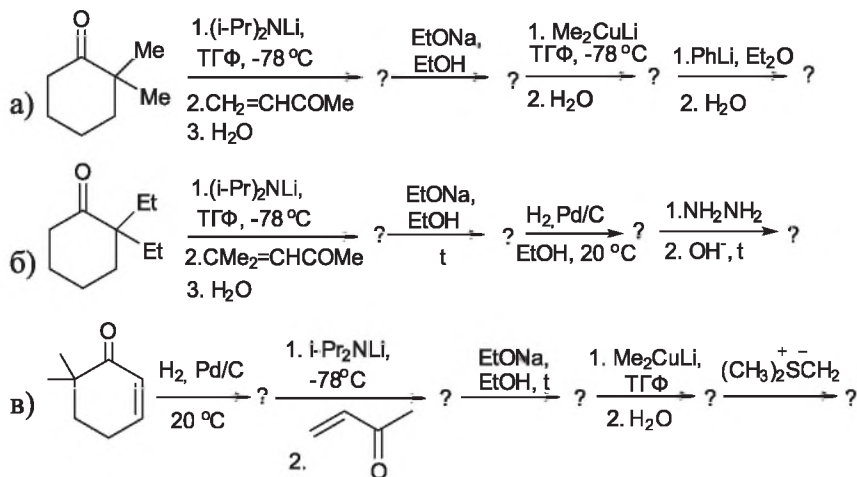
12.1. Предложите пути следующих превращений (не обязательно в одну стадию).

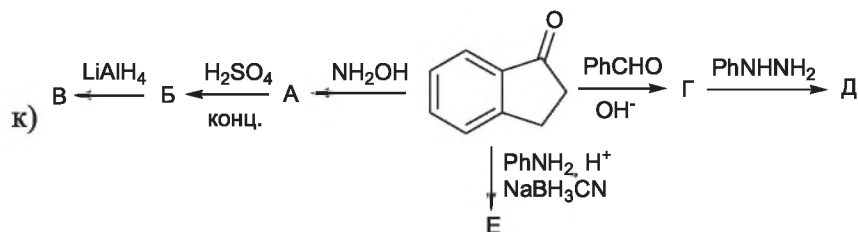
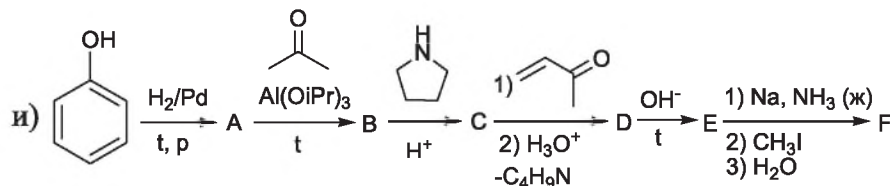
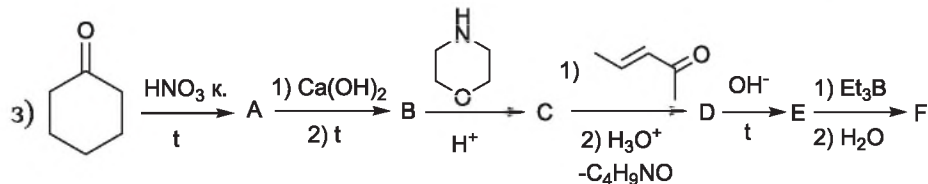
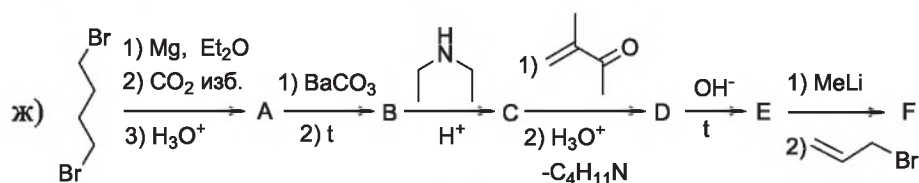
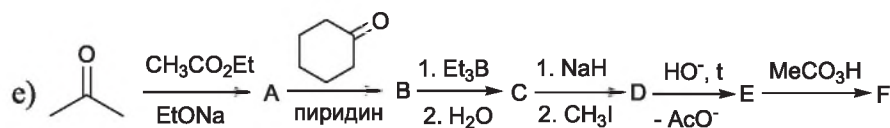
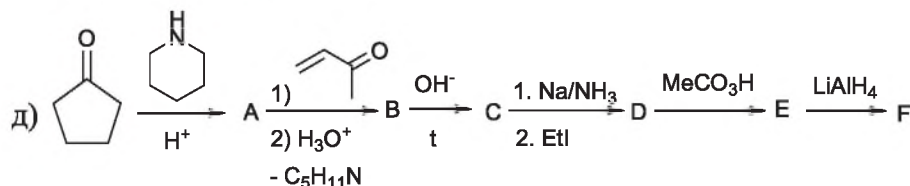
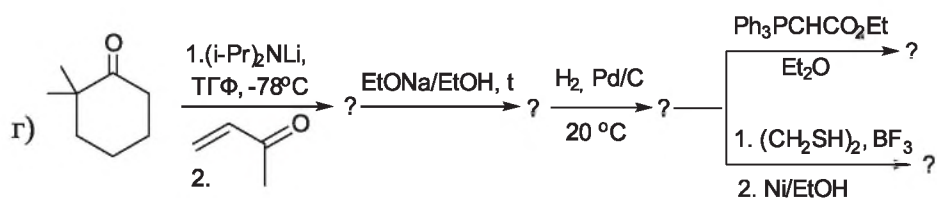


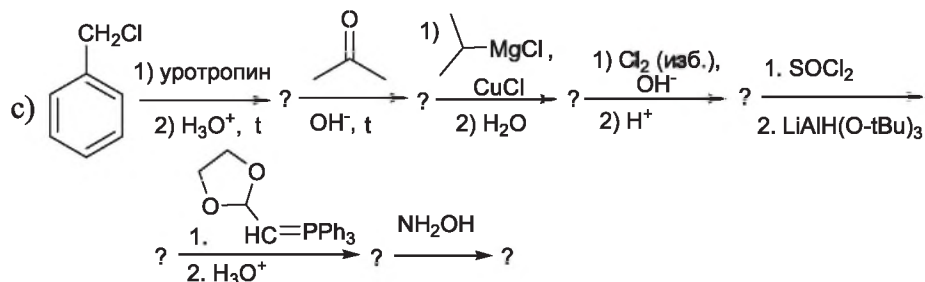
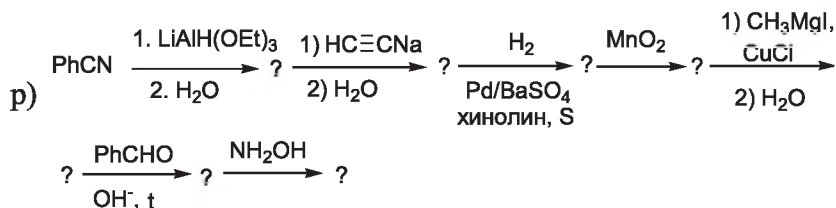
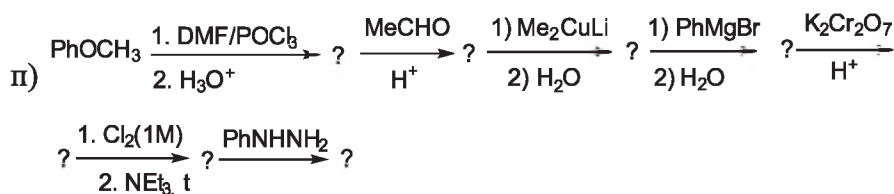
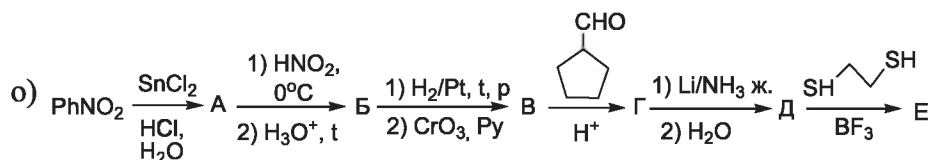
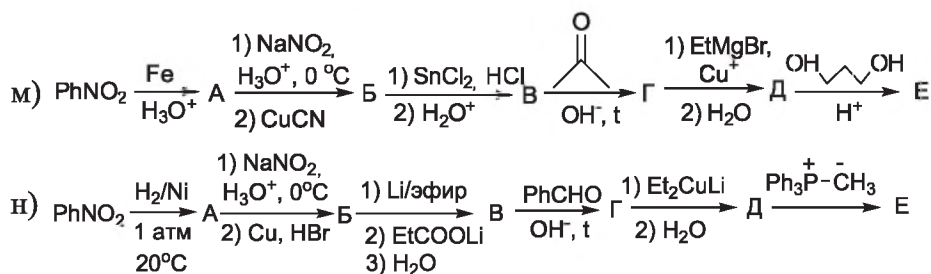
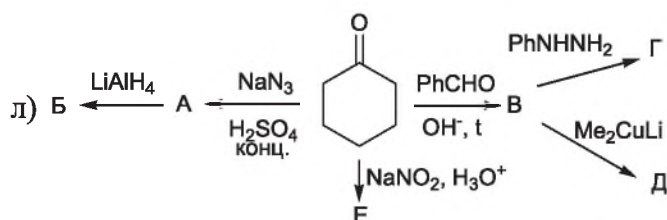
12.2. Соединения **A** и **B** получены из одного карбонильного соединения **X**, а также необходимых неорганических соединений. Определите строение **X**, предложите короткие пути синтеза **A** и **B**.

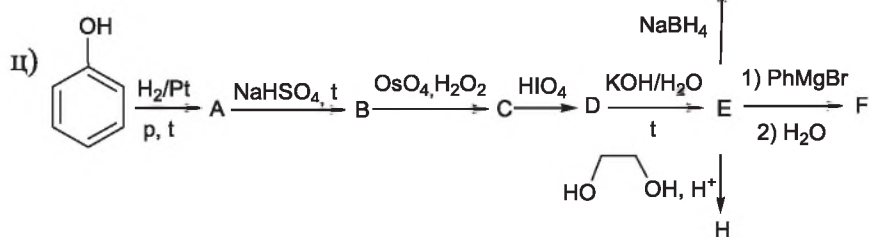
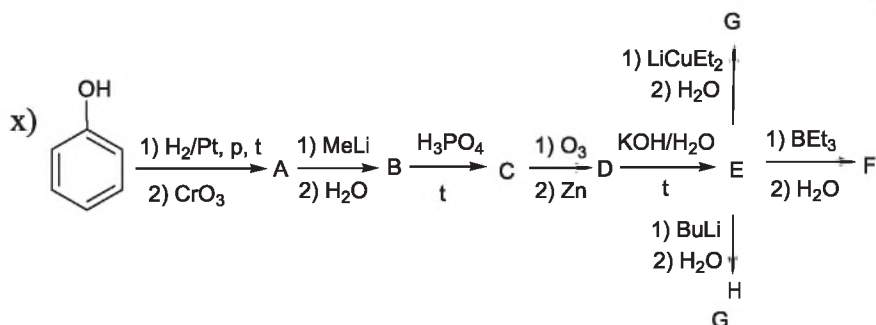
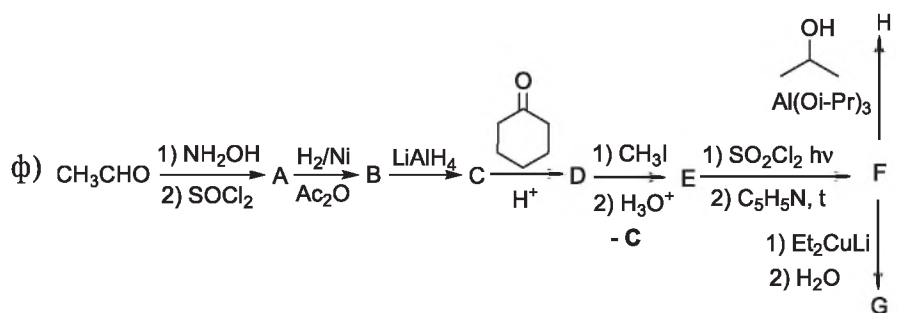
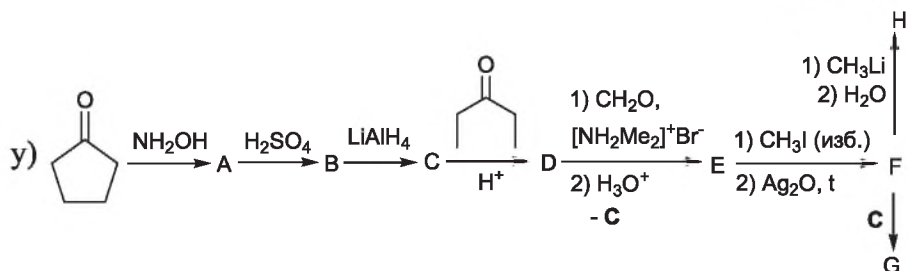
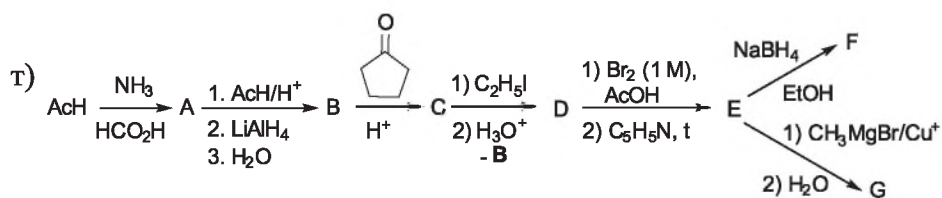


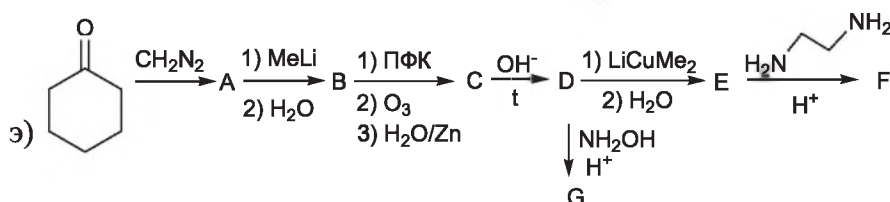
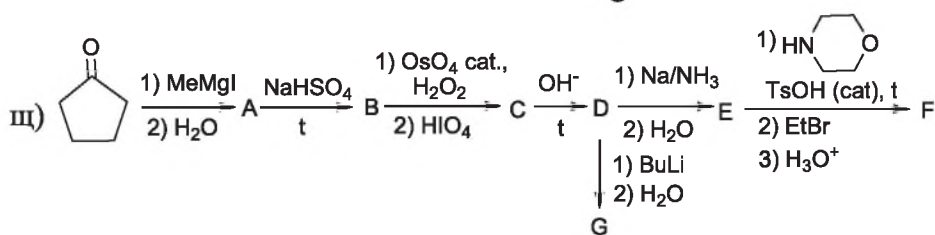
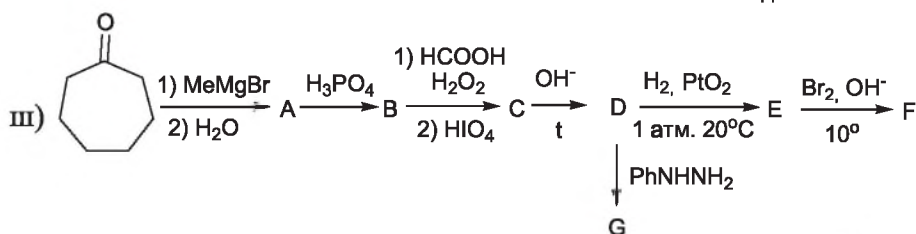
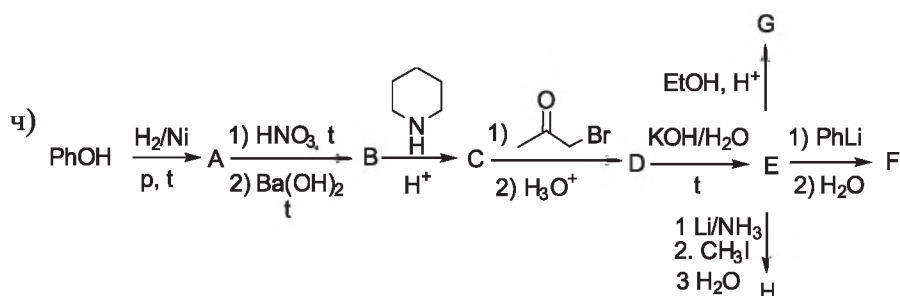
12.3. Расшифруйте цепочку превращений:



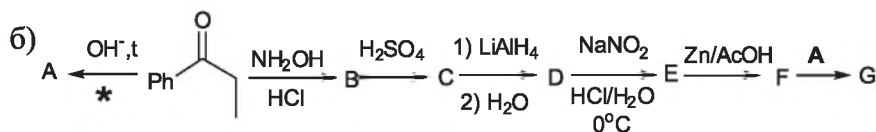
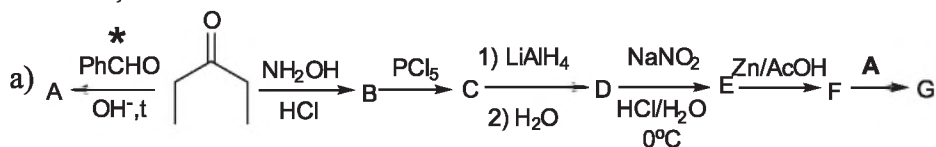


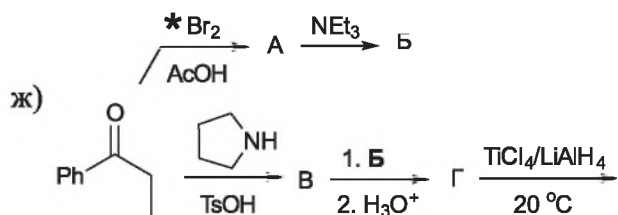
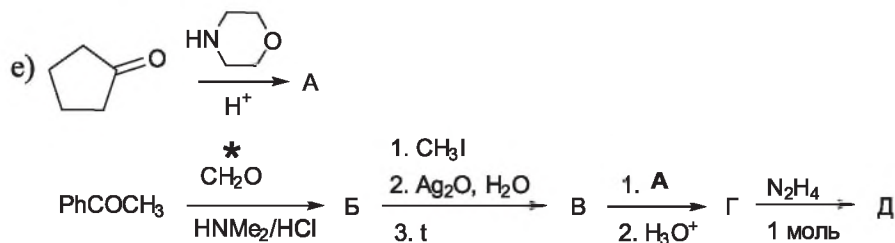
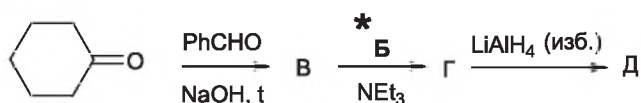
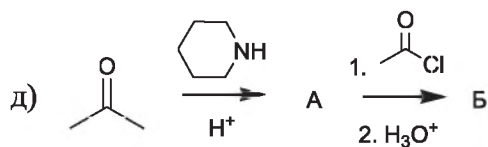
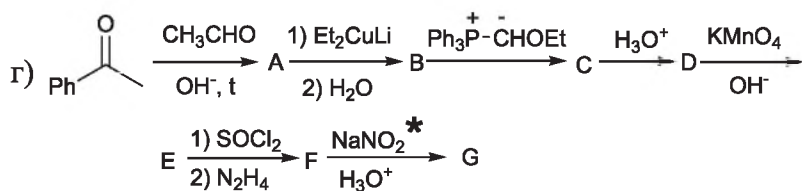
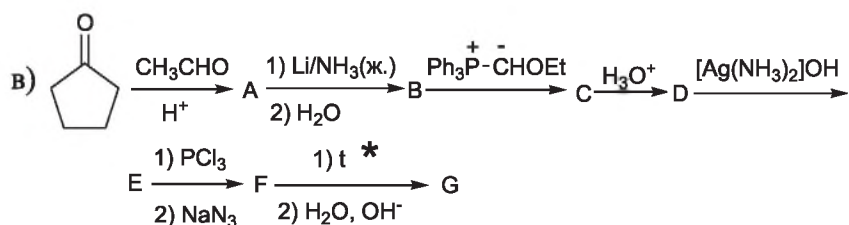




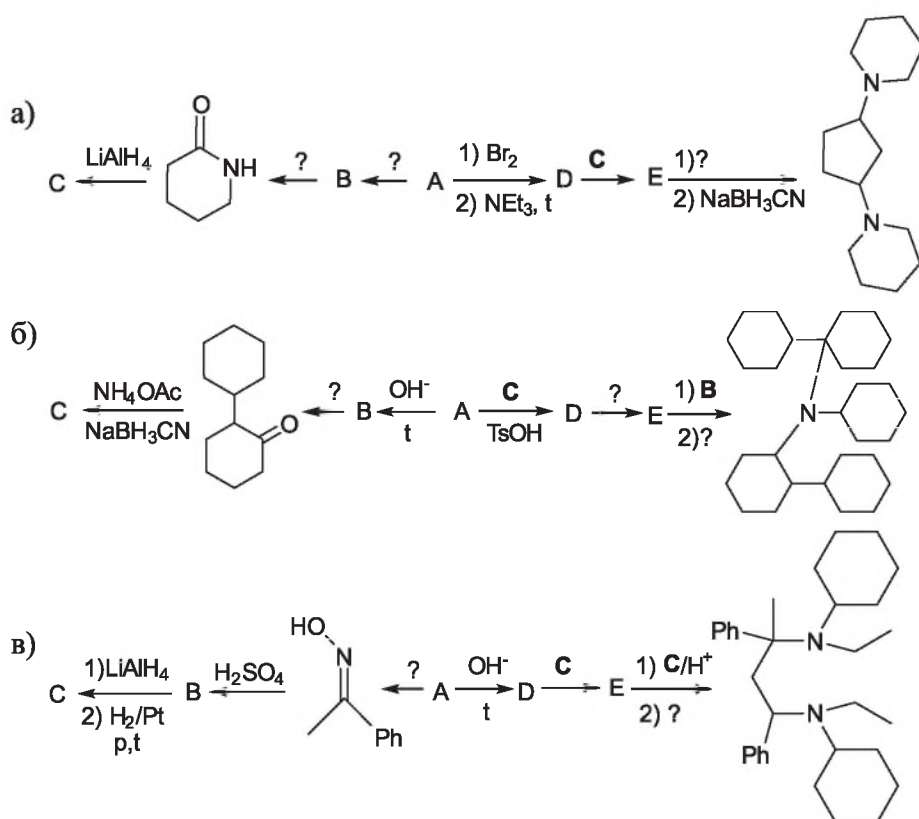


12.4. Расшифруйте цепочку превращений. Для стадии, отмеченной «*», напишите механизм.

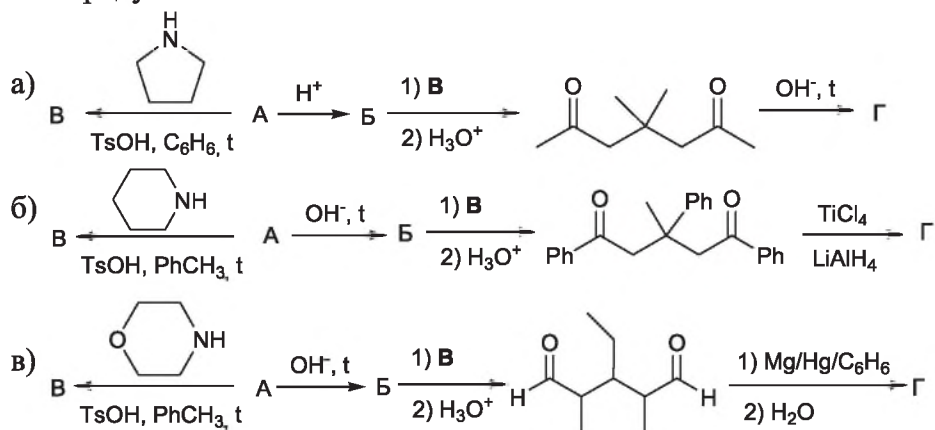




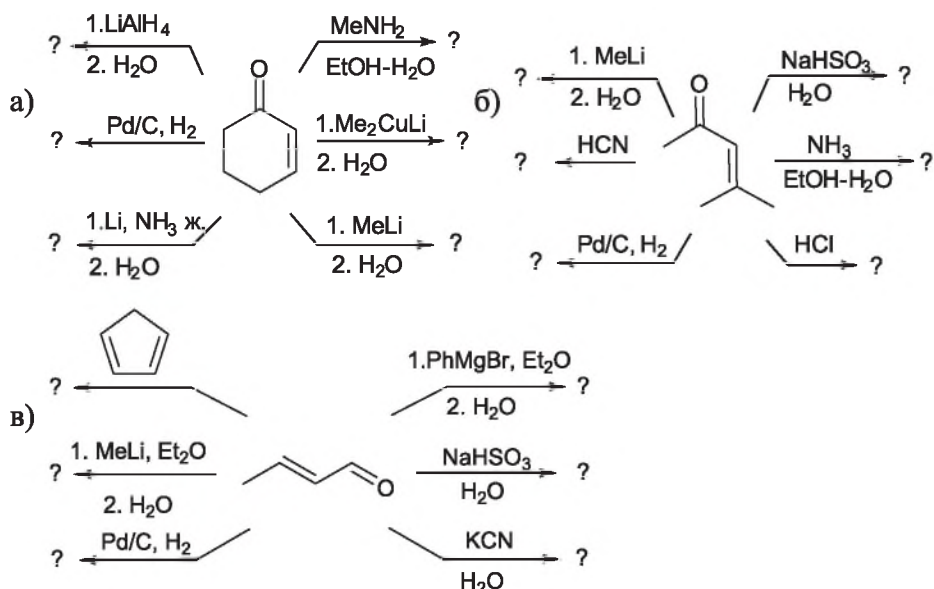
12.5. Укажите строение соединений в приведенной схеме, а также условия, в которых происходят превращения, помеченные знаком «?».



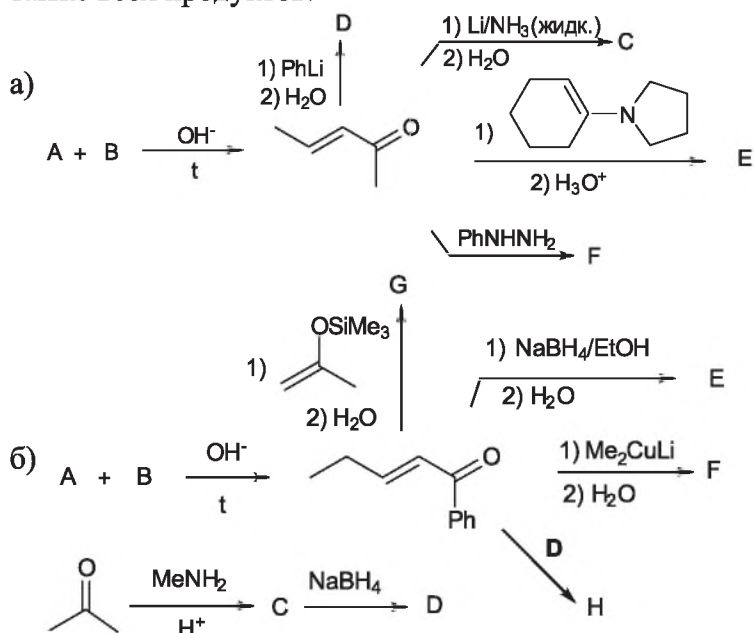
12.6. Установите строение исходного карбонильного соединения А и продуктов Б-Г.

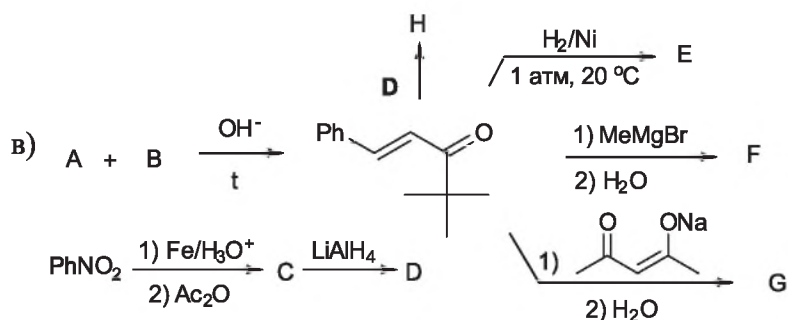


12.7. Дополните схему структурными формулами продуктов реакций.

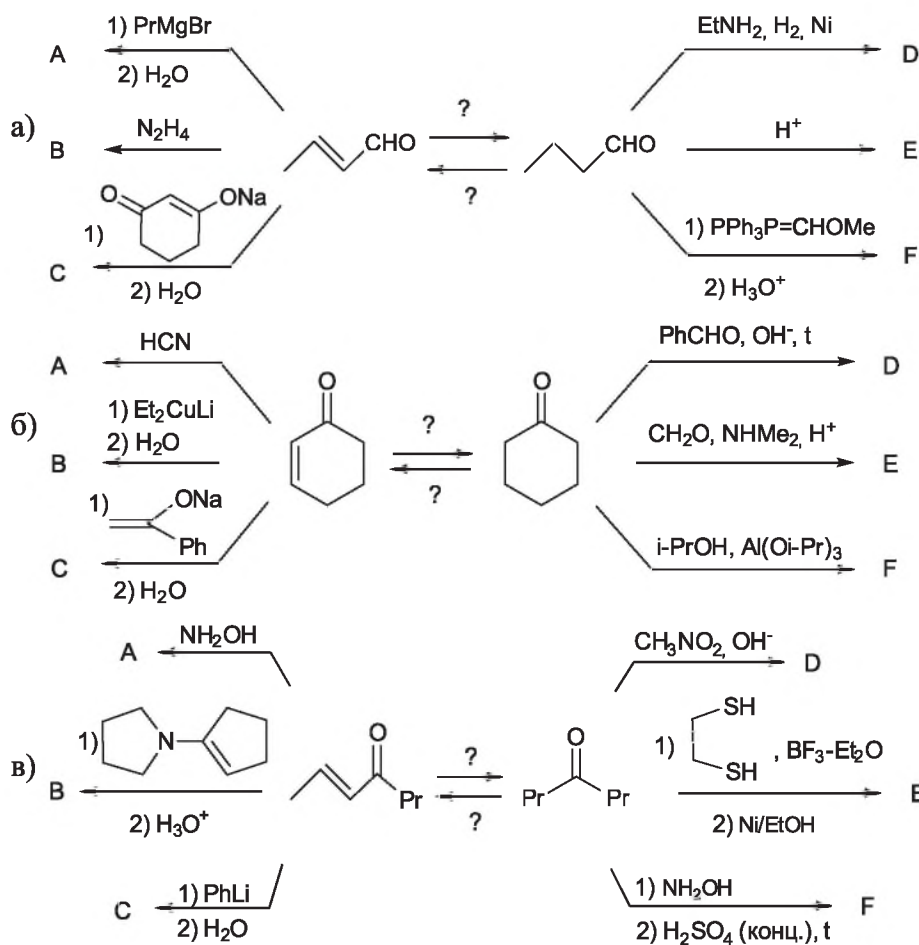


12.8. Установите строение карбонильных соединений А и В, а также всех продуктов.

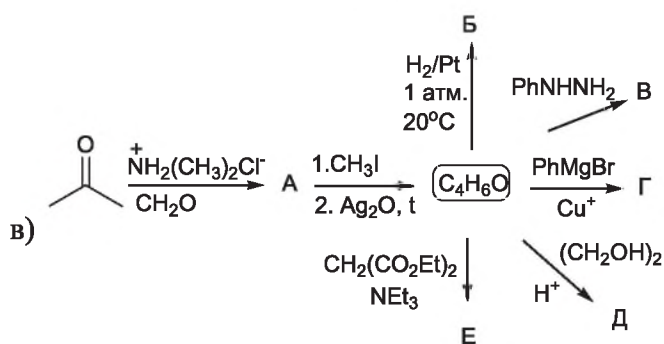
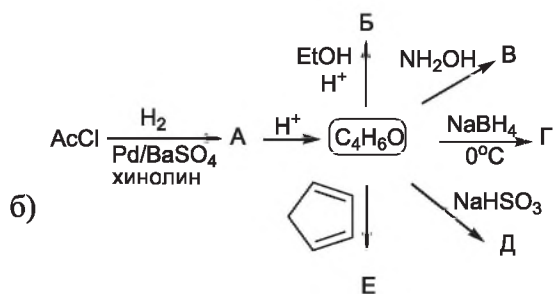
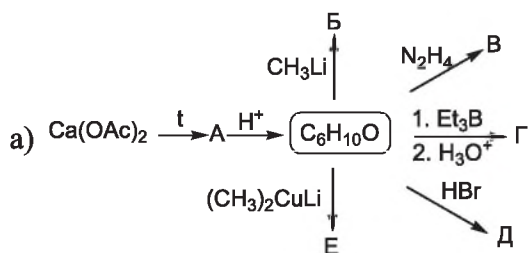




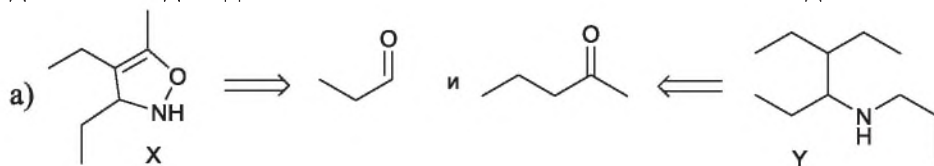
12.9. Установите строение продуктов A-F, а также предложите условия взаимопревращения исходных карбонильных соединений.

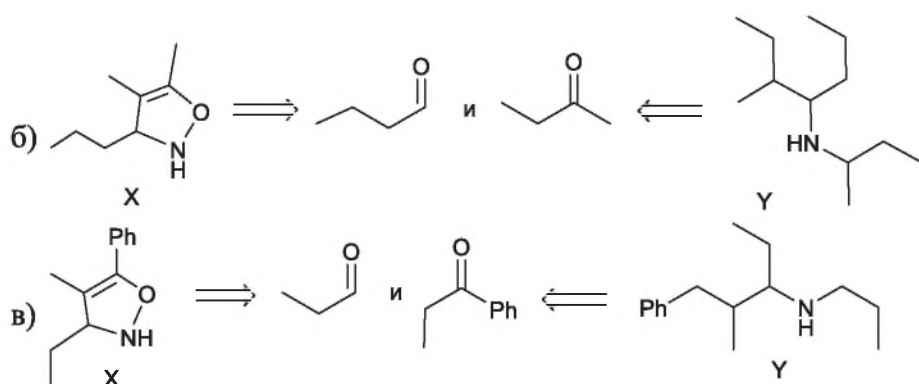


12.10. Укажите строение продуктов, образующихся в результате указанных превращений. Приведите последовательность всех стадий образования соединения **В**.

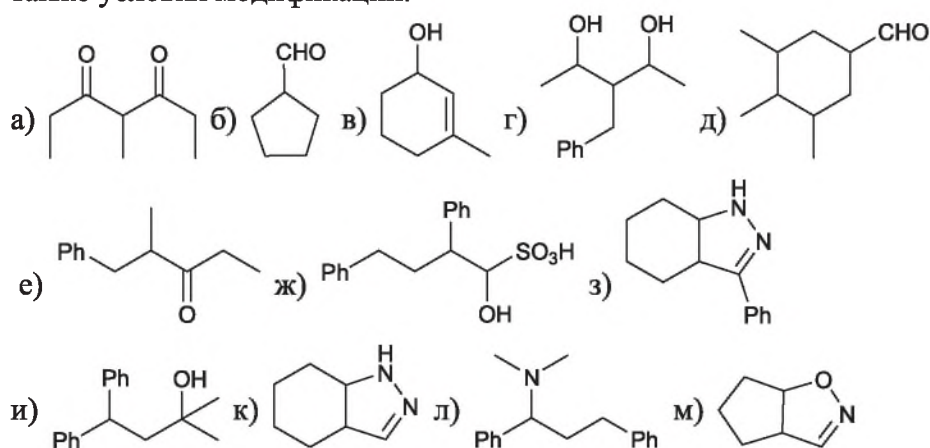


12.11. Предложите схему синтеза соединений **Х** и **У** из приведённых альдегида и кетона в минимальное количество стадий.

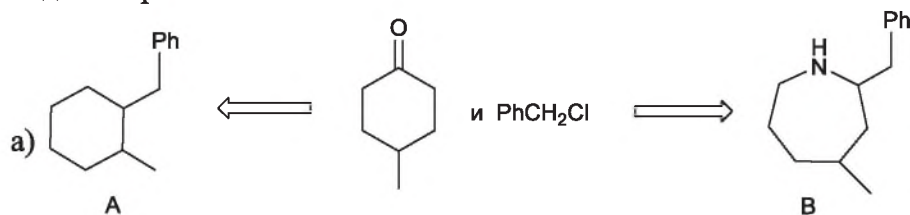


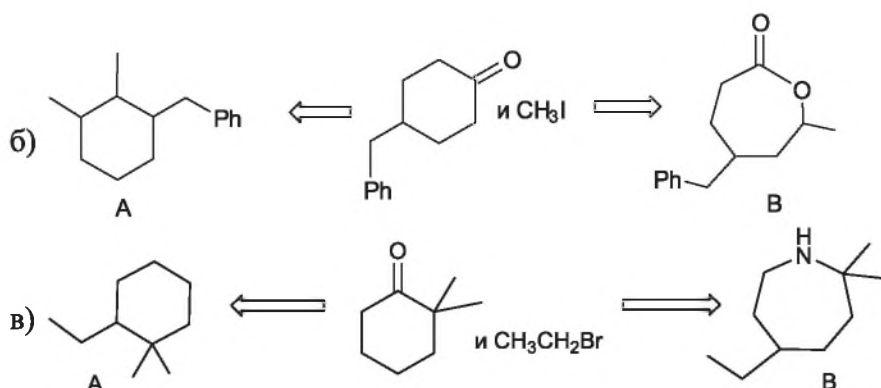


12.12. Указанные соединения были получены в результате модификации продуктов альдольно-кетоновой конденсации. Предложите структуру метиленового и карбонильного компонентов, а также условия модификации.

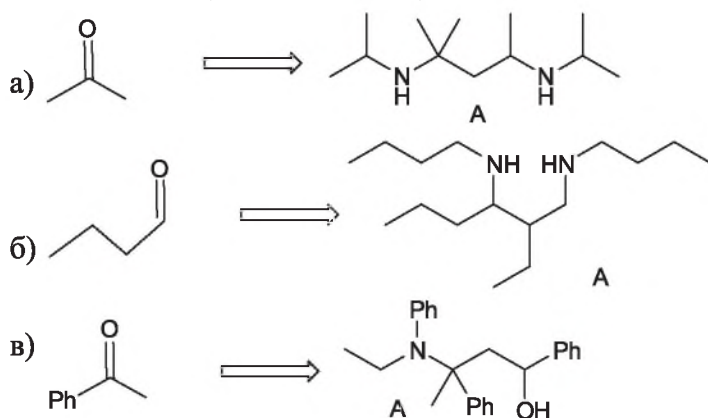


12.13. Предложите короткие (не более 5 стадий) пути синтеза соединений **A** и **B**, исходя из указанных предшественников (как источников всех атомов углерода в структурах **A** и **B**) и любых необходимых реагентов.

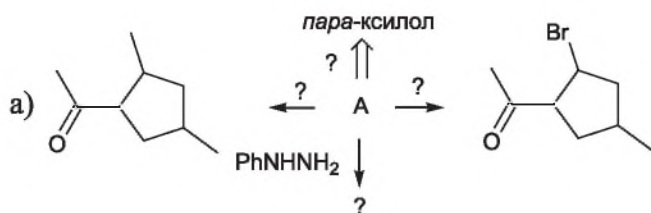


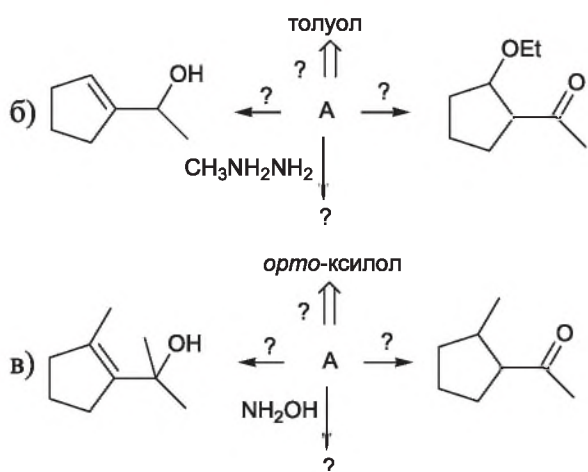


12.14. Исходя из указанного карбонильного соединения и необходимых неорганических реагентов, синтезируйте соединение **A** в минимальное (не более шести) количество стадий.

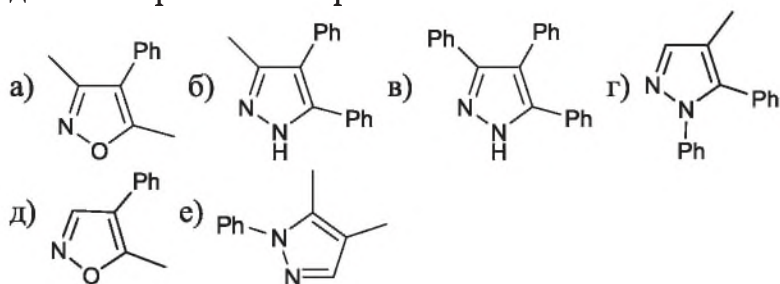


12.15. Соединение **A** является продуктом кротоновой конденсации дикарбонильного соединения и может быть синтезировано в несколько стадий из указанного алкилбензола; предложите последовательность этих реакций. Укажите недостающие условия и продукты для трансформаций соединения **A**, приведенных на схеме.





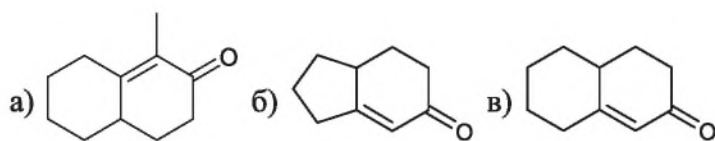
12.16. Предложите метод синтеза соединения приведенной структуры из бензола, органических соединений C1-C2 и необходимых неорганических реагентов.



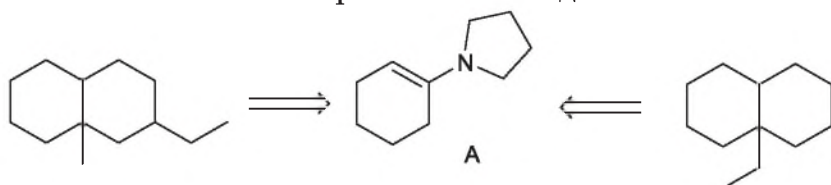
12.17. Предложите метод синтеза указанного соединения из бензола, простых органических (до C-2) и необходимых неорганических соединений:

- 1-амино-1,5-дифенилпентан;
- 3-амино-1,5-дифенилпентан;
- 2-амино-1,5-дифенилпентан;
- 6-гидрокси-5-метил-7-циклопентилгептановая кислота;
- 6-гидрокси-5-метил-6-циклопентилгексановая кислота;
- 6-гидрокси-5-(циклопентилметил)гептановая кислота.

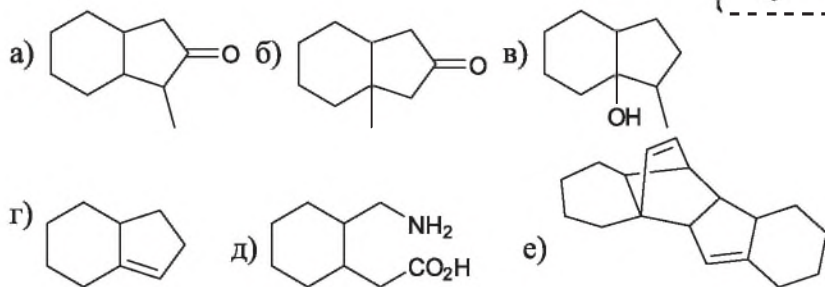
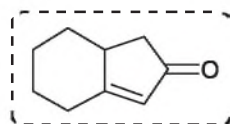
12.18. Синтезировать из бензола, пирролидина, любых органических соединений, в молекуле которых не более трех атомов углерода, и неорганических соединений.



12.19. Синтезируйте соединения приведенной структуры, исходя из енамина **A** и любых органических соединений C1-C2.

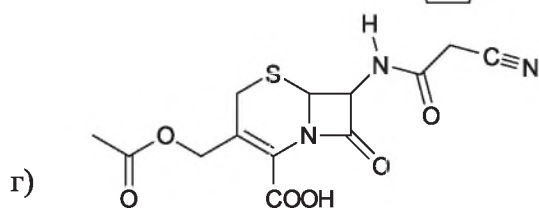
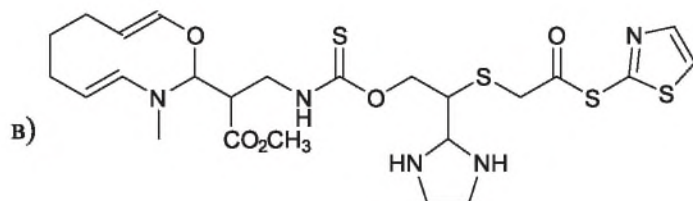
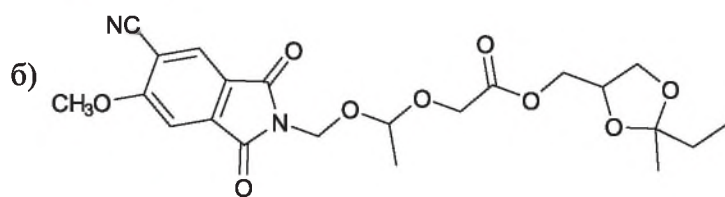
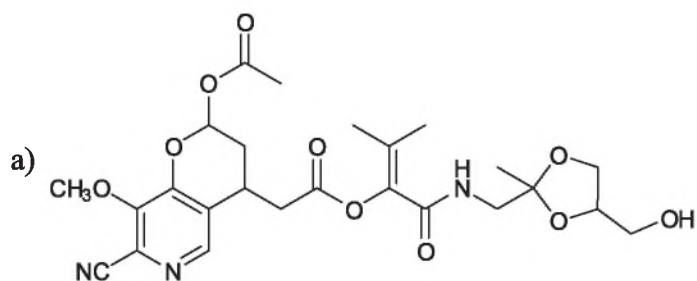


12.20. Предложите метод синтеза указанного ненасыщенного кетона из неорганических реагентов, а из него – перечисленных соединений:

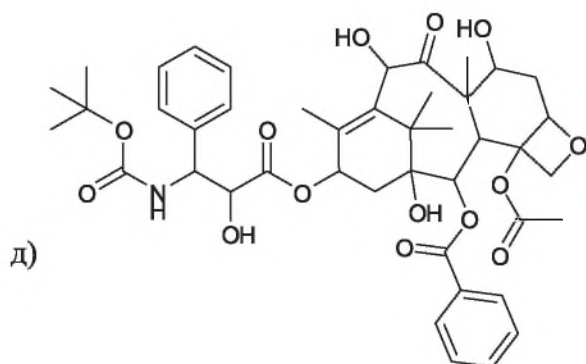


13. Карбоновые кислоты и их производные

13.1. Напишите структуры продуктов полного кислотного и щелочного гидролиза приведенного соединения. Укажите хиральные центры в исходном соединении. Сколько стереоизомеров возможно для данной структуры?

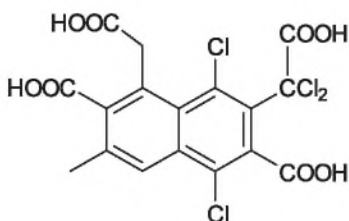


Цефаклор - представитель β -лактамных антибиотиков.

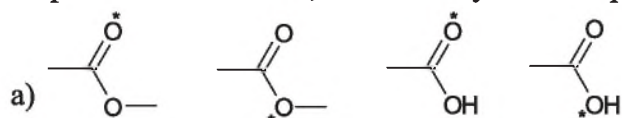


TAXOTERE - представитель винка-алколоидов, выделяемых из растений и применяемых в терапии онкозаболеваний

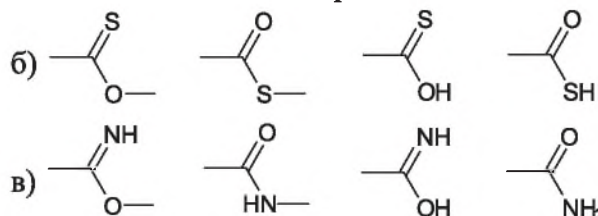
13.2. Для указанного соединения предскажите относительную кислотность карбоксильных групп, пронумеровав их в порядке возрастания кислотности. Ответ поясните.



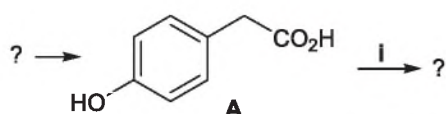
13.3. Предложите метод синтеза указанных соединений, если это в принципе возможно; если нет – укажите причину.



Знаком «*» отмечен радиоактивный изотоп атома.

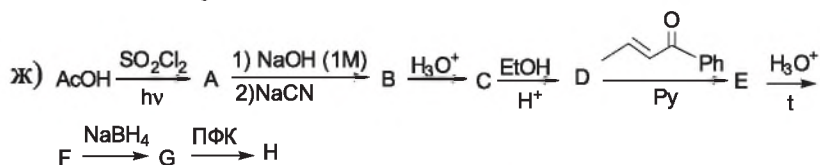
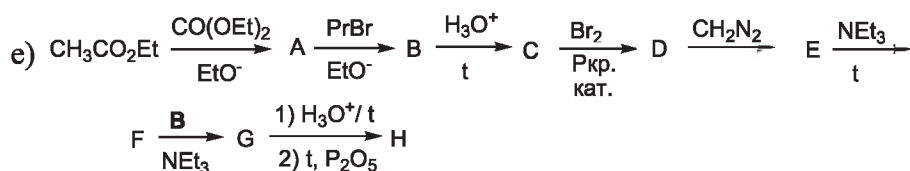
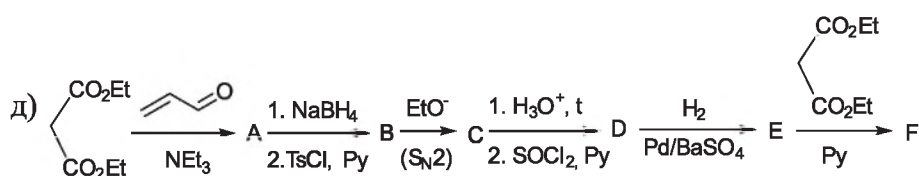
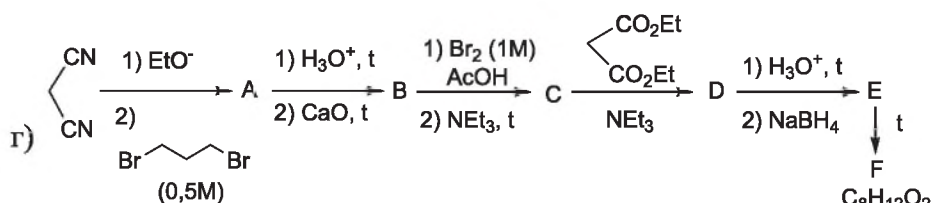
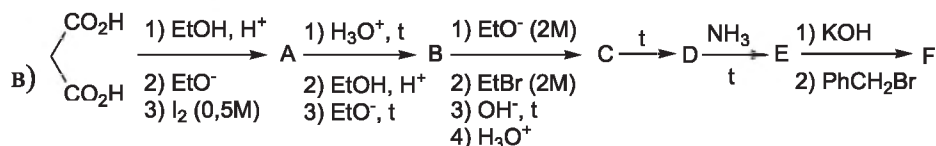
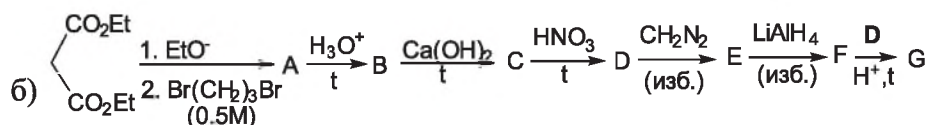
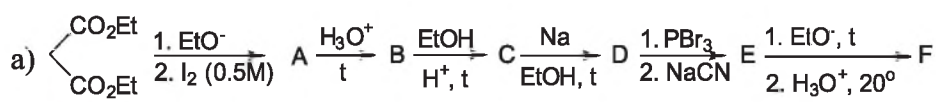


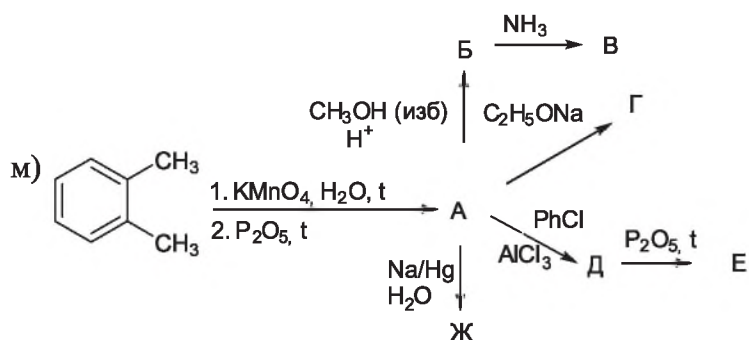
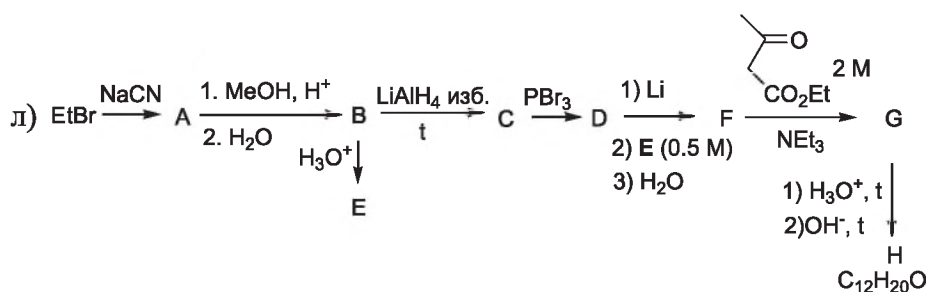
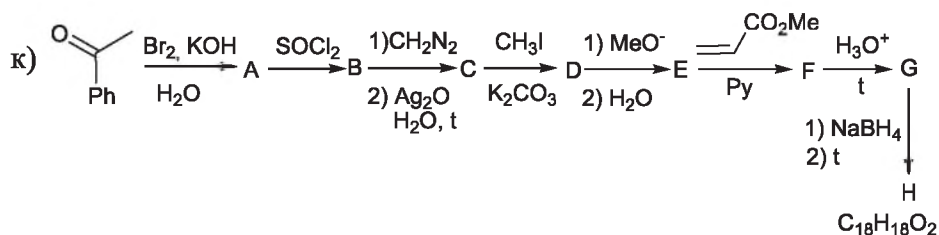
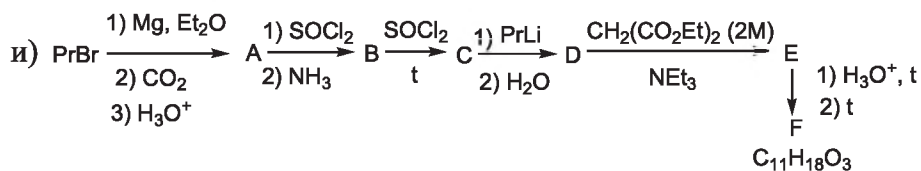
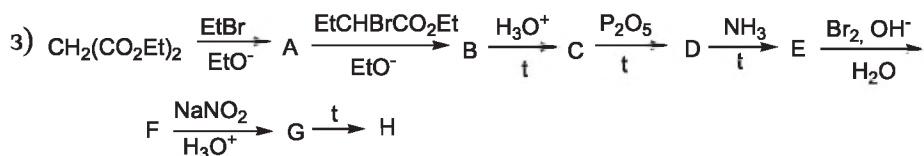
13.4. Предложите метод синтеза соединения **A** из простых органических соединений и приведите строение продуктов указанных реакций. Если реакция не происходит, укажите это.

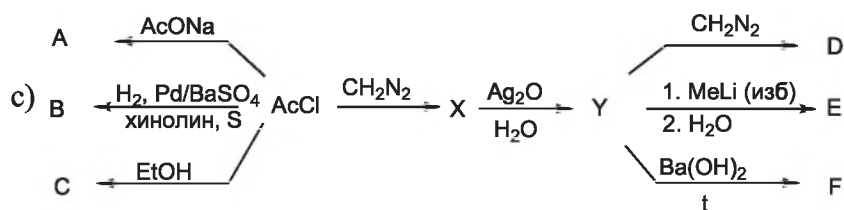
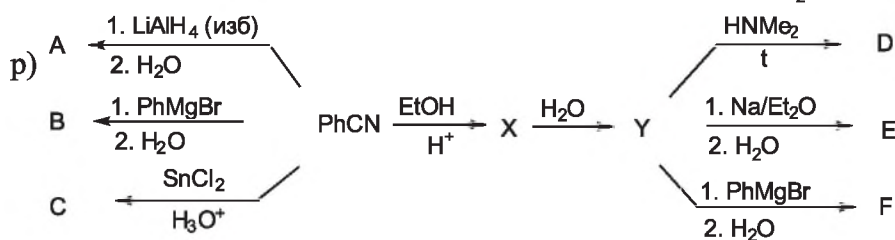
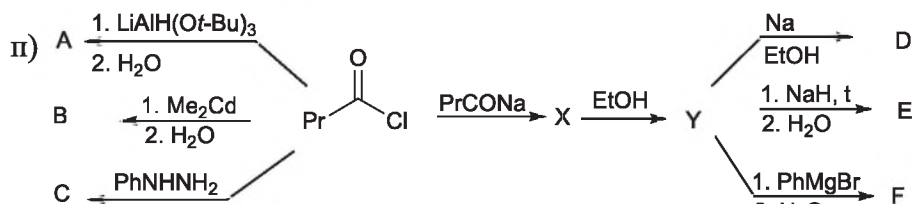
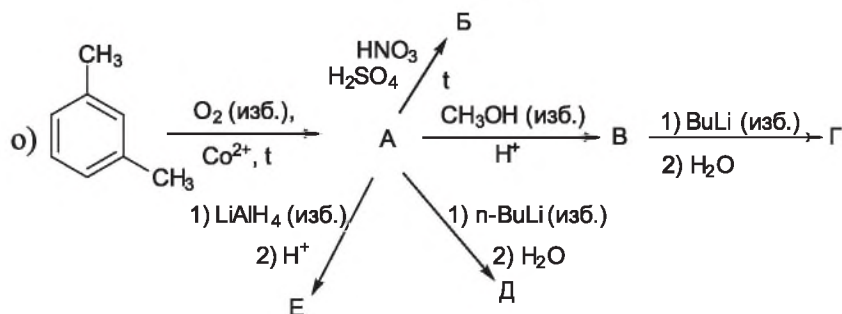
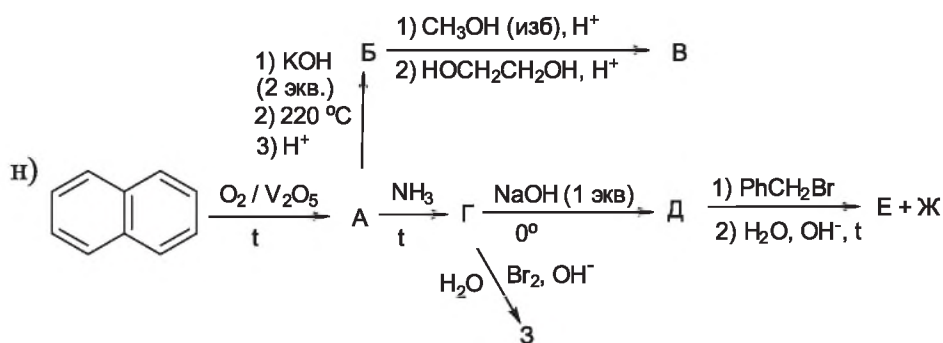


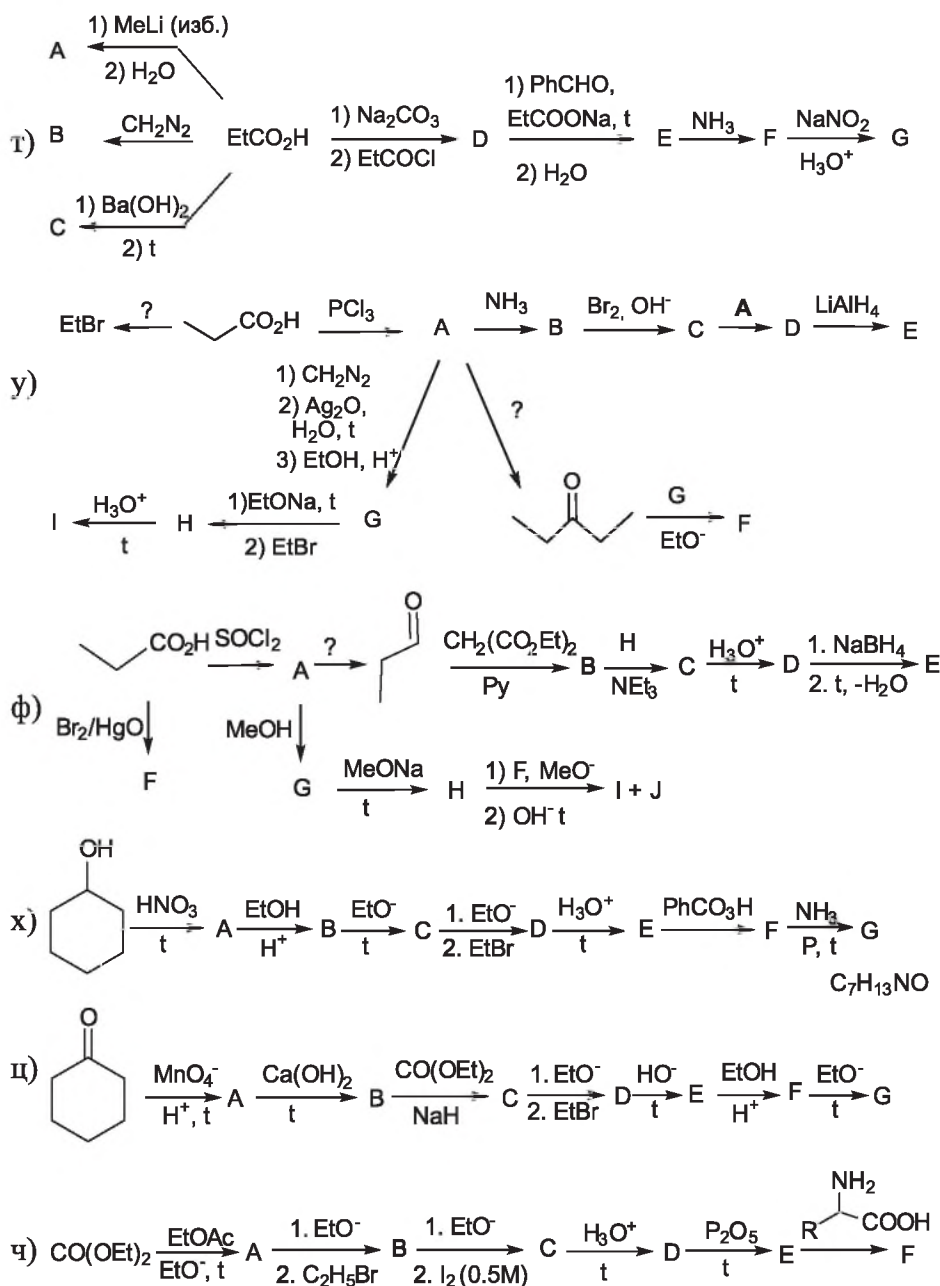
i = NaOH; Na₂CO₃; N(CH₃)₃; NaOBr; Ac₂O; CH₃MgBr (изб.);
1. EtI/NaOH, 2. H₃O⁺; Br₂/P; SOCl₂; NaBH₄; LiAlH₄

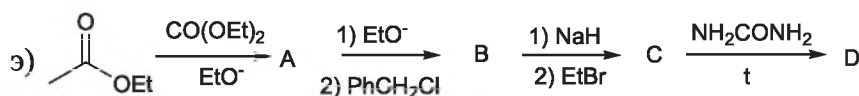
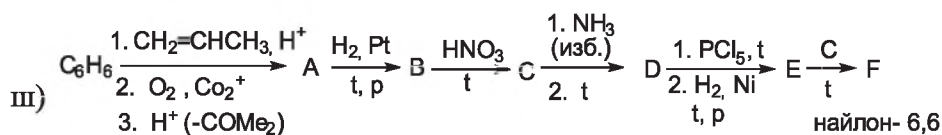
13.5. Расшифруйте цепочку превращений.



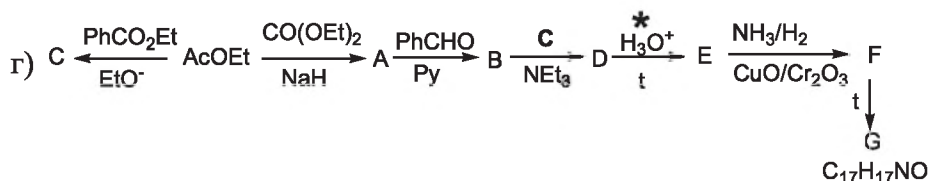
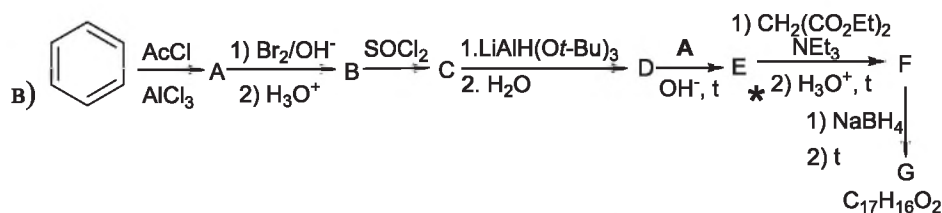
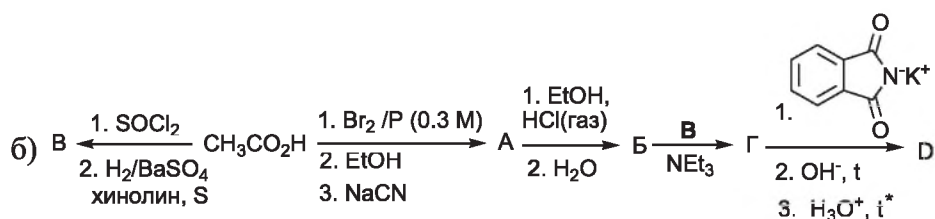
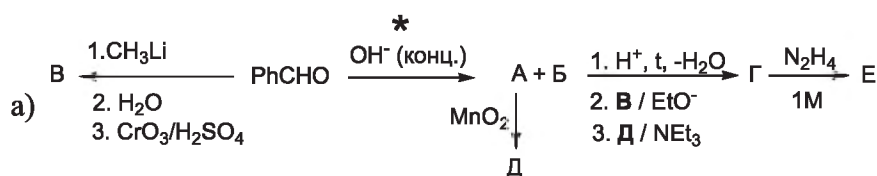


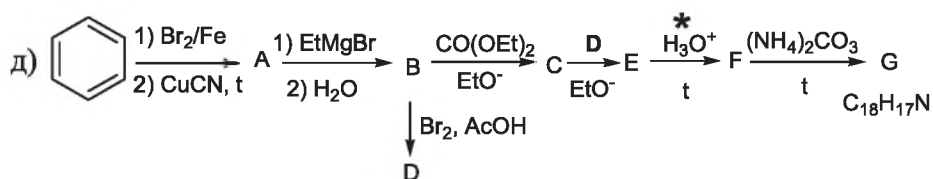




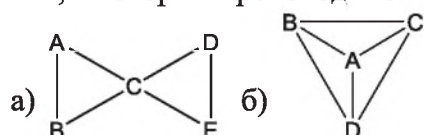


13.6. Расшифруйте цепочку превращений. Для стадии, отмеченной «*», напишите механизм.

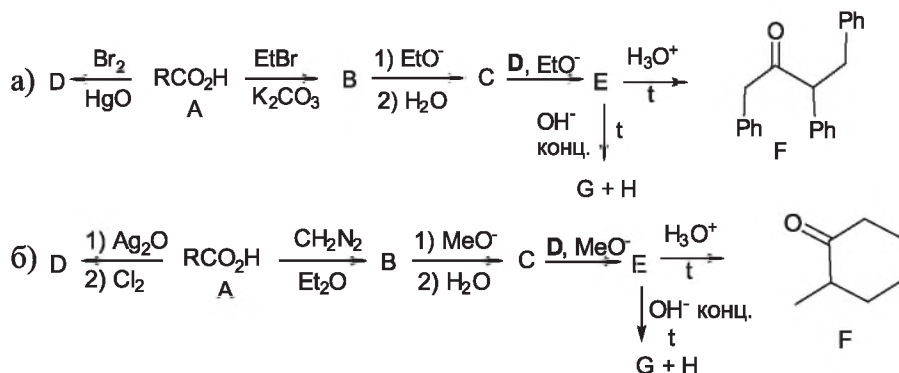




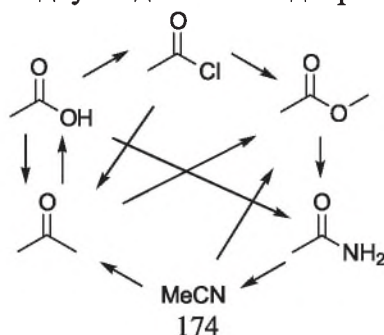
13.7. В приведенных схемах каждой букве соответствует одно из производных карбоновой кислоты, причем каждой букве – разное. Предложите значение для каждой из букв таким образом, чтобы каждая из линий обозначала, что соединенные ею производные могут быть получены одно из другого в одну стадию. Укажите условия, в которых происходят эти превращения.



13.8. Установите строение соединений А–Н. На стадии превращения С в Е приведите механизм реакции и укажите его тип.



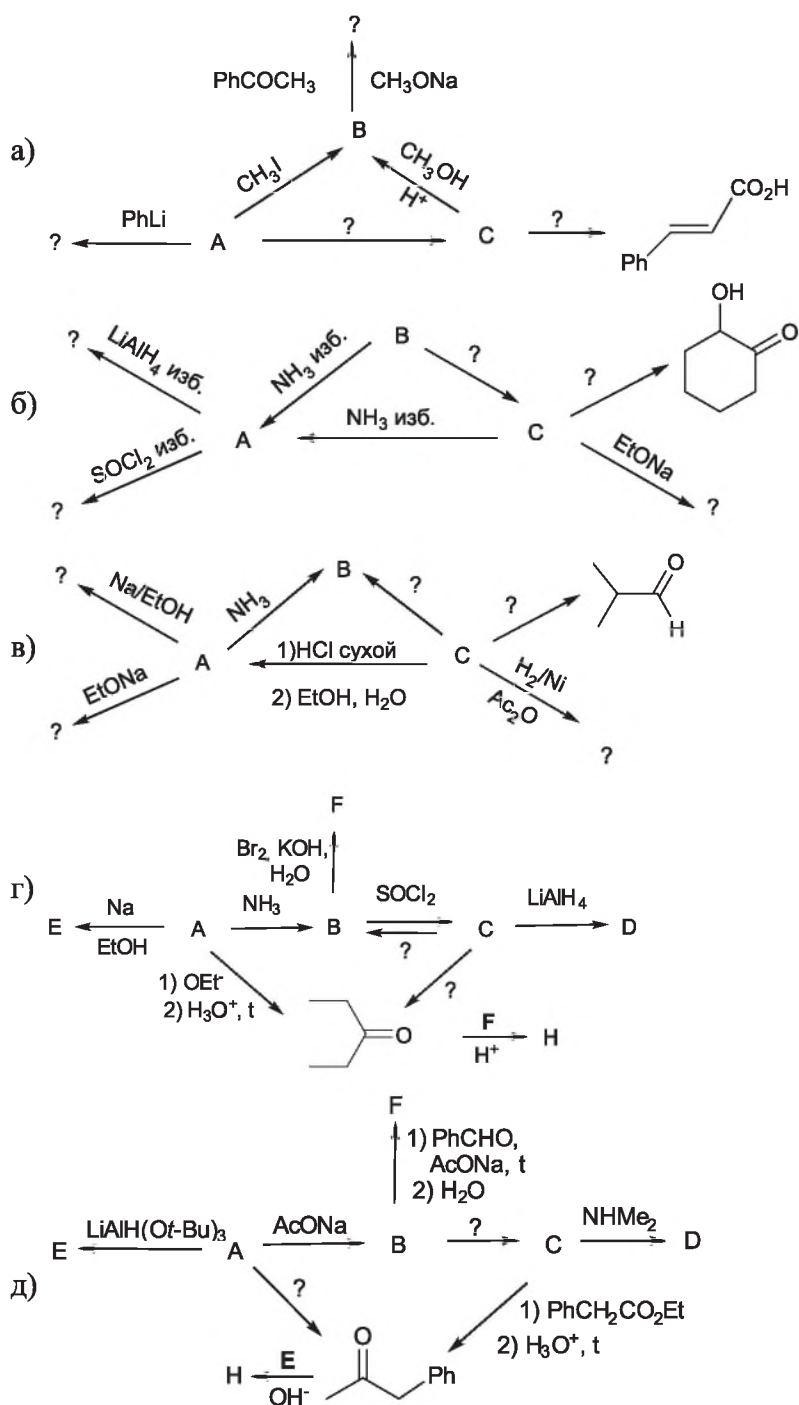
13.9. Над стрелками укажите необходимые реагенты и условия для проведения реакций в одну стадию или в одnoreакторном варианте:

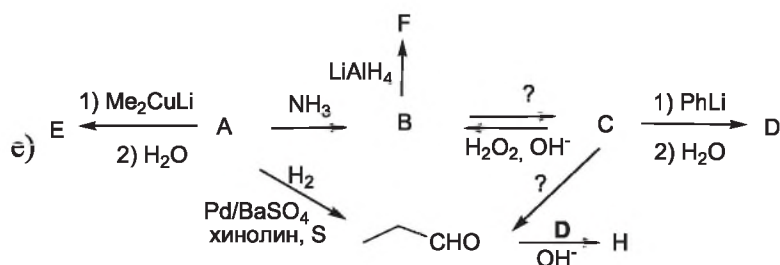


a)

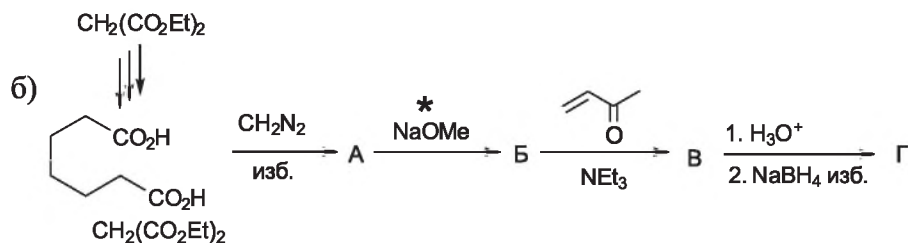
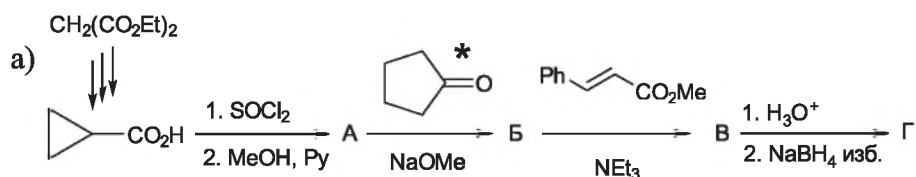
b)

175

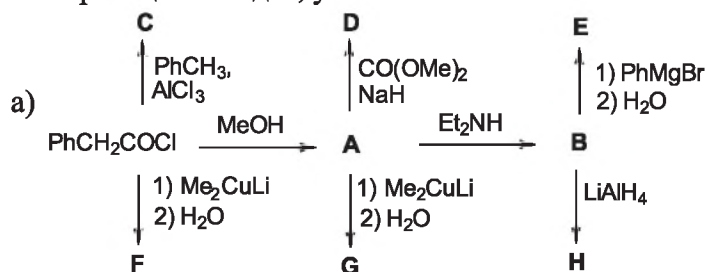


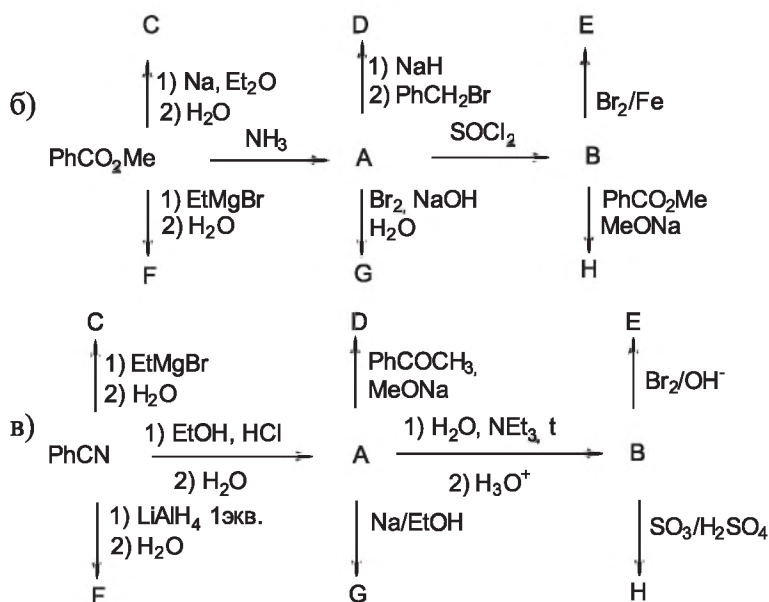


13.12. Предложите метод синтеза приведенной карбоновой кислоты из диэтилмалоната. Расшифруйте цепочку превращений. Для стадии, отмеченной «*», приведите механизм.

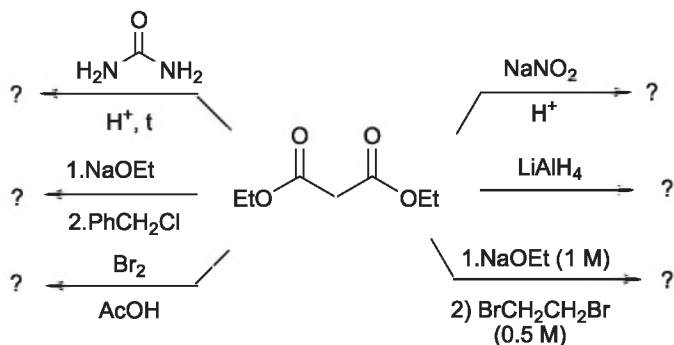


13.13. Определите строение продуктов указанных превращений, если реакция не идет, укажите это.



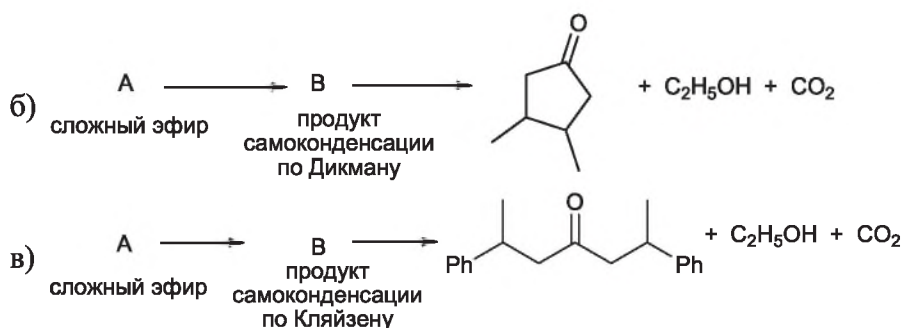


13.14. Укажите строение продуктов превращений:

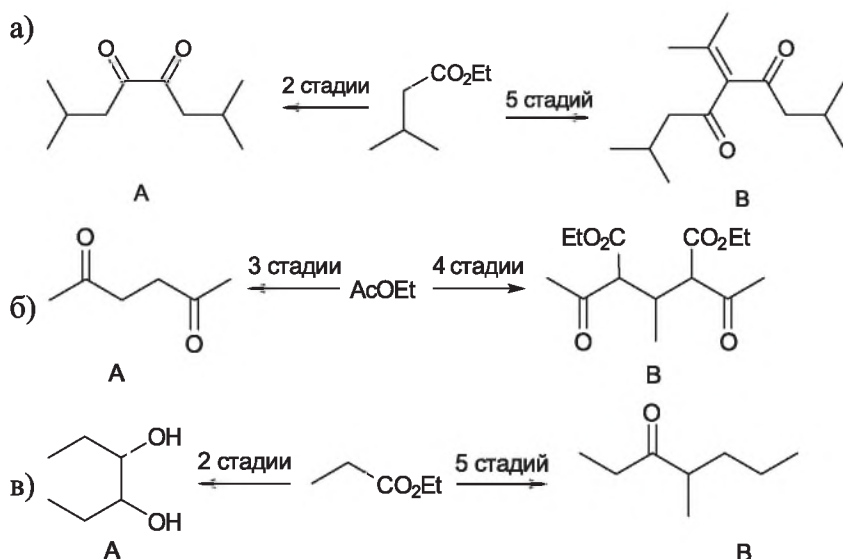


13.15. Напишите структуры соединений **A-B** и условия проведения реакций. Предложите синтез эфира **A**, исходя из малонового эфира, любых органических соединений C1-C2, неорганических соединений.

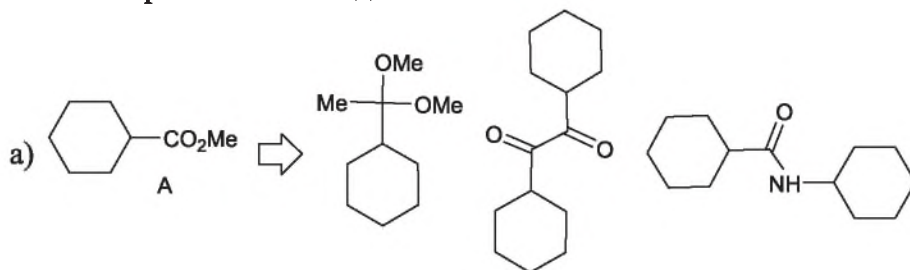


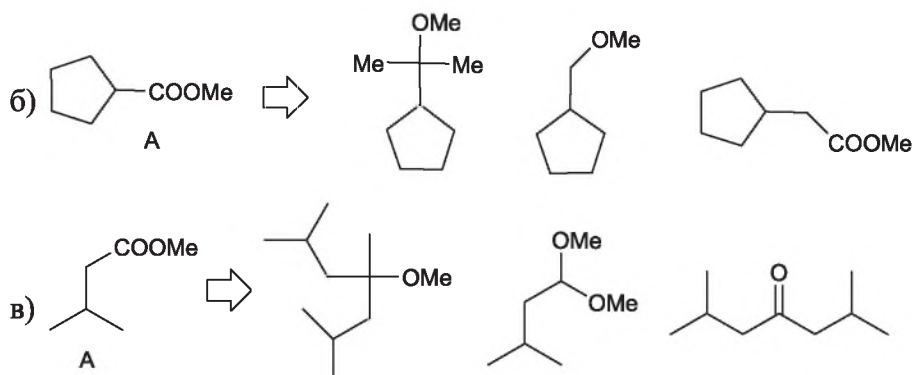


13.16. Приведите последовательность реакций, позволяющих получить продукты **A** и **B** в указанное число стадий, используя только приведенный сложный эфир и неорганические реагенты.

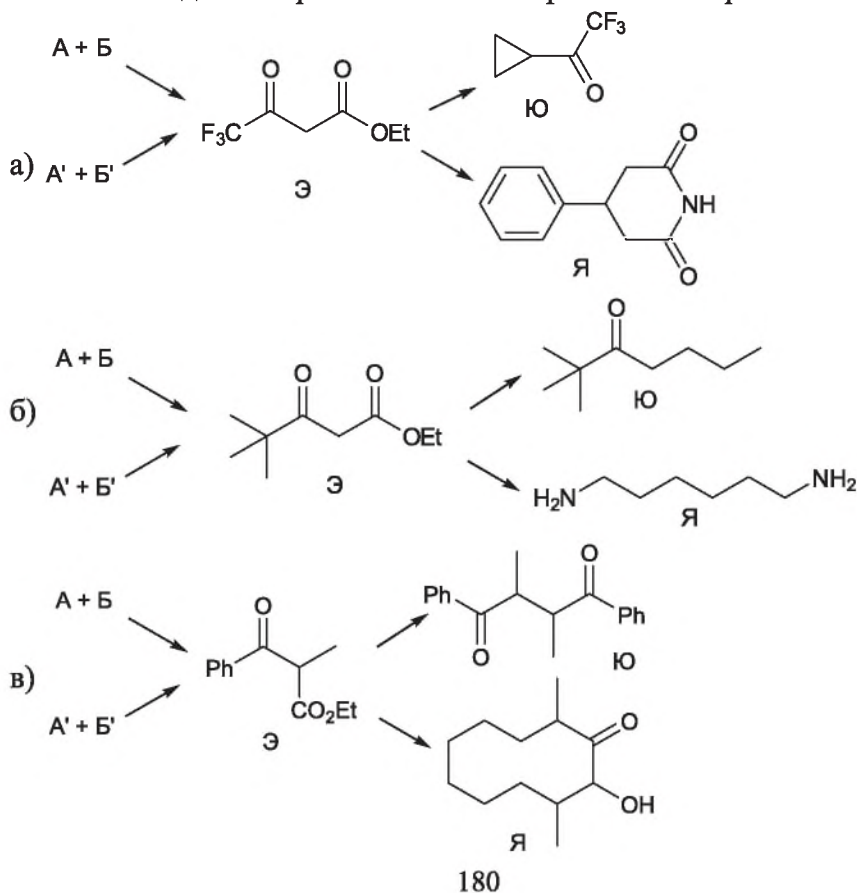


13.17. Для приведенных соединений предложите методы синтеза (не более 4-5 стадий) на основе сложного эфира **A** и любых неорганических реагентов и соединений C1.

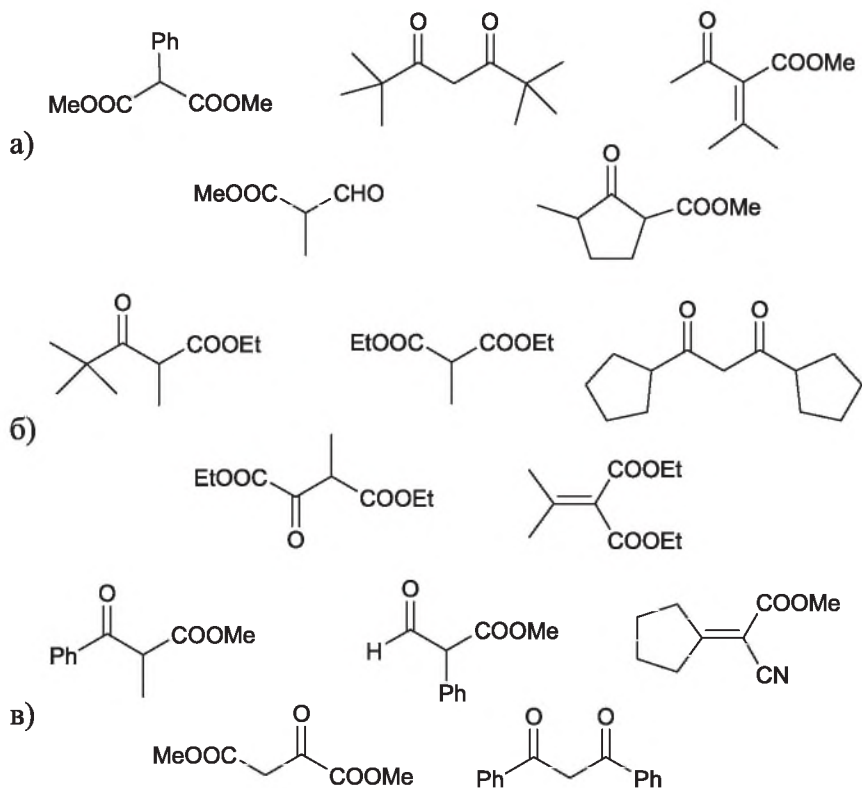




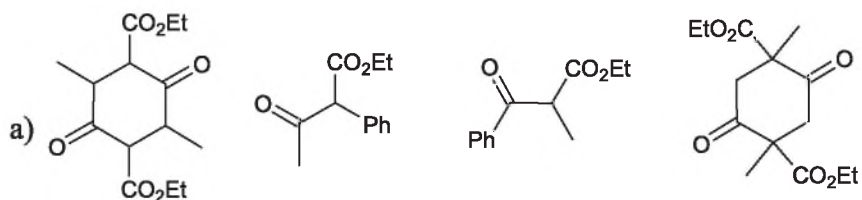
13.18. Изобразите структуры пар реагентов **А**, **Б** и **А'**, **Б'**, сложнoэфирная конденсация которых приводит к кетoэфиру **Э**. Предложите пути синтеза соединений **Ю** и **Я** из кетoэфира **Э** с использованием необходимых органических и неорганических реагентов.

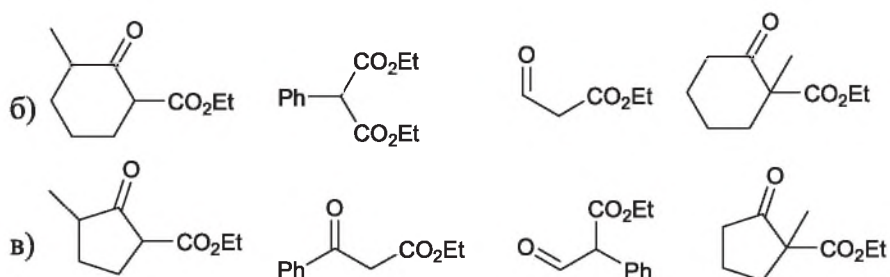


13.19. Приведенные соединения являются продуктами реакций конденсации с участием сложных эфиров. Установите строение соединений, участвующих в конденсации, и условия ее проведения.

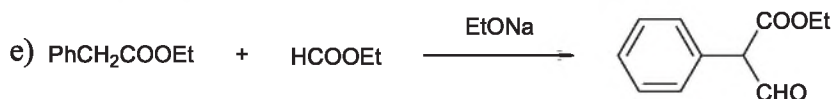
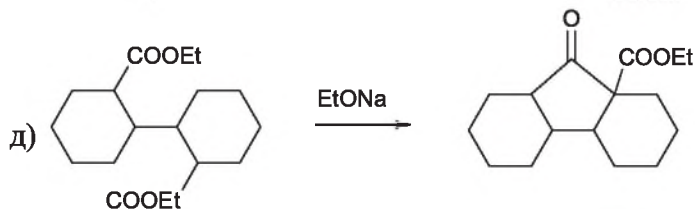
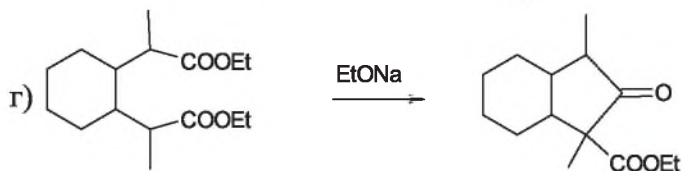
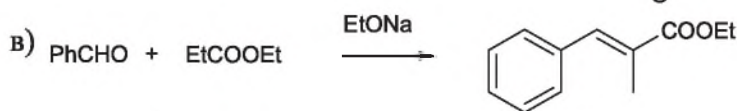
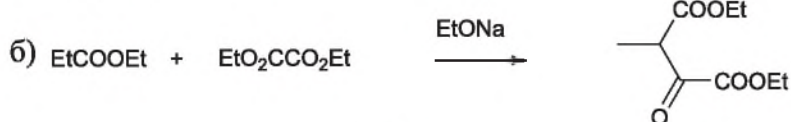
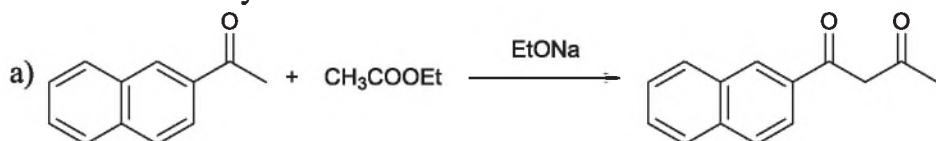


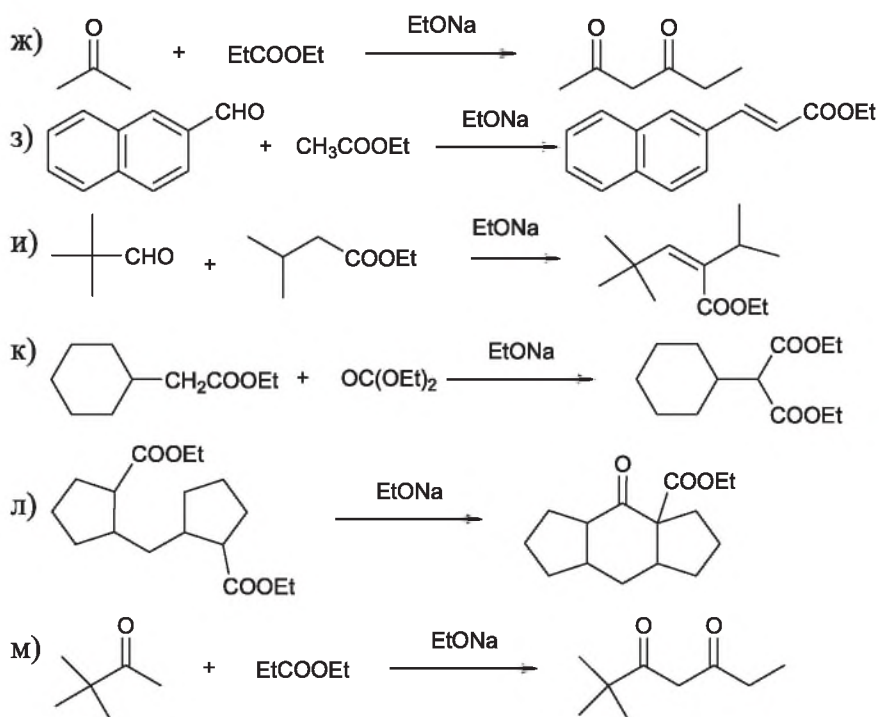
13.20. Из приведенных соединений выберите те, которые могут быть получены в одну стадию с использованием реакции сложно-эфирной конденсации. Укажите возможные варианты таких конденсаций, если вариантов несколько, приведите их все. Одно из соединений не может быть получено в одну стадию по этой реакции. Укажите которое и объясните – почему.



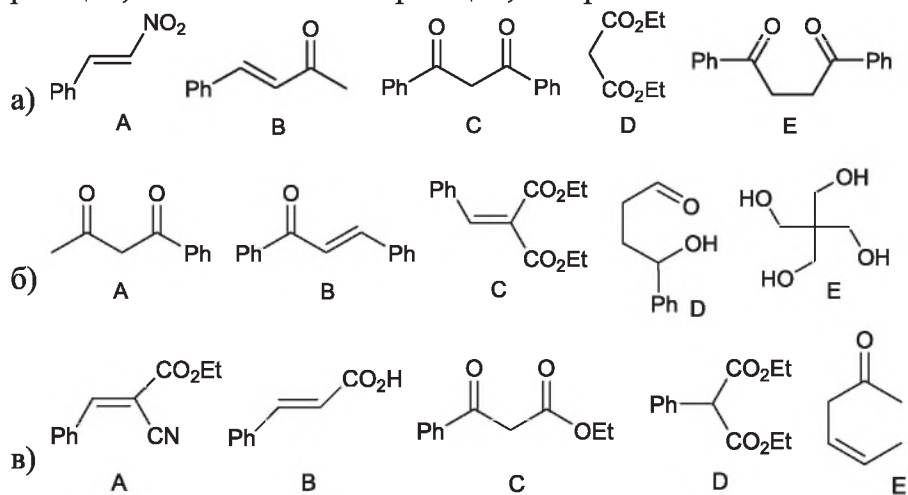


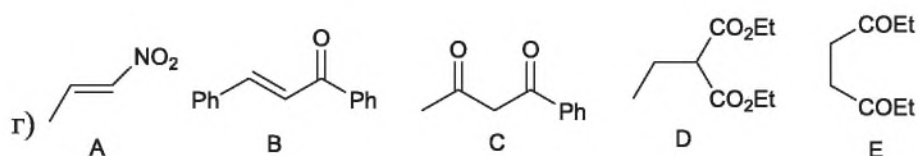
13.21. Из приведенного набора реакций конденсаций выберите те, которые могут быть осуществлены на практике. Если вы считаете, что целевое соединение в приведенной реакции не может быть получено в значимых количествах, то приведите основные продукты, образующиеся вместо него, или укажите, что реакция не идет, объясните почему.



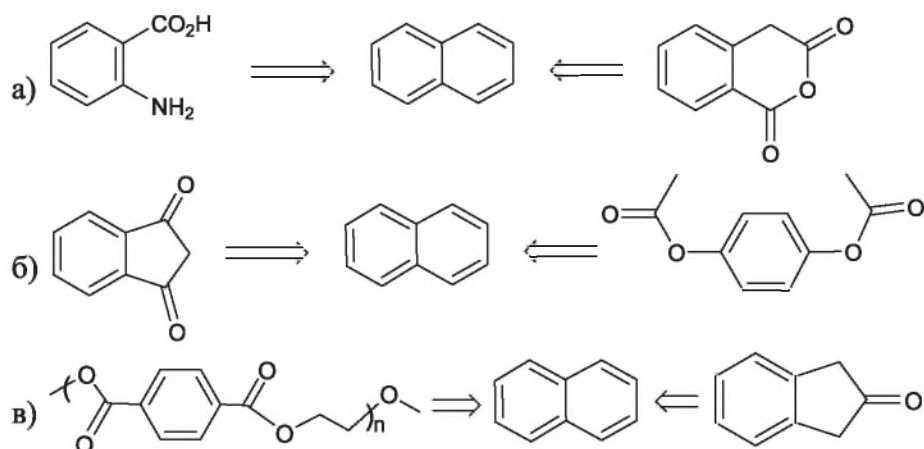


13.22. Какие соединения из ряда А-Е можно получить в одну стадию, используя перекрестную конденсацию? Напишите соответствующие пары реагентов-предшественников, укажите условия реакций, отметьте именные реакции, которые вы знаете.

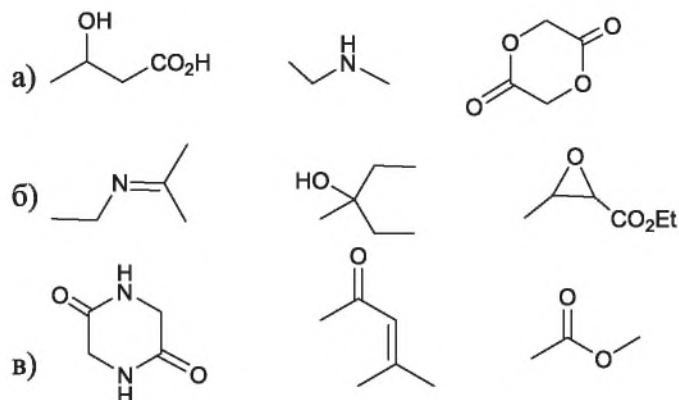




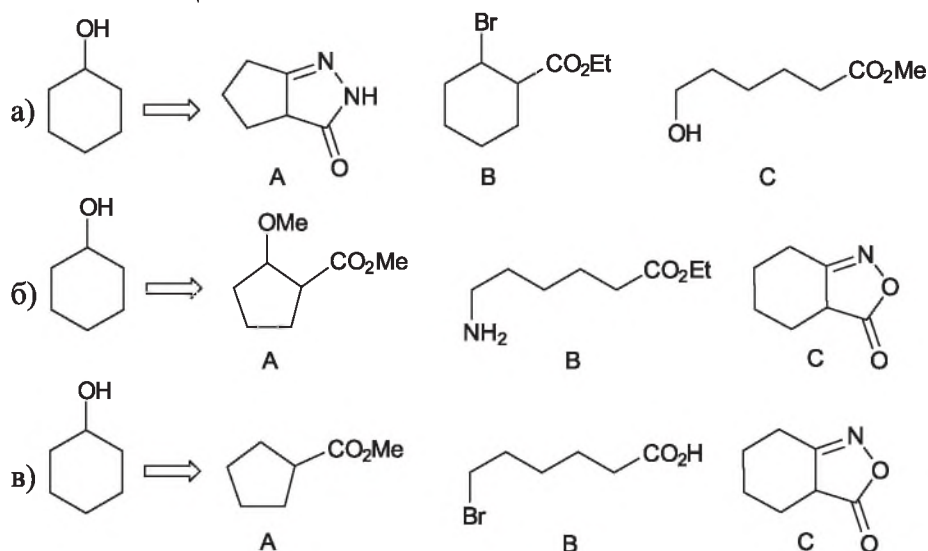
13.23. Предложите методы синтеза приведенных продуктов из нафталина, необходимых органических (C1-C2) и неорганических реагентов в минимальное количество стадий.



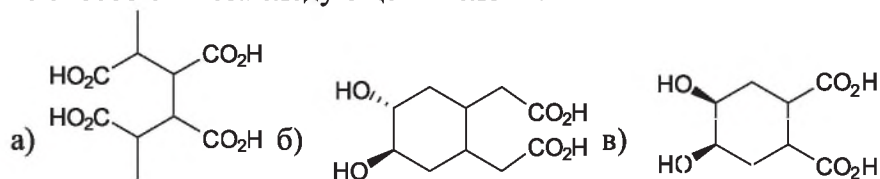
13.24. Предложите рациональные способы синтеза указанных соединений, исходя только из уксусной кислоты и необходимых неорганических реагентов.



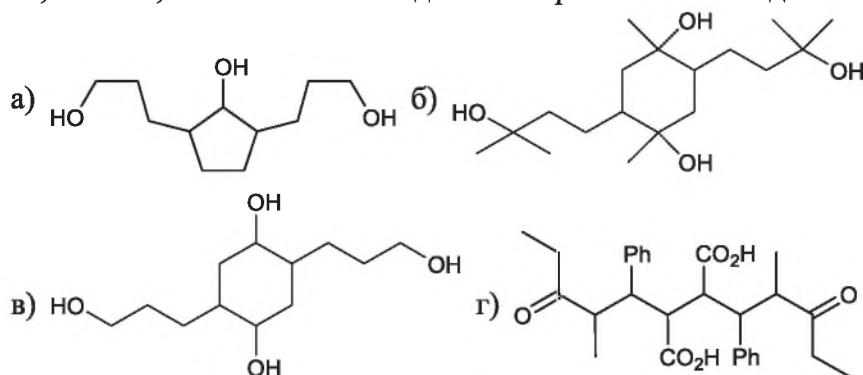
13.25. Предложите рациональные способы синтеза соединений **A-C** из циклогексанола, органических реагентов C_1 и C_2 и неорганических веществ.

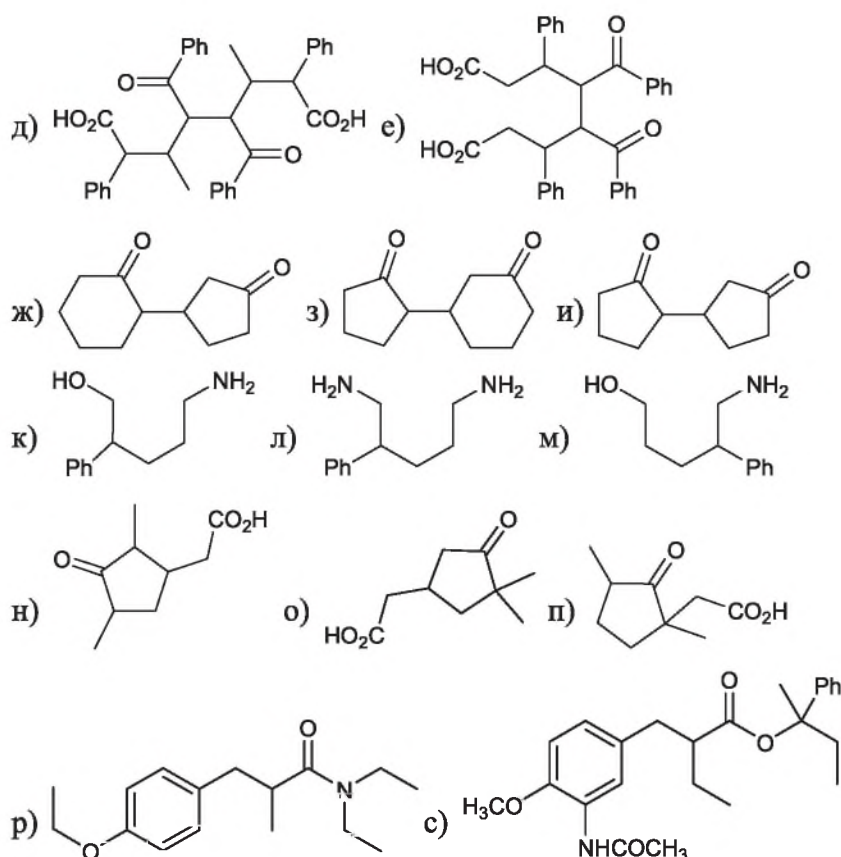


13.26. Исходя из бензола и неорганических реагентов, предложите способ синтеза следующей кислоты.



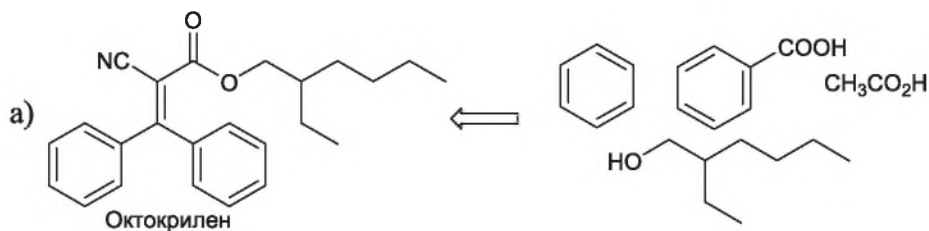
13.27. Предложите метод синтеза указанного соединения из бензола, этанола, метанола и необходимых неорганических соединений.

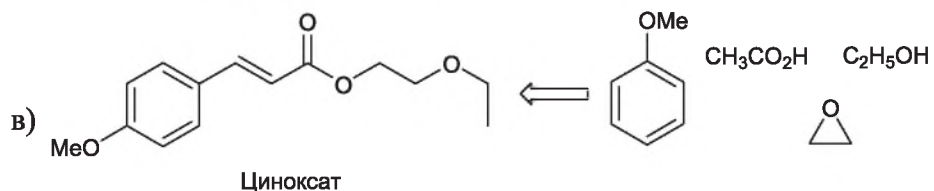
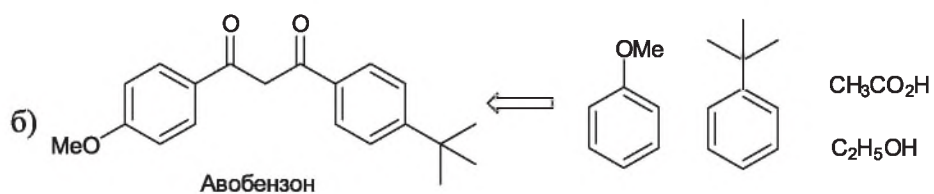




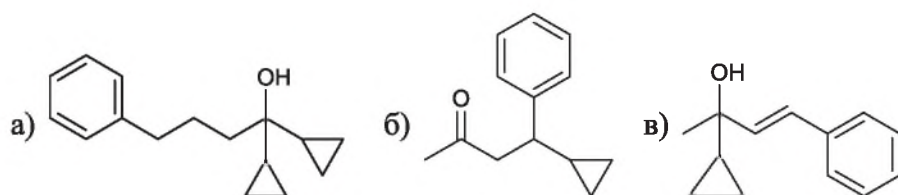
13.28. Исходя из бензола и неорганических реагентов, предложите схему получения полимера $-\text{[CO}-(\text{CH}_2)_4\text{-CO-NH}(\text{CH}_2)_6\text{-NH}]_n-$.

13.29. «Октокрилен», «авобензон» и «циноксат» входят в состав солнцезащитных средств. Предложите методы их синтеза, исходя только из предложенных соединений в качестве источника углерода и с обязательным использованием в синтезе реакций конденсации производных карбоновых кислот.





13.30. Предложите методы синтеза указанных соединений с использованием ацетоуксусного или малонового эфиров и всех необходимых неорганических реагентов.



14. Нитросоединения

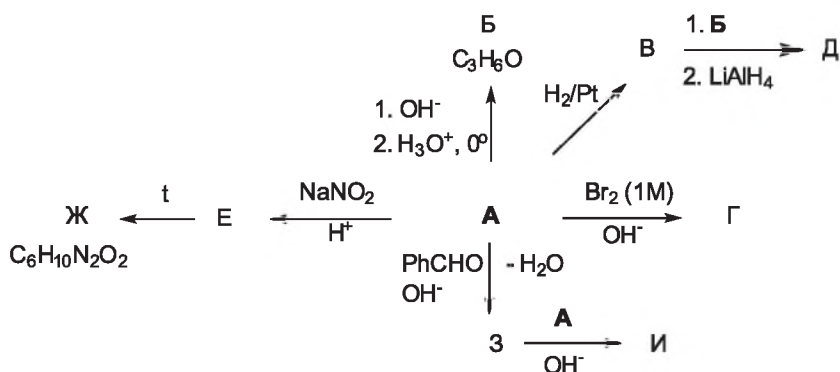
14.1. Установите строение соединений **А** и **Б**, предложите метод их синтеза из простых органических соединений и напишите все упомянутые реакции, если известно следующее:

а) Изомеры **А** и **Б** с формулой $C_8H_9NO_2$ растворимы в водной щелочи, соединение **А** растворимо и в водных растворах кислот, а соединение **Б** – нет. При подкислении щелочного раствора соединения **Б** оно может превращаться в кетон C_8H_8O , при взаимодействии которого с избытком гипобромита натрия образуется бензойная кислота. При взаимодействии **А** с нитритом натрия в водном растворе серной кислоты оно превращается в соединение **В** ($C_8H_8O_3$), которое легко может быть получено в две стадии из бензальдегида.

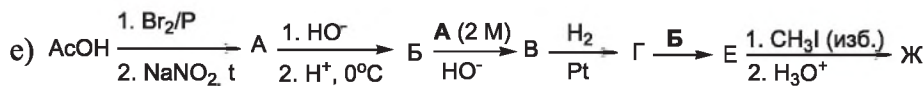
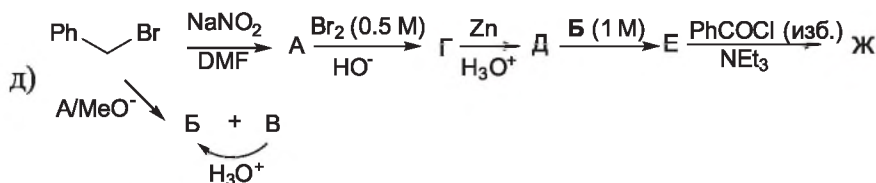
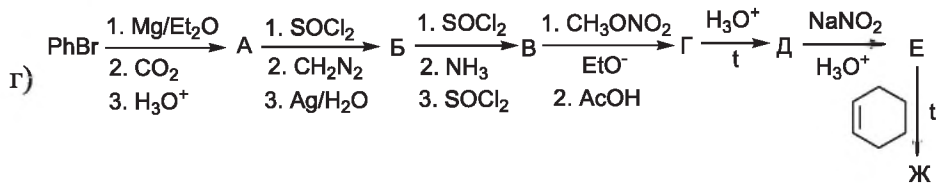
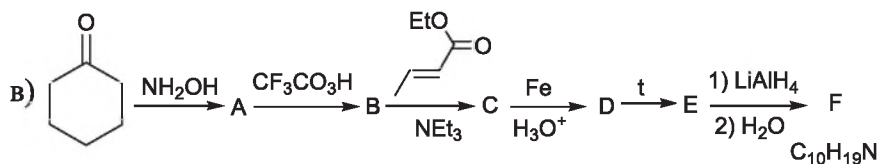
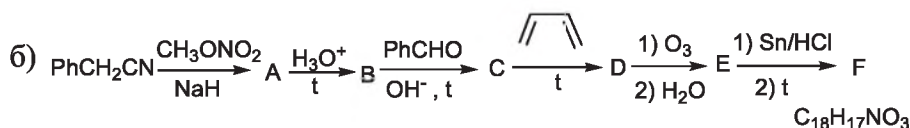
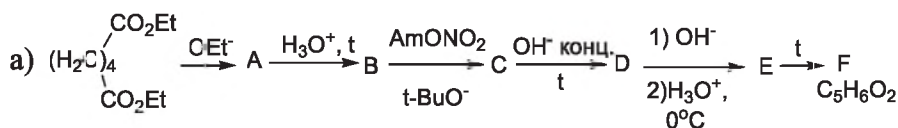
б) Изомеры **А** и **Б** с формулой $C_8H_9NO_2$ растворимы в водной щелочи, соединение **А** растворимо и в водных растворах кислот, а соединение **Б** – нет. При подкислении щелочных растворов соединения **Б** оно может превращаться в альдегид C_8H_8O , который может быть получен в две стадии из стирола. При взаимодействии **А** с нитритом натрия в водном растворе серной кислоты оно превращается в соединение **В** ($C_8H_8O_3$), которое в кислой среде способно превращаться в бензальдегид.

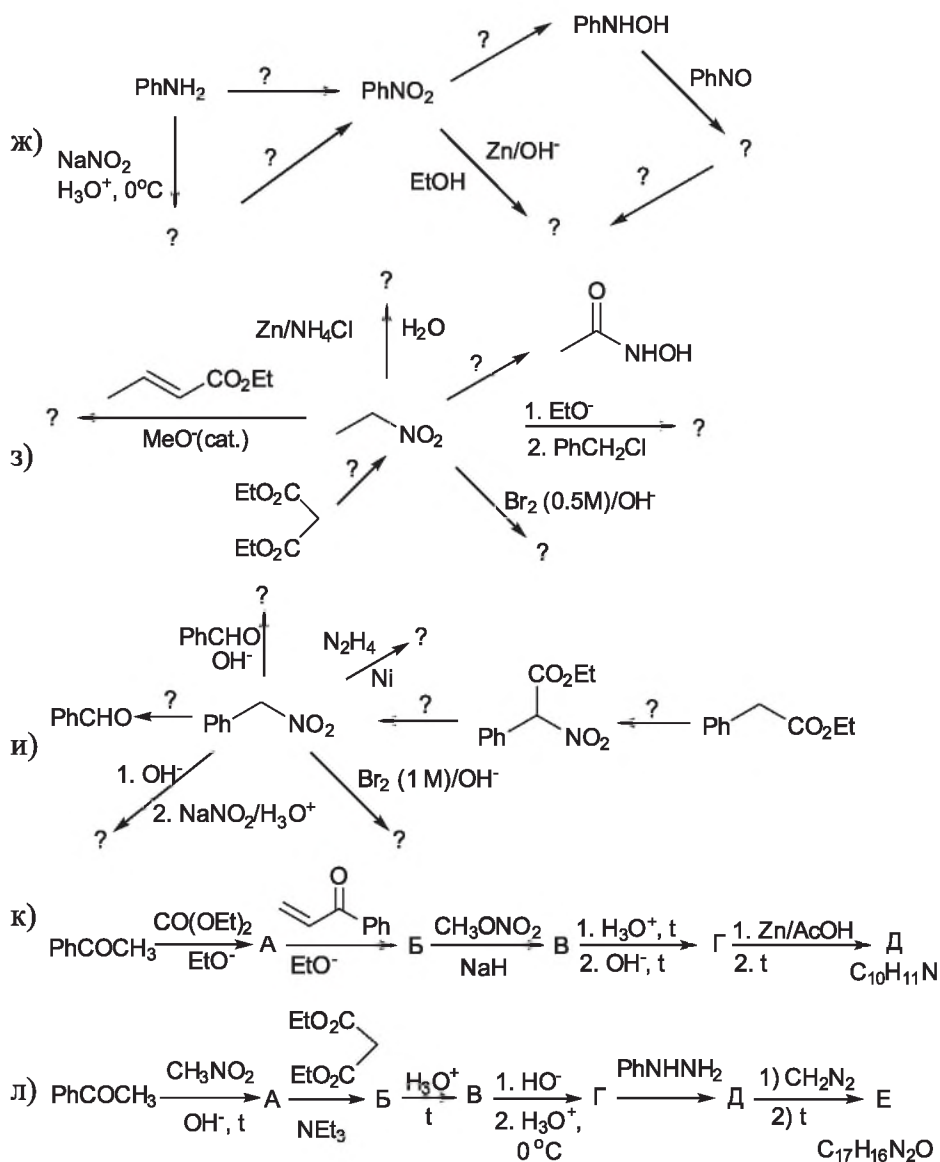
в) Изомеры **А** и **Б** имеют состав $C_8H_9NO_2$. Соединение **А** растворимо в водных растворах кислот и щелочей, а соединение **Б** – нет. При восстановлении соединения **Б** цинком в водно-спиртовом растворе щелочи образуется соединение **В**, которое в кислой среде способно изомеризоваться в **Г** ($C_{16}H_{20}N_2$), которое, в свою очередь, может быть легко превращено в 2,2'-диэтилбифенил. При взаимодействии **А** с нитритом натрия в водном растворе серной кислоты и последующем нагревании оно превращается в соединение **Д** ($C_8H_8O_3$), которое легко может быть получено в одну стадию из *пара*-крезола.

14.2. Укажите строение всех продуктов в схеме, учитывая, что **А** – нитросоединение.

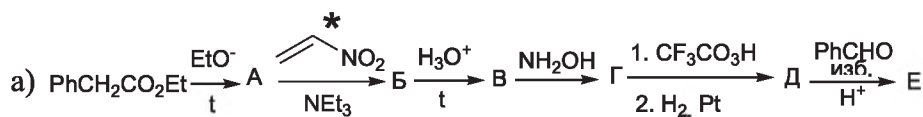


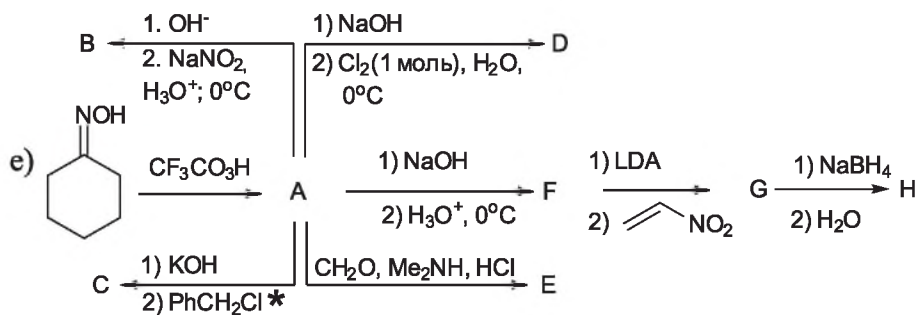
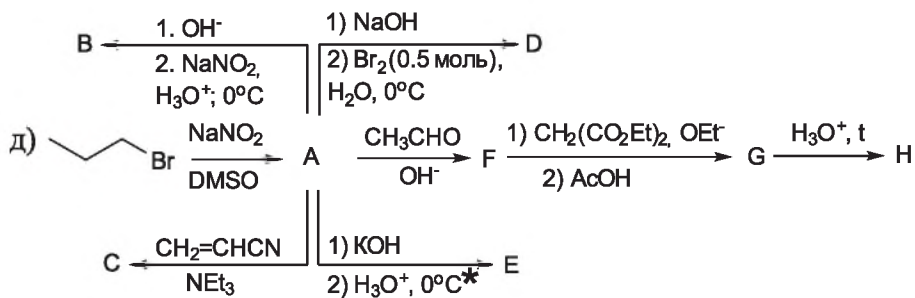
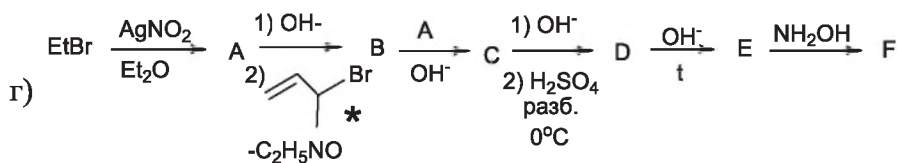
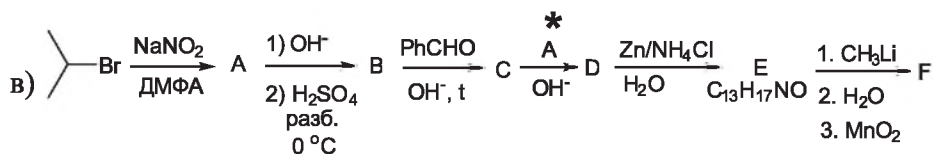
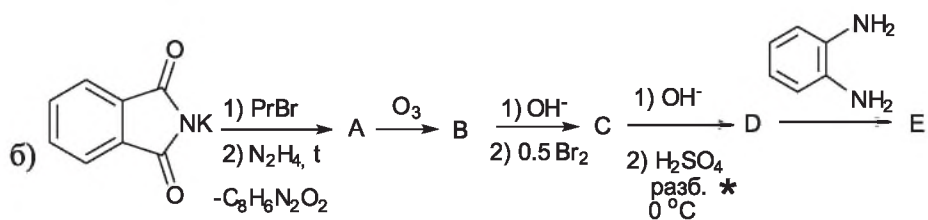
14.3. Расшифруйте цепочку превращений.

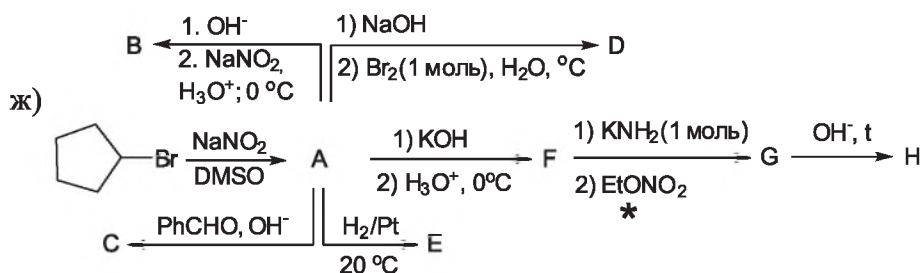




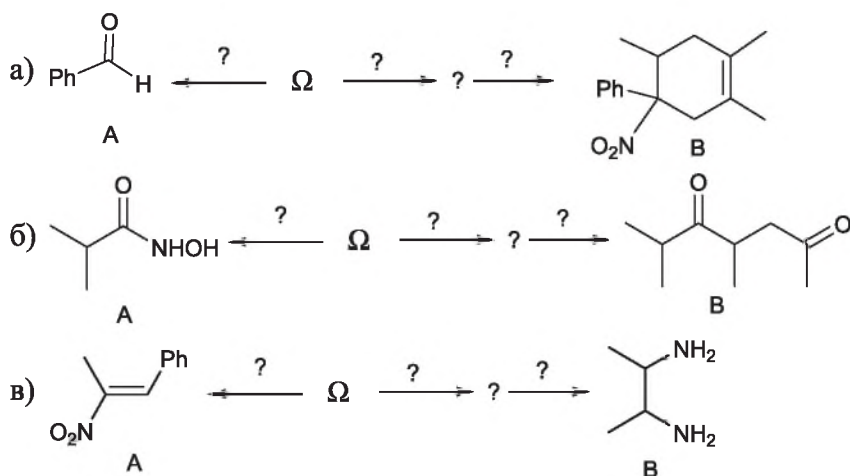
14.4. Расшифруйте цепочку превращений. Предложите механизм для стадии, помеченной «*».



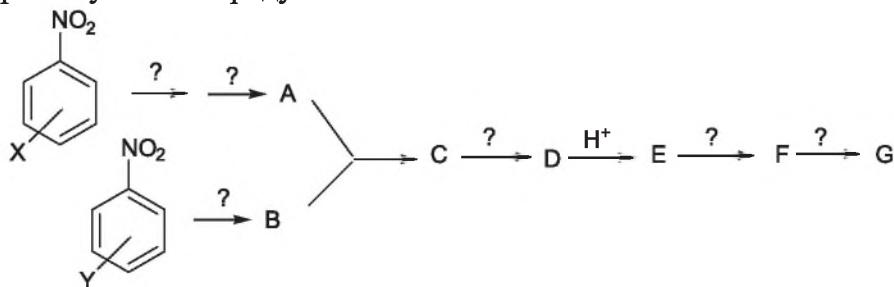


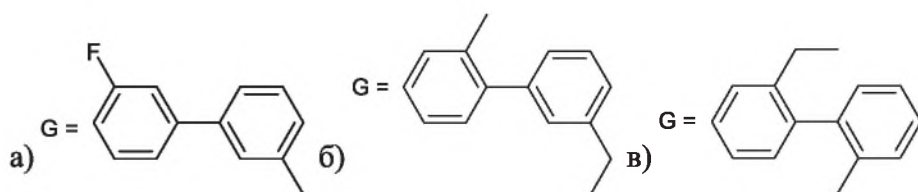


14.5. Соединения **A** и **B** получены из общего предшественника **Ω** по приведенной схеме. Установите строение **Ω** и дополните схему недостающими реагентами и условиями превращений.

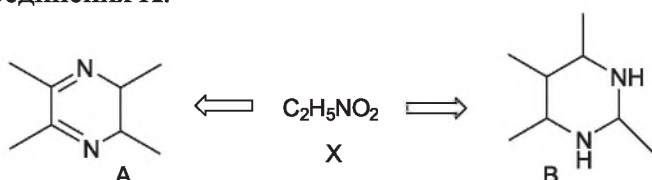


14.6. Синтезируйте указанное ниже производное дифенила **G** по предложенной схеме, используя подходящие исходные ароматические нитросоединения. Укажите условия превращений и строение промежуточных продуктов **A-F**.

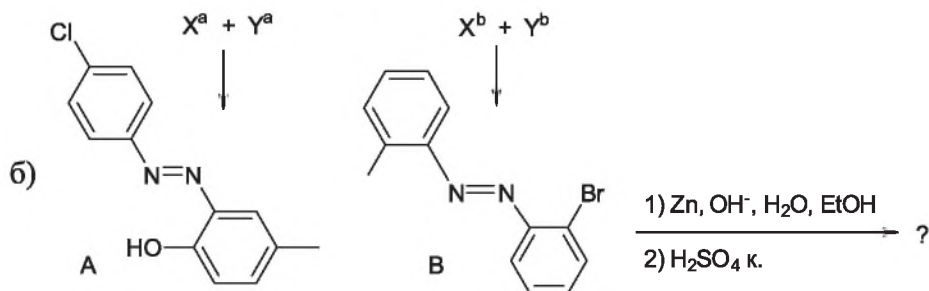
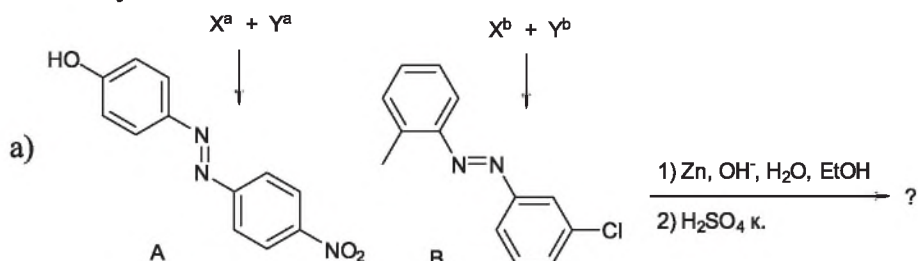


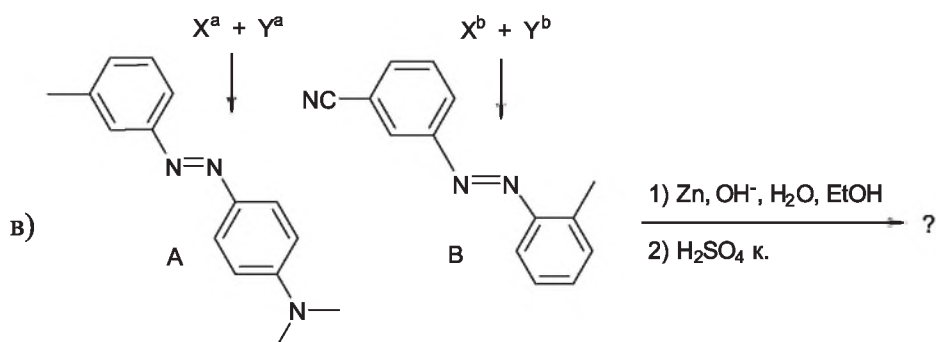


14.7. Используя соединение **X** и любые неорганические реагенты, предложите рациональные пути синтеза приведенных производных 2,3-дигидропиразина **A** и гексагидропиримидина **B**. Все атомы углерода в молекуле целевых соединений ранее находились в составе соединения **X**.



14.8. Предложите структуры **X** и **Y** – возможных предшественников азосоединений **A** и **B**; если есть несколько вариантов пар реагентов – укажите. Какой продукт образуется из соединения **B** в указанных условиях?





14.9. а) Динитросоединение А ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$) в две стадии может быть превращено в 3-метилпирролидин. Укажите:

- строение А;
- условия, в которых происходит превращение А в 3-метилпирролидин;
- как превратить А в 3-метилпирролидин-2,5-дион;
- строение основного продукта, образующегося при взаимодействии А с одним молем бензальдегида в щелочной среде.

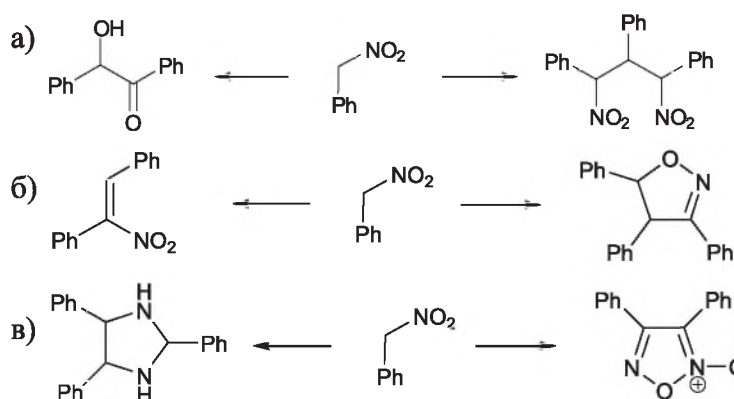
б) Динитросоединение А ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$) в две стадии может быть превращено в 2-метилпирролидин. Укажите:

- строение А;
- условия, в которых происходит превращение А в 2-метилпирролидин;
- как превратить А в цикlopентенон-2;
- строение основного продукта, образующегося при взаимодействии А с одним молем бензальдегида в щелочной среде.

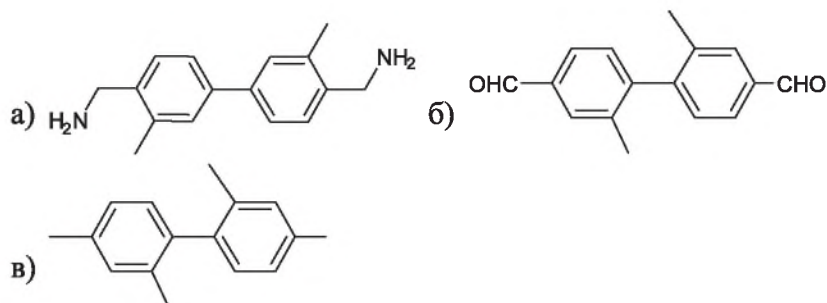
в) Динитросоединение А ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$) в две стадии может быть превращено в пиперидин. Укажите:

- строение А;
- условия, в которых происходит превращение А в пиперидин;
- как превратить А в 1,2-дигидроксициклопентан;
- строение основного продукта, образующегося при взаимодействии А с одним молем бензальдегида в щелочной среде.

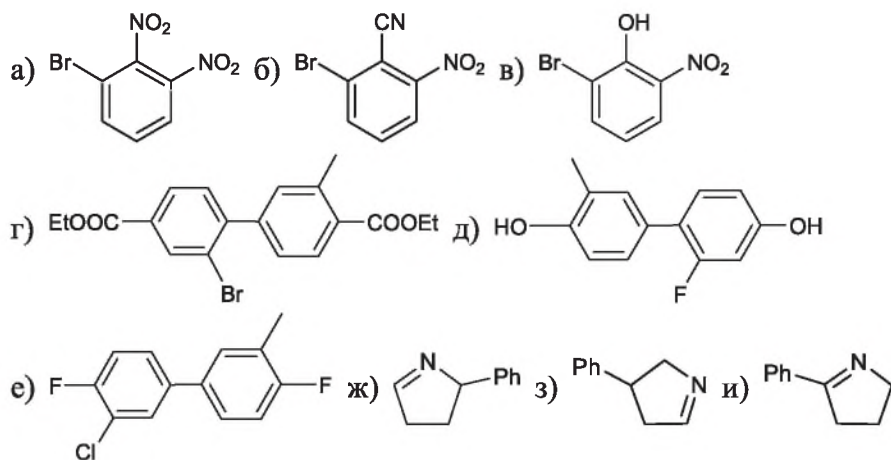
14.10. Укажите, как превратить нитротолуол в указанные продукты. Все атомы углерода в продуктах должны браться из исходного соединения.

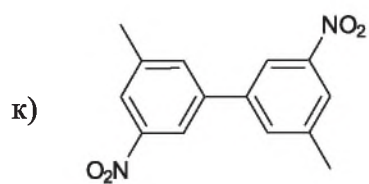


14.11. Предложите метод синтеза приведённого производного дифенила из соответствующего нитротолуола.

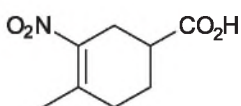


14.12. Предложите методы синтеза указанного соединения из бензола, метанола, этанола и необходимых неорганических реагентов.

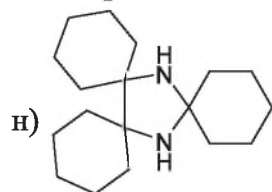
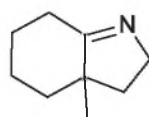




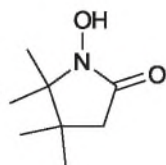
л)



м)



о)



15. Соединения со смешанными функциями

15.1. а) Производное аминокислоты **A** ($C_5H_{11}NO_2$) растворимо в разбавленных кислотах и медленно растворяется в водных растворах щелочи. При нагревании **A** превращается в соединение **Б** ($C_8H_{14}N_2O_2$), а при взаимодействии с нитритом натрия в разбавленной серной кислоте при охлаждении, одним из продуктов реакции является соединение **В** ($C_5H_{10}O_3$). Гидролиз **Б** в кислой среде дает **Г** ($C_4H_9NO_2$). Установите строение всех упомянутых соединений.

б) Производное аминокислоты **A** ($C_5H_{11}NO_2$) растворимо в разбавленных кислотах и медленно растворяется в водных растворах щелочи. При нагревании **A** превращается в соединение **Б** ($C_8H_{14}N_2O_2$), а при взаимодействии с нитритом натрия в уксусной кислоте – в соединение **В** ($C_5H_{10}N_2O_3$). Гидролиз **Б** в кислой среде дает **Г** ($C_4H_9NO_2$). Установите строение всех упомянутых соединений.

в) Производное аминокислоты **A** ($C_5H_{11}NO_2$) растворимо в разбавленных кислотах и медленно растворяется в водных растворах щелочи. При нагревании **A** превращается в соединение **Б** ($C_6H_{10}N_2O_2$), а при взаимодействии с нитритом натрия в присутствии уксусной кислоты – в соединение **В** ($C_5H_8N_2O_2$). Гидролиз **Б** в кислой среде дает **Г** ($C_3H_7NO_2$). Установите строение всех упомянутых соединений.

15.2. а) Оптически активное соединение **A** состава $C_5H_{10}O_3$ легко образует с водным аммиаком продукт **Б**. При нагревании **A** образуется соединение **В** состава $C_5H_8O_2$, которое при окислении может образовывать смесь пропановой и щавелевой кислот. Изобразите структуры соединений **A**, **Б**, **В**, отметьте оптически активные центры в соединении **A**, а также в тех продуктах, где они есть.

б) Оптически активное соединение **A** состава $C_5H_{10}O_3$ легко образует с водным аммиаком продукт **Б**. При нагревании **A** образуется соединение **В** состава $C_{10}H_{16}O_4$, которое при восстановлении алюмогидридом лития образует единственный продукт: пентандиол-1,2. Изобразите структуры соединений **A**, **Б**, **В**, отметьте оптически активные центры в соединении **A**, а также в тех продуктах, где они есть.

в) Оптически активное соединение **A** состава $C_5H_{10}O_3$ легко образует с водным аммиаком продукт **Б**. При нагревании **A** образует-

ся соединение **В** состава $C_5H_8O_2$, а при действии брома в щелочной среде на **А** после подкисления образуются янтарная кислота и бромформ. Изобразите структуры соединений **А**, **Б**, **В**, отметьте оптически активные центры в соединении **А**, а также в тех продуктах, где они есть.

15.3. а) Соединение **А** состава $C_3H_6O_3$ вступает в реакцию с этанолом в кислой среде, пентахлоридом фосфора, хлористым ацетилом, метилиодидом в щелочной среде, а при нагревании образует вещество состава $C_6H_8O_4$. Определите строение соединения **А** и напишите уравнения приведенных выше превращений с указанием условий их протекания.

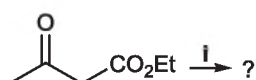
б) Соединение **А** состава $C_2H_5NO_2$ вступает в реакцию с этиловым спиртом в кислой среде, пентахлоридом фосфора, уксусным ангидридом, метилиодидом, а при нагревании образует вещество состава $C_4H_6N_2O_2$. Определите строение соединения **А** и напишите уравнения приведенных выше превращений с указанием условий их протекания.

15.4. Нарисуйте строение указанной природной кислоты (природные жирные кислоты обычно имеют *цис*-конфигурацию $C=C$ связей). Сколько стереоизомеров образуется при исчерпывающем эпоксидировании этой кислоты? Какие атомы водорода в молекуле этой кислоты наиболее подвержены атаке радикалов и почему?

а) *Арахидоновой кислоты* $C_{20}H_{32}O_2$, если известно, что при полном озонлизе 1 моля этой кислоты и последующей восстановительной обработке озонида (напишите условия) образуется смесь трёх соединений: 1 моль 5-оксопентанкарбоновой кислоты, 1 моль капронового альдегида (гексаналь) и 3 моля малонового альдегида.

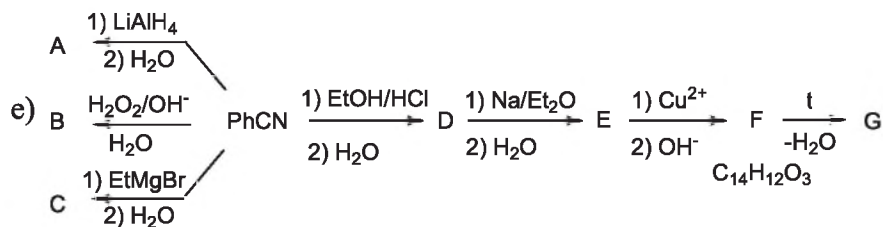
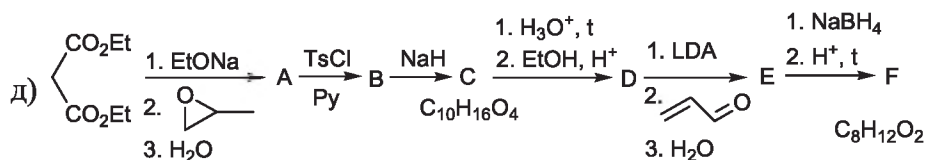
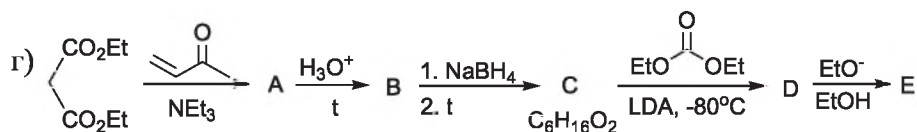
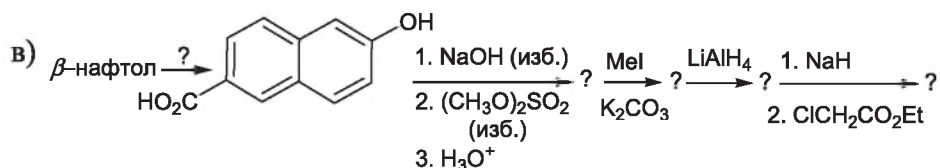
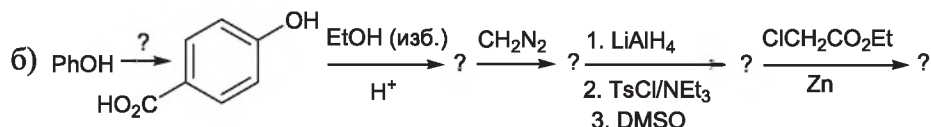
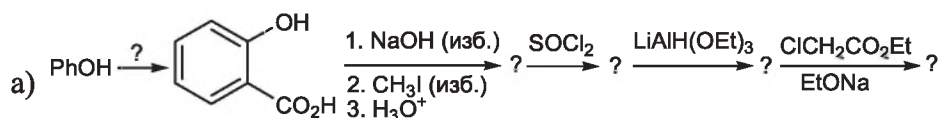
б) *Линоленовой кислоты* $C_{18}H_{30}O_2$, если известно, что при полном озонлизе 1 моля этой кислоты и последующей восстановительной обработке озонида (напишите условия) образуется смесь трёх соединений: 1 моль 9-оксононанкарбоновой кислоты, 1 моль пропионового альдегида и 2 моля малонового альдегида.

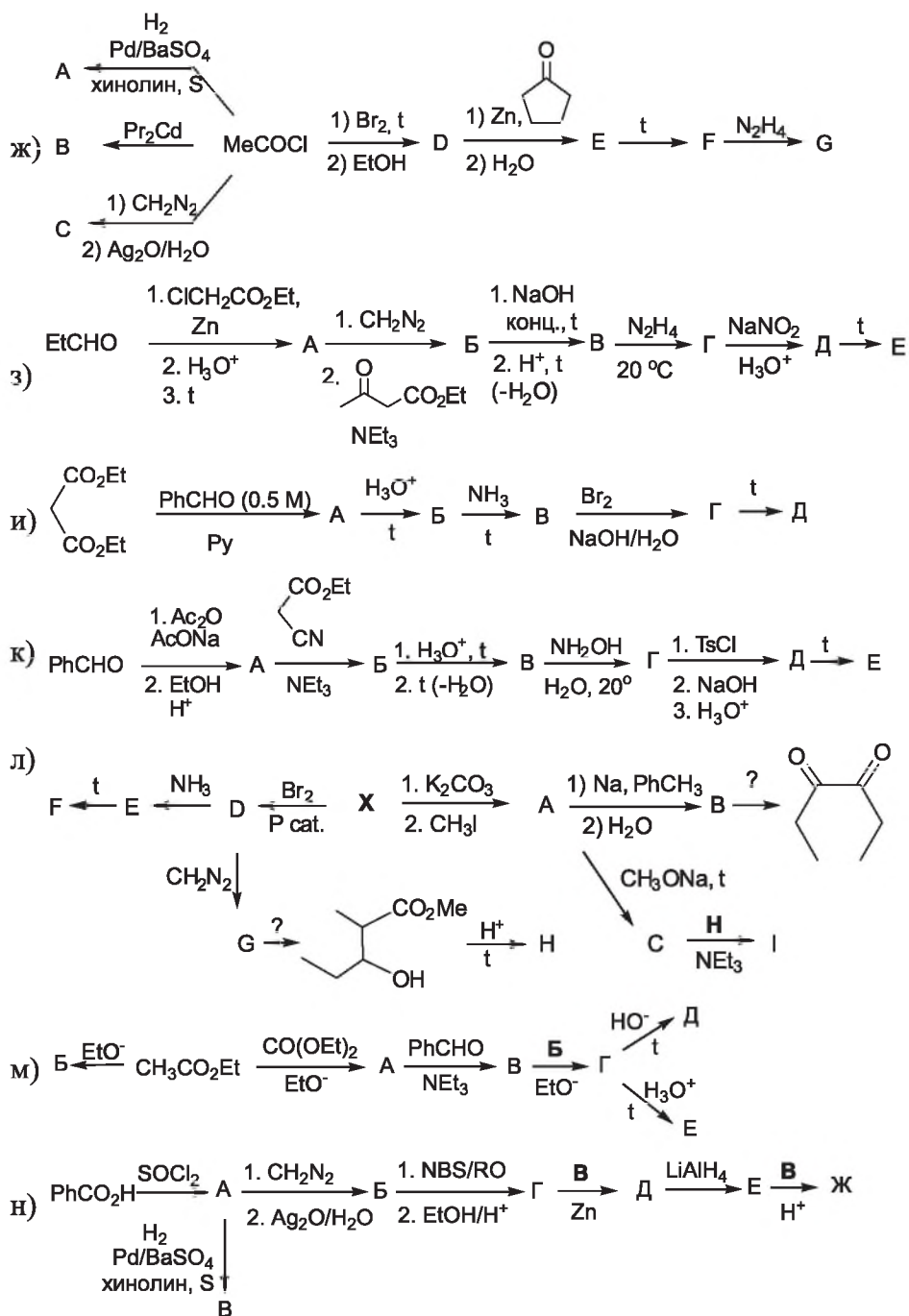
15.5. Изобразите продукты следующих превращений; если реакция не идет – укажите.

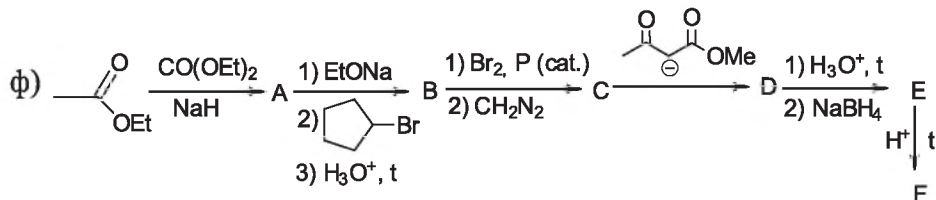
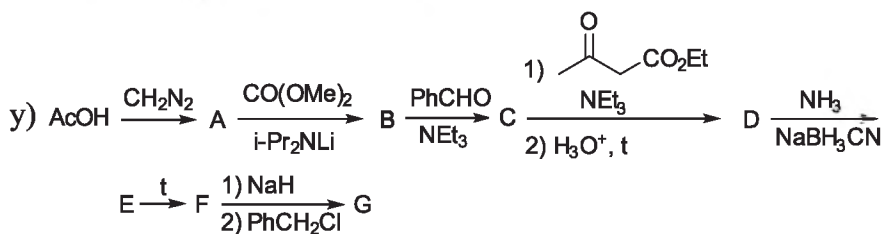
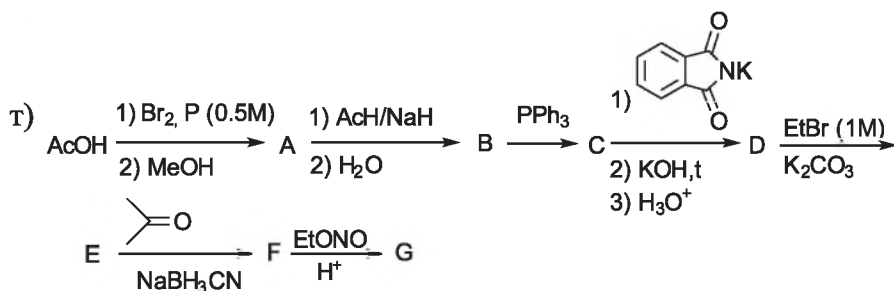
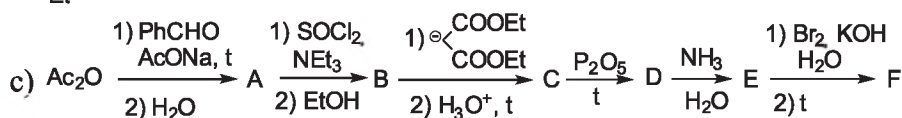
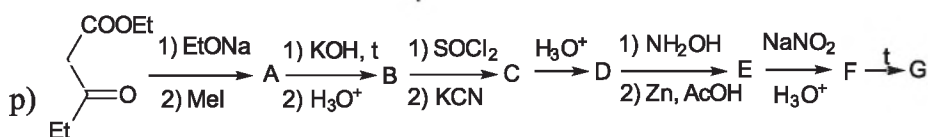
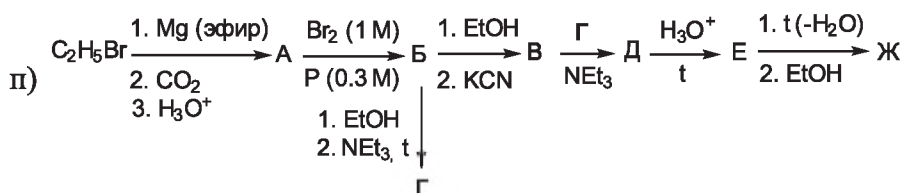
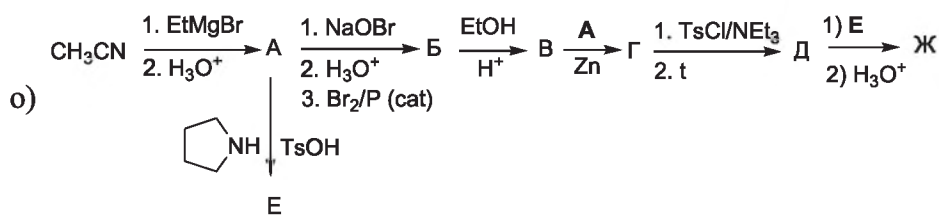


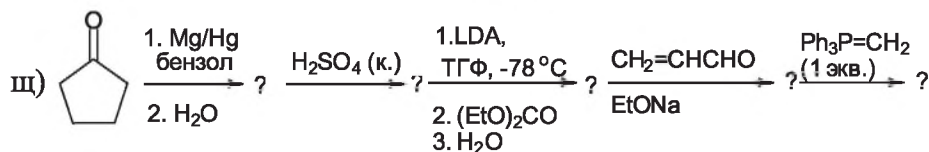
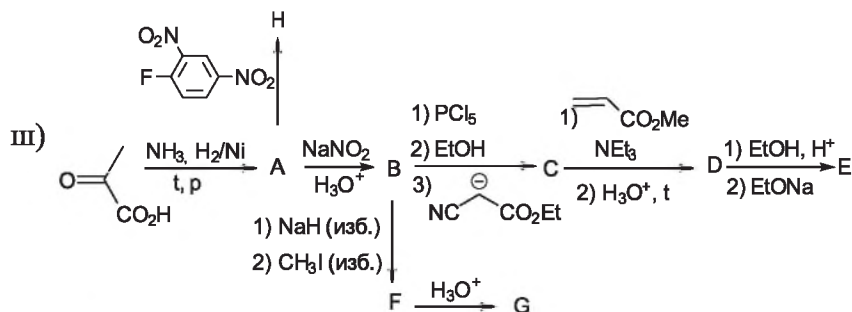
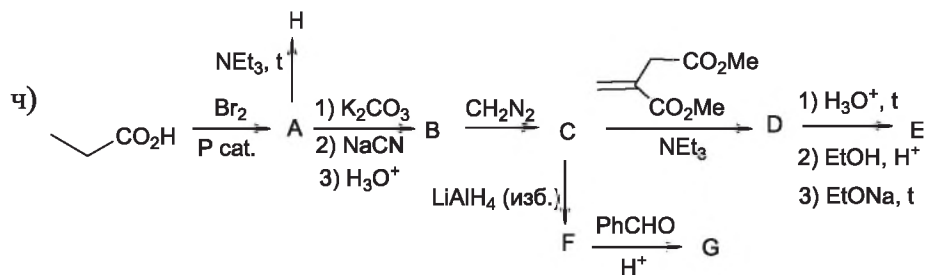
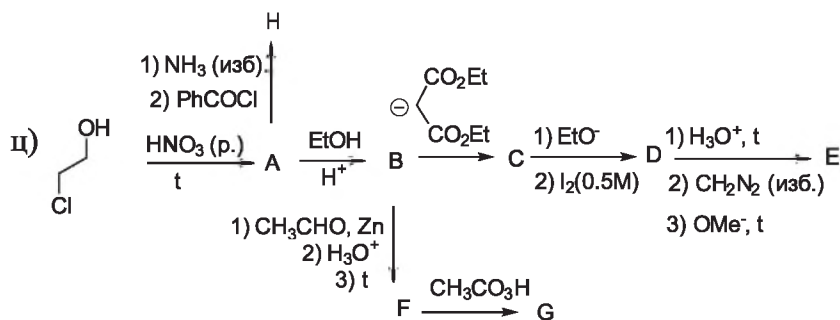
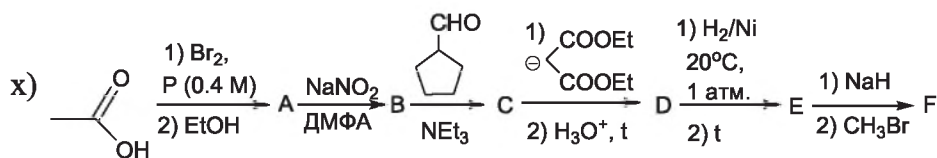
I = CH_3MgI (изб.); NH_2OH ; PhNHNH_2 ; PhNH_2 ; PhN_2^+ ; CH_2N_2 ; NaBH_4 ; LiAlH_4 ; HNO_3 ; CH_3ONO

15.6. Расшифруйте цепочку превращений.

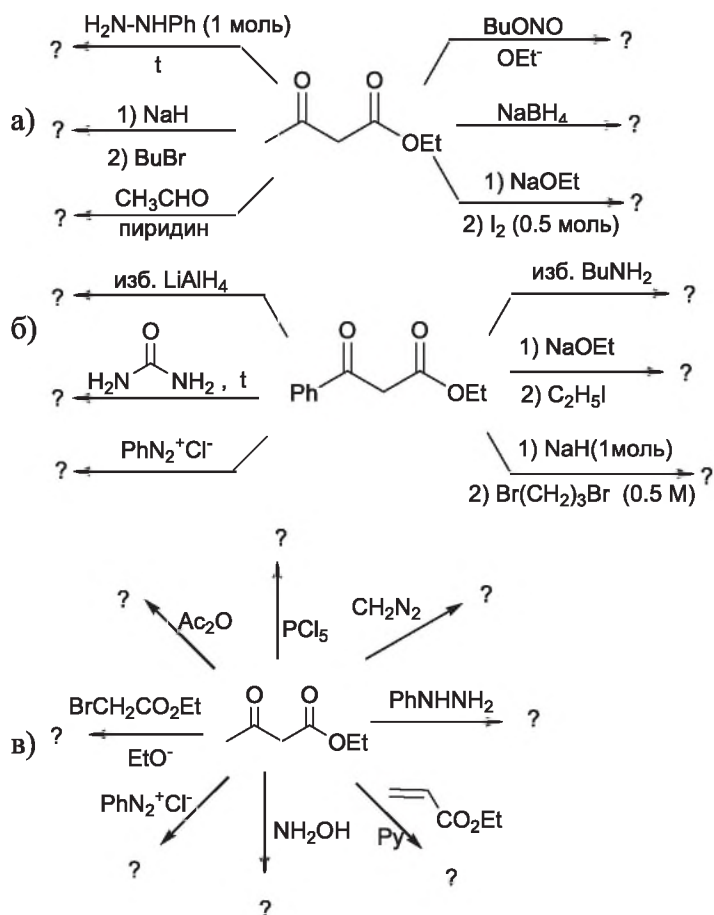




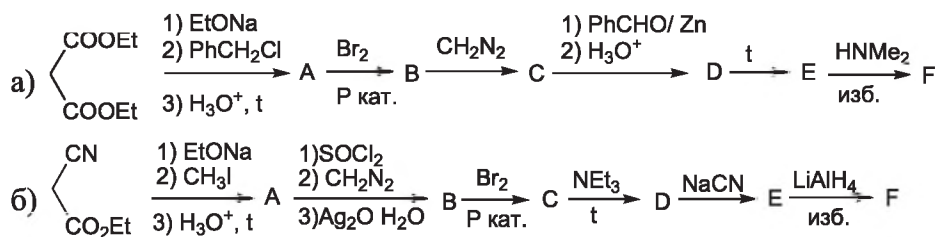


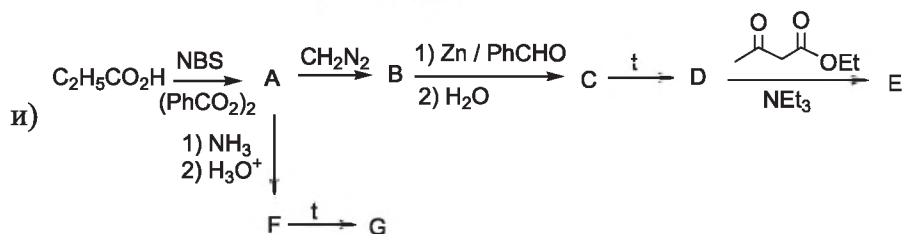
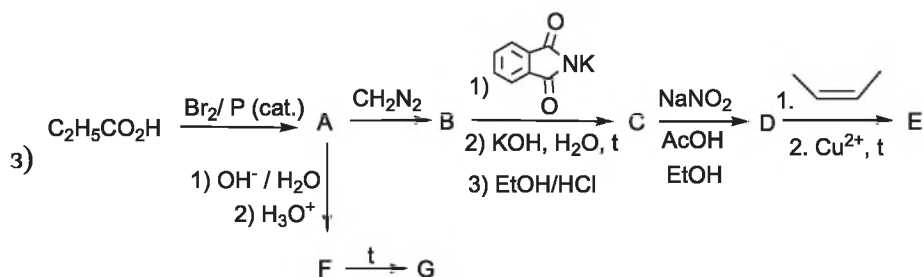
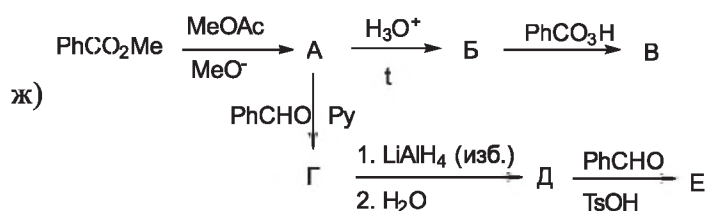
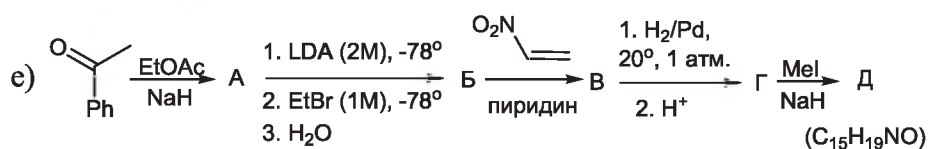
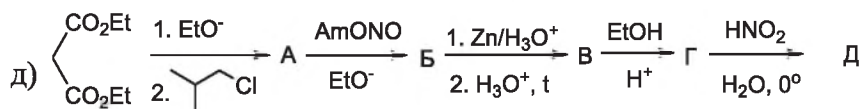
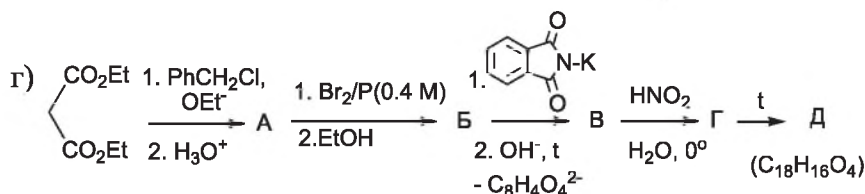
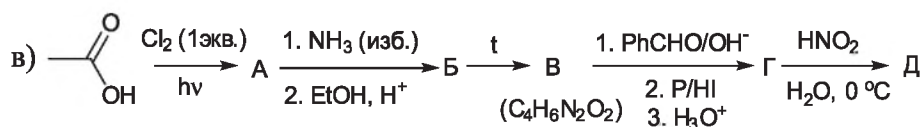


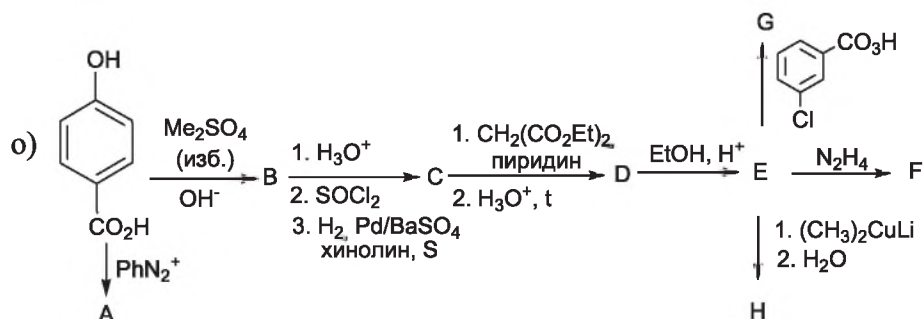
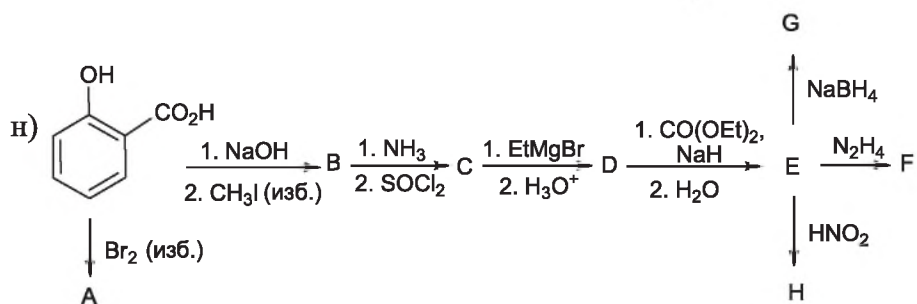
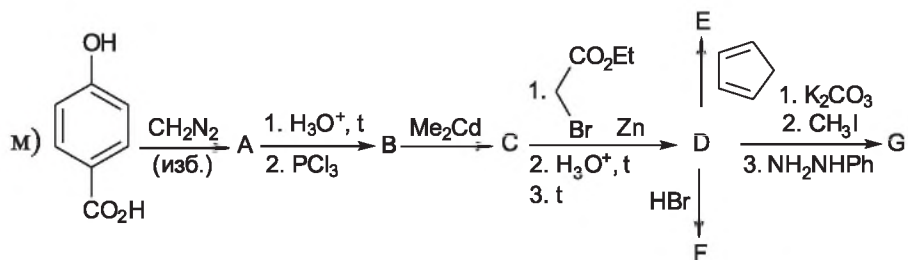
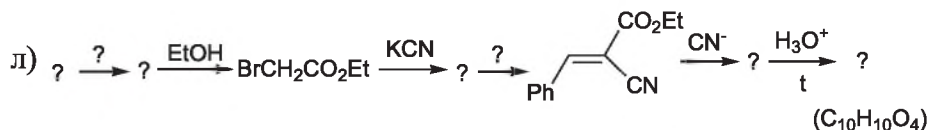
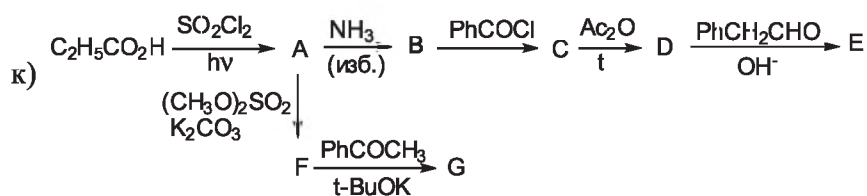
15.7. Укажите строение продуктов следующих превращений.

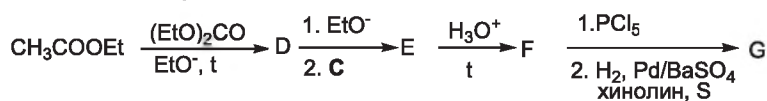
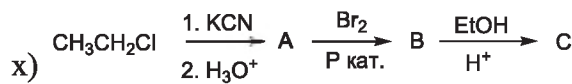
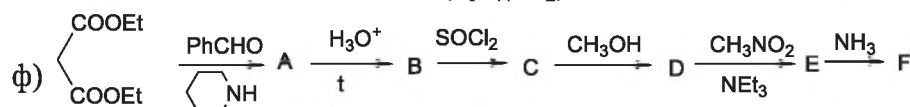
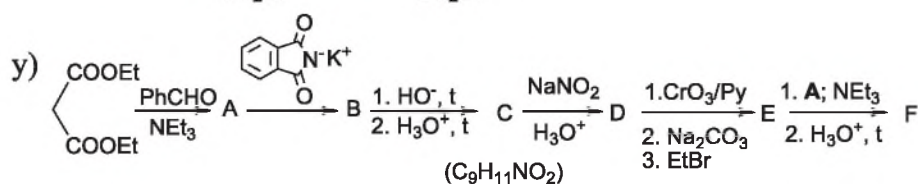
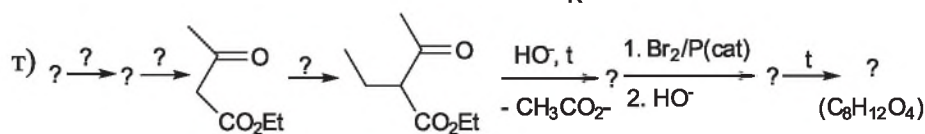
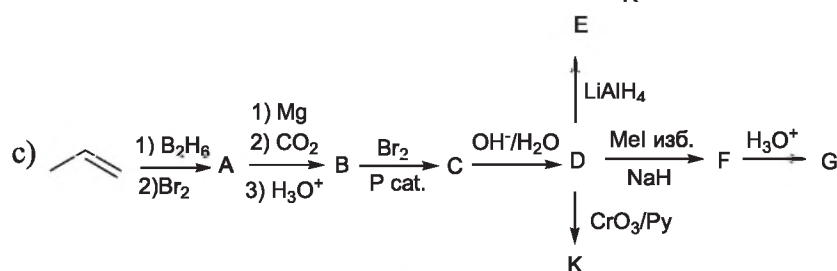
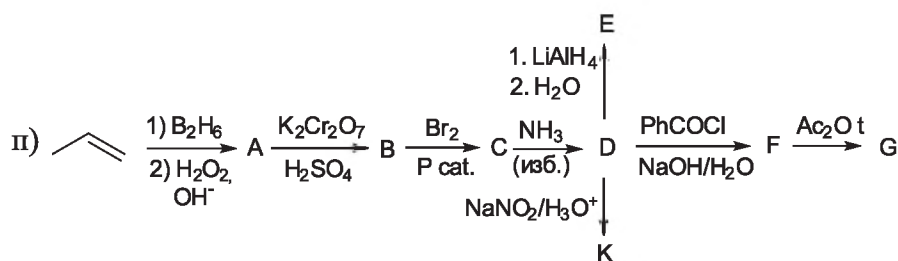


15.8. Заполните цепочку превращений.

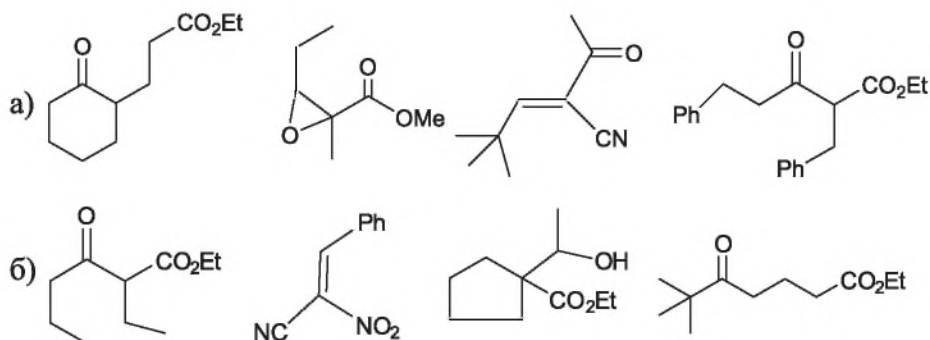




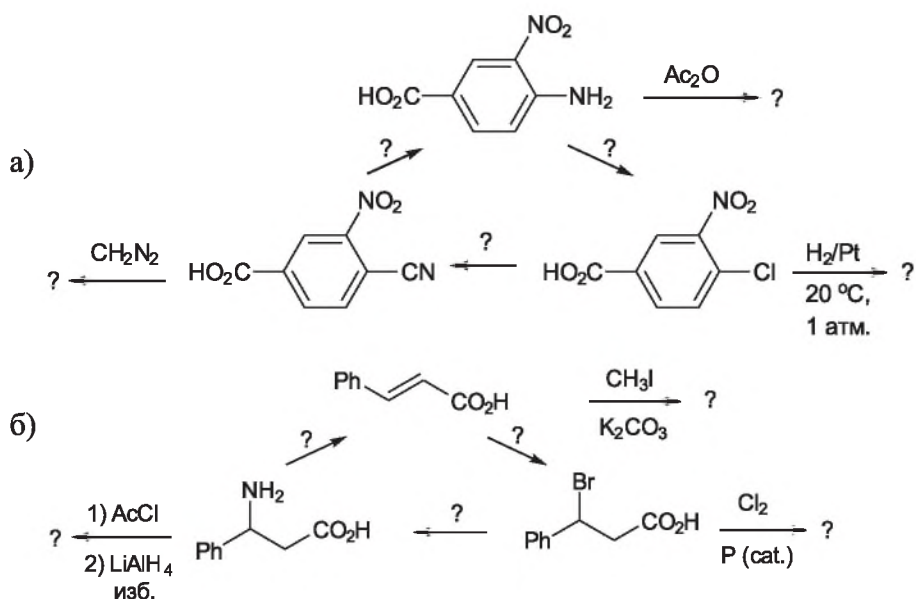


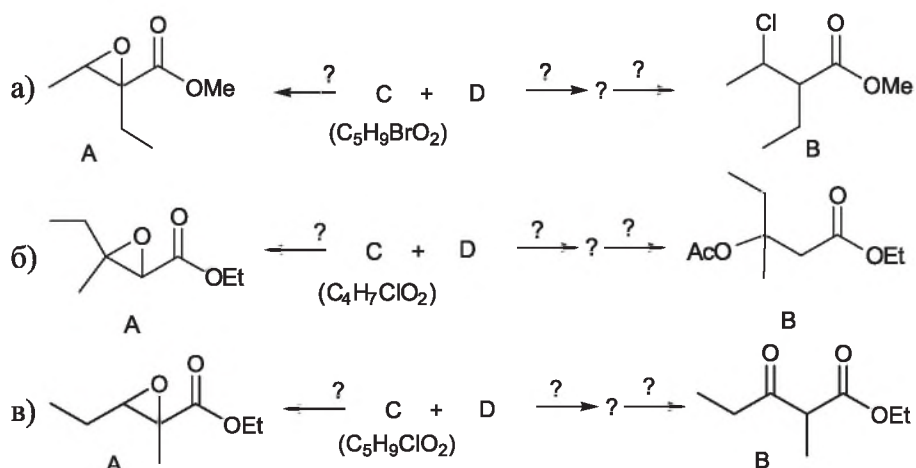


15.9. Из каких пар ближайших соединений-предшественников могут быть получены приведенные соединения? В реакции должна образовываться новая углерод-углеродная связь.

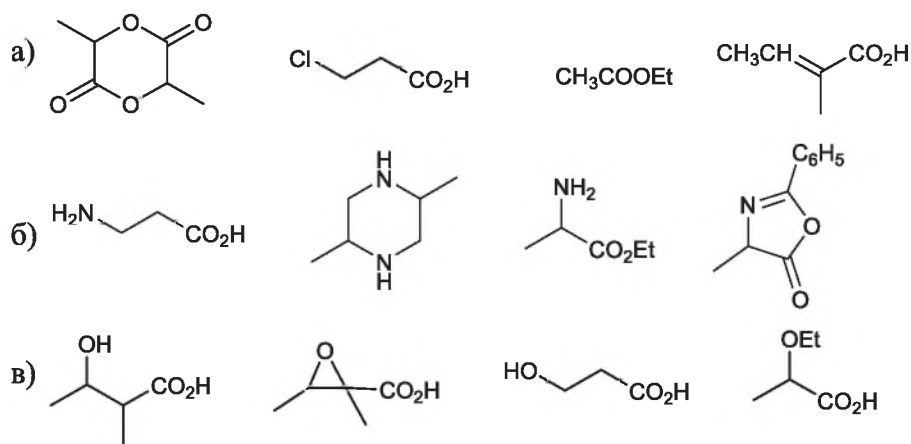


15.10. Предложите короткие (не более 3 стадий) пути взаимопреобразования приведенных соединений, а также определите строение продуктов их реакций в указанных условиях.

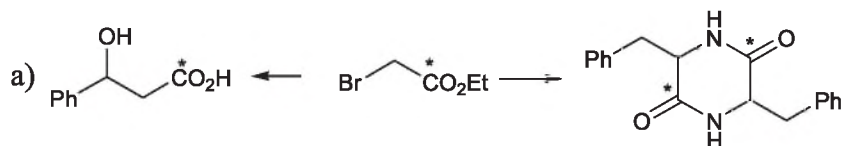


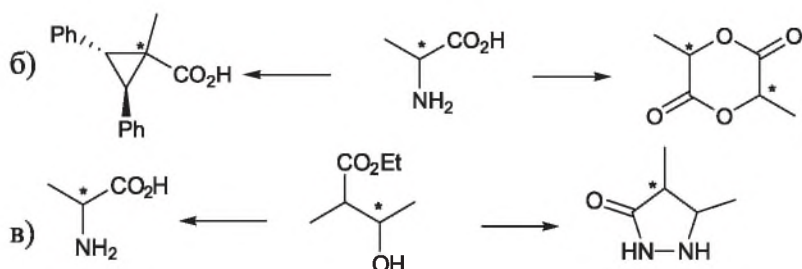


15.13. Предложите рациональный путь превращения пировиноградной (α -оксипропионовой) кислоты в следующие соединения, используя при необходимости дополнительные органические реагенты.

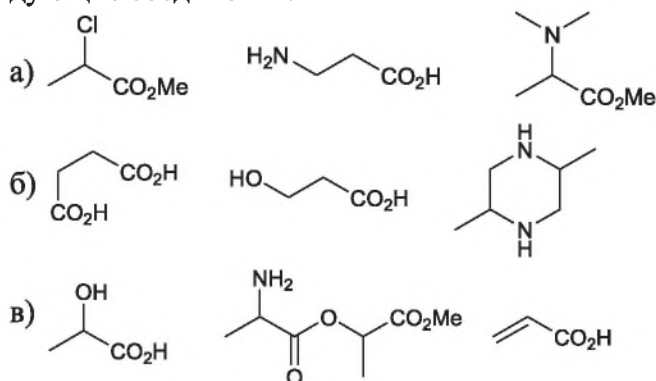


15.14. Предложите метод синтеза приведенных соединений из указанного меченого предшественника и любых необходимых реагентов.





15.15. Предложите простые пути превращения аланина в следующие соединения.



15.16. Предложите метод синтеза указанных соединений из простых органических соединений (бензол, этанол) и любых неорганических реагентов. Укажите строение продуктов реакции этих соединений с концентрированной щелочью и с водным раствором кислоты при нагревании:

- этиловый эфир 3-оксо-2-фенилмасляной кислоты;
- этиловый эфир 3-оксо-2,3-дифенилпропионовой кислоты;
- диэтиловый эфир 2,5-диацетил-2,5-диметиладипиновой кислоты.

15.17. Предложите метод синтеза указанного рацемического дипептида из простых органических (C1, C2) и необходимых неорганических реагентов: а) аланил-аланин; б) фенилаланил-аланин; в) аланил-фенилаланин.

15.18. Предложите метод синтеза указанного соединения с использованием в качестве органических реагентов только бензола и этанола (неорганические реагенты можно использовать любые):

- 6-амино-4-этилгексановая кислота;
- 5-аминогептановая кислота; в) 6-аминооктановая кислота.

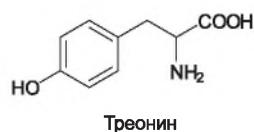
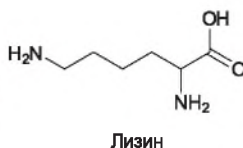
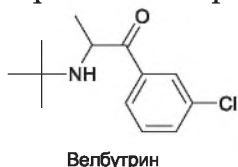
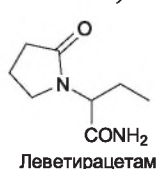
15.19. Предложите методы синтеза следующих изомерных карбоновых кислот, исходя из циклогексанона:

а) 1-аминоциклопентанкарбоновая кислота, 2-аминоциклопентанкарбоновая кислота, 3-аминоциклопентанкарбоновая кислота;

б) 1-гидроксициклопентанкарбоновая кислота, 2-гидроксициклопентанкарбоновая кислота, 3-гидроксициклопентанкарбоновая кислота;

в) 1-метилциклопентанкарбоновая кислота, 2-метилциклопентанкарбоновая кислота, 3-метилциклопентанкарбоновая кислота.

15.20. Составьте план синтеза приведенных соединений (в виде рацемата) из простых органических соединений (бензол, этанол, метанол) и неорганических реагентов.



а) *Леветирацетам* – популярное противосудорожное лекарственное средство.

б) *Велбутрин* – антидепрессант, помогающий также избавиться от привычки курения.

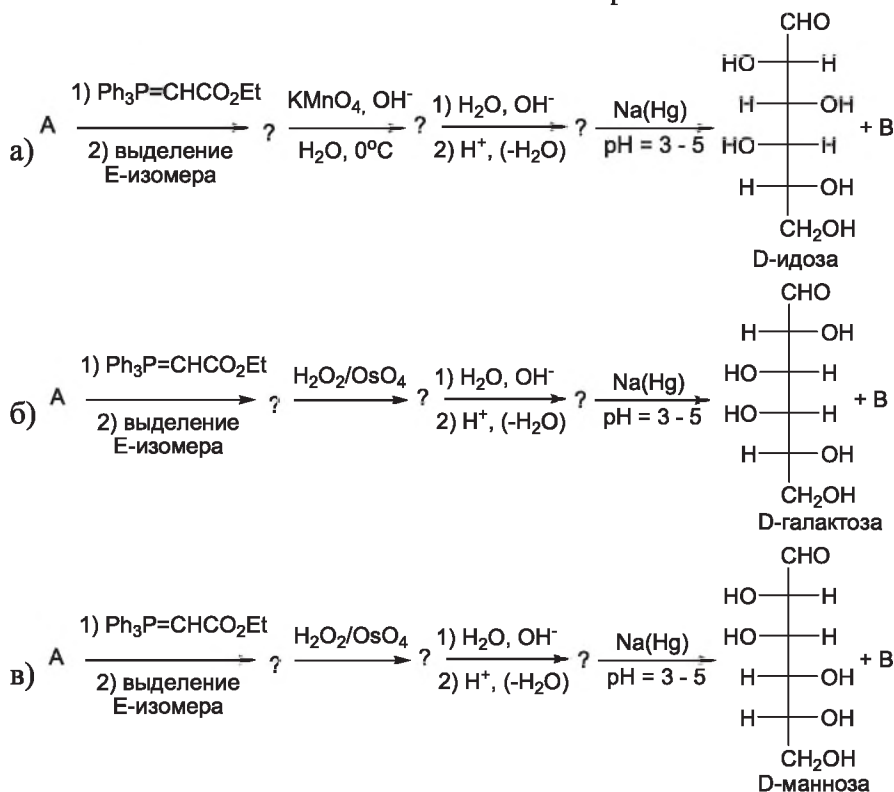
в) *Лизин* – одна из незаменимых аминокислот.

г) *Треонин* – природная аминокислота.

16. Углеводы

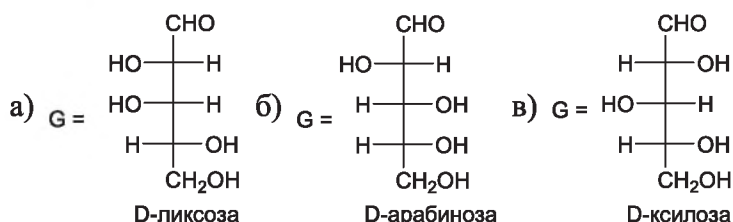
16.1. Укажите строение продуктов, образующихся при исчерпывающем метилировании амилозы и последующем полном кислотном гидролизе. Как изменится соотношение продуктов при переходе от амилозы к амилопектину, к целлюлозе? Являются ли эти продукты оптически активными соединениями; окисляются ли они аммиачным раствором нитрата серебра; реагируют ли они с гидроксилами? Укажите строение продуктов упомянутых реакций, если они происходят.

16.2. Установите строение исходной альдотетрозы **A** и изобразите ее в проекции Фишера; приведите строение продуктов в цепочке ее превращений и строение гексозы **B**, образующейся наряду с приведенной гексозой. Являются ли эти гексозы эпимерами?

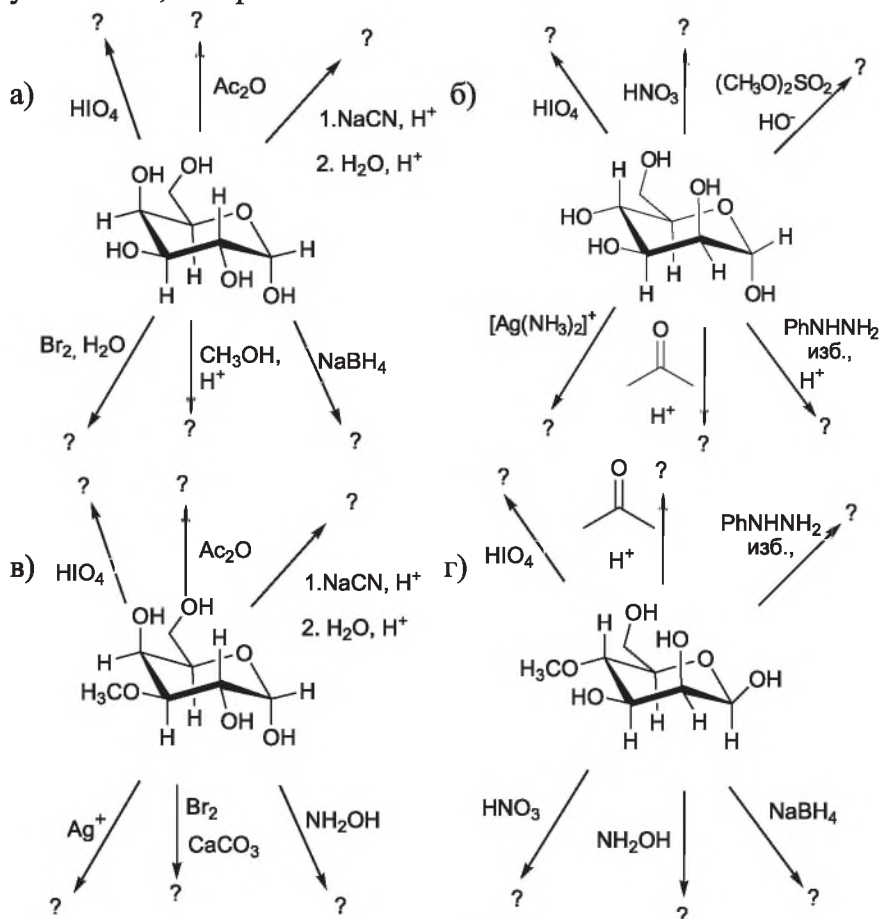


16.3. Дополните схему последовательных превращений указанной пентозы **G** в гексозы **A**, **B** и **C** необходимыми реагентами и

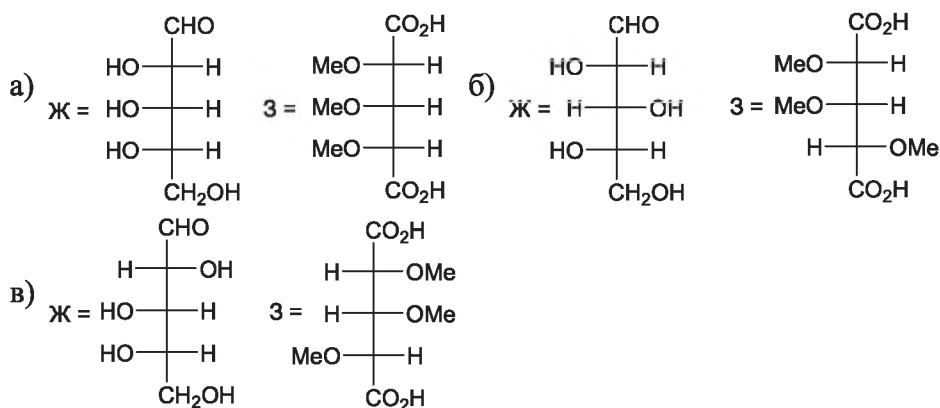
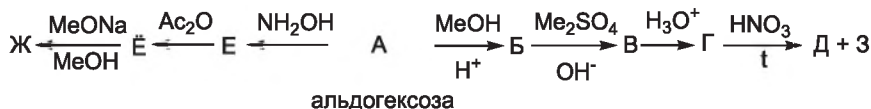
структурами промежуточных продуктов. Изобразите проекции Хеуорса фуранозных форм продукта С.



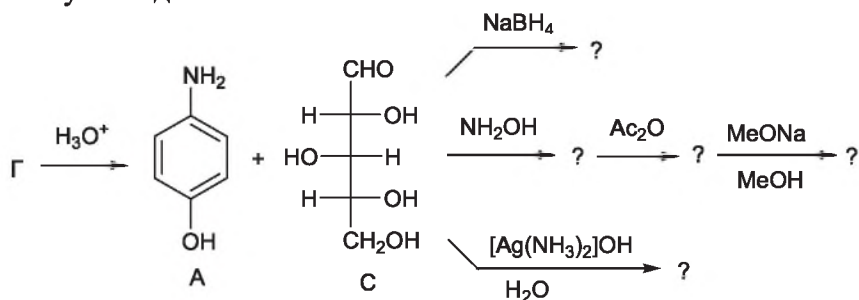
16.4. Установите строение продуктов реакций. Среди продуктов укажите те, которые являются оптически неактивными.



16.5. На основании приведенных данных и указанного строения продуктов **Ж** и **З** установите структуру циклического таутомера альдогексозы **А**, участвовавшей в превращениях; к какому ряду (**D** или **L**) она относится. Изобразите структуры продуктов **Б-Ё**. Проявляет ли соединение **Д** оптическую активность?

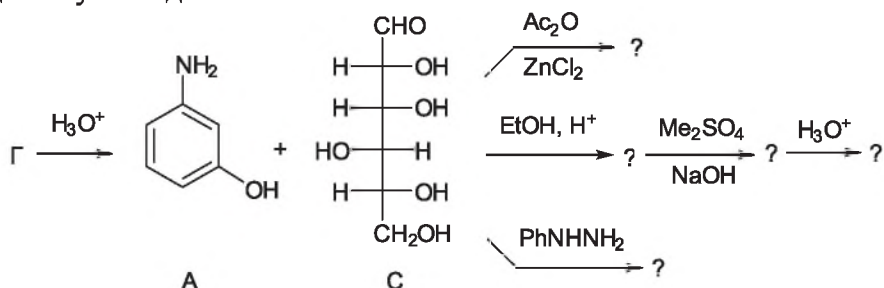


16.6. а) При гидролизе гликозида **Г** получены соединения **А** и **С**. Изобразите структуру Хеуорса соединения **Г**, если известно, что оно является **O**-гликозидом, и остаток сахара в нем находится в β -фуранозной форме. Укажите также строение продуктов превращений углевода **С**.

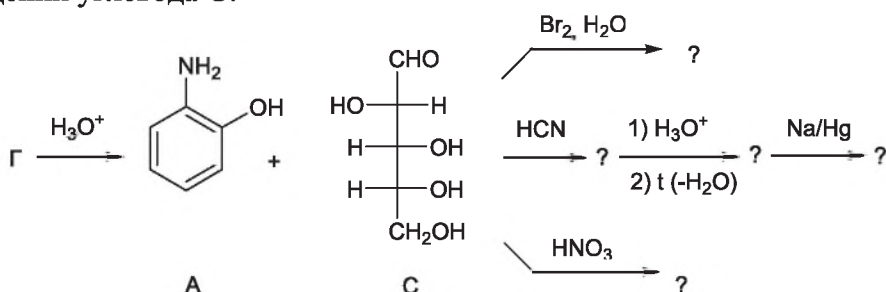


б) При гидролизе гликозида **Г** получены соединения **А** и **С**. Изобразите структуру Хеуорса соединения **Г**, если известно, что оно является **N**-гликозидом, и остаток сахара в нем находится в

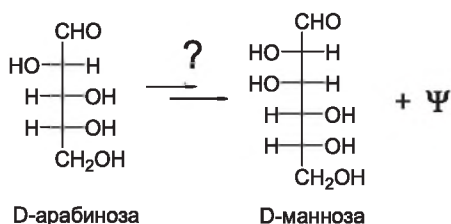
β -пиранозной форме. Укажите также строение продуктов превращений углевода С.



в) При гидролизе гликозида Г получены соединения А и С. Изобразите структуру Хеуорса соединения Г, если известно, что оно является N-гликозидом, и остаток сахара в нем находится в α -пиранозной форме. Укажите также строение продуктов превращений углевода С.

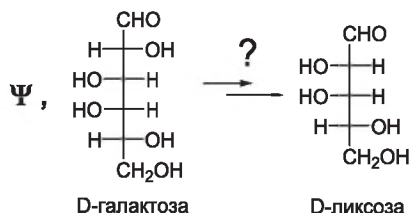


16.7. а) Предложите последовательность реакций (с указанием промежуточных продуктов), позволяющую осуществить превращение D-арабинозы в D-маннозу и гексозу Ψ . Изобразите строение Ψ . Нарисуйте структуру Хеуорса для O- α -D-маннопиранозил-(1,1)- β -D-арабофуранозиды. Является ли этот дисахарид восстанавливающим?

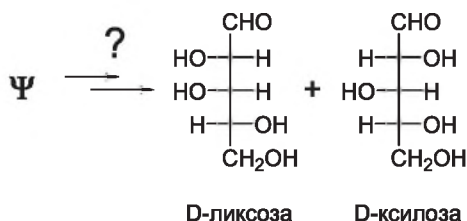


б) Предложите последовательность реакций (с указанием промежуточных продуктов), позволяющую осуществить превращение D-галактозы либо отличной от нее гексозы Ψ в D-ликсозу. Изобра-

зите строение Ψ . Нарисуйте структуру Хеуорса для O- α -D-ликтофуранозил-(1,1)- β -D-галактопиранозиды. Является ли этот дисахарид восстанавливающим?



в) Предложите последовательность реакций (с указанием промежуточных продуктов), позволяющую осуществить превращение D-тетрозы Ψ в D-ликтозу и D-ксилозу. Изобразите строение Ψ . Нарисуйте структуру Хеуорса для любого не восстанавливающего β -дисахарида, молекула которого состоит из звеньев D-ксилофуранозы и D-ликтопиранозы, назовите его.



16.8. Изобразите структуру указанного соединения. Является ли оно восстанавливающим сахаром, и возможна ли для него мутаротация? Ответ поясните. Напишите структуры продуктов его реакции с избытком диметилсульфата в щелочной среде и последующего кислотного гидролиза образующегося продукта. Напишите структуры продуктов реакции исходного соединения с избытком метилового спирта при катализе HCl.

- 4-D-глюкопиранозил- α -L-глюкопиранозид;
- 4-L-глюкопиранозил- β -D-глюкопиранозид;
- O- α -D-глюкопиранозил-(4,6)- β -D-фруктофураноза;
- O- α -D-глюкопиранозил-(1,6)- β -D-глюкопираноза;
- O- β -D-глюкопиранозил-(2,1)- β -D-рибофураноза;
- O- α -D-глюкопиранозил-(4,1)- β -D-рибофураноза;
- O- α -D-глюкопиранозил-(4,1)- β -D-глюкопиранозид;
- O- β -D-глюкопиранозил-(6,1)- β -D-глюкопиранозид;

16.9. Гликозид имеет строение О- β -D-глюкопиранозил- β -D-рибофуранозы, но неизвестно, какими атомами связаны остатки сахаров. Известно, что:

а) исчерпывающее метилирование этого гликозида диметилсульфатом в щелочной среде дает продукт, содержащий семь метоксигрупп;

б) гидролиз продукта метилирования в кислых условиях приводит к образованию 2,3,4,6-тетра-О-метил-D-глюкозы и 2,3,5-три-О-метил-D-рибозы.

Установите строение исходного гликозида. Является ли исходный гликозид восстанавливающим сахаром, возможна ли для него мутаротация? Ответ поясните.

16.10. Дисахарид имеет состав О- β -D-фруктофуранозил- α -D-глюкопиранозы, но неизвестно, какими атомами связаны остатки сахаров. Известно, что:

а) исчерпывающее метилирование этого сахара иодистым метилом в щелочной среде дает продукт, содержащий восемь метоксигрупп;

б) гидролиз продукта метилирования в кислых условиях приводит к образованию 2,3,4,6-тетра-О-метил-D-глюкозы и 1,4,6-три-О-метил-D-фруктозы.

Установите строение исходного гликозида. Является ли исходный гликозид восстанавливающим сахаром, возможна ли для него мутаротация, ответ поясните.

16.11. При ферментативном гидролизе природного гликозида из стручков ванили был выделен ванилин (4-гидрокси-3-метоксибензальдегид) и D-глюкоза. Для исходного гликозида ответьте на следующие вопросы:

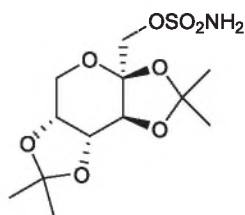
а) напишите структурную формулу, если известно, что упомянутый фермент селективно расщепляет только β -гликозидные связи;

б) укажите аномерный атом углерода, гликозидную связь, агликонную часть;

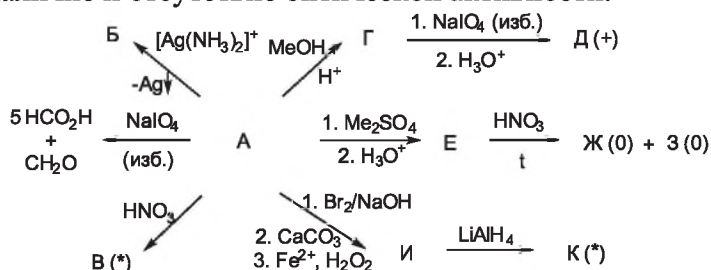
в) определите, является ли гликозид восстанавливающим;

г) укажите конфигурацию (*R* или *S*) аномерного атома в гликозиде.

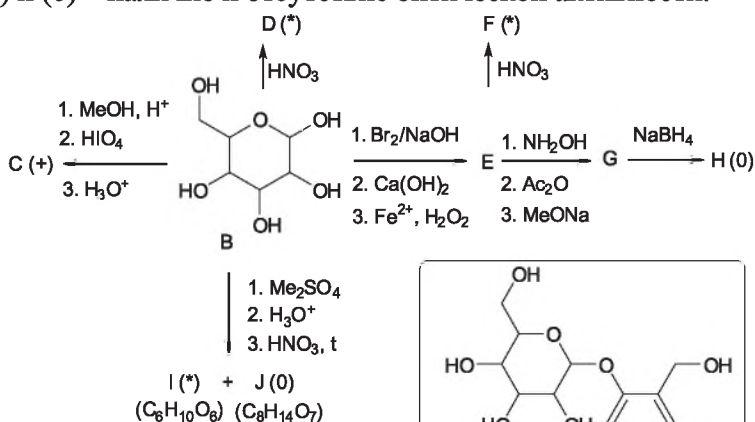
16.12. *Топирамат* – антиэпилептическое средство. Изобразите исходный в синтезе этого препарата углевод в виде проекции Хеуорса для фуранозной формы. Относится ли этот сахар к D- или L-ряду? Напишите продукты кислотного гидролиза этого препарата.



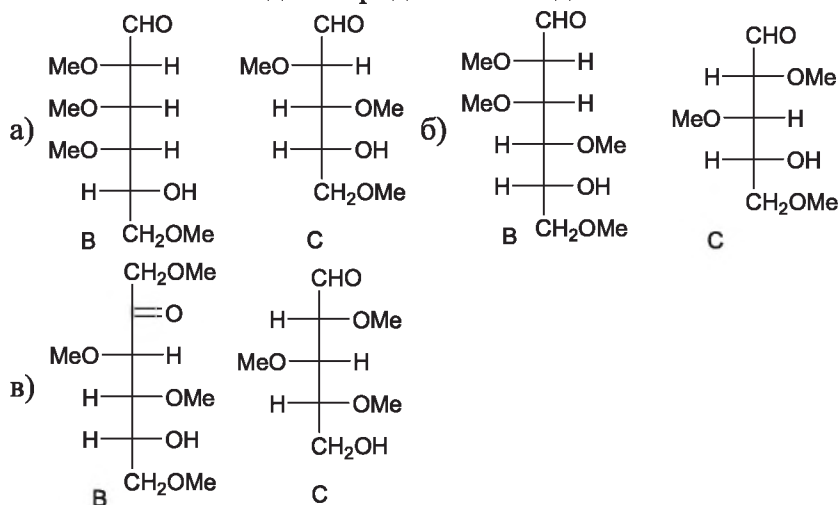
16.13. Определите строение моносахарида **A** с указанием конфигурации всех асимметрических центров. Замените буквы структурными формулами. *Пояснение:* (+) – знак оптического вращения, (*) и (0) – наличие и отсутствие оптической активности.



16.14. Салицин (соединение **A**) — гликозид, обладающий противовоспалительным действием, выделяют из коры ивы. Определите конфигурацию всех асимметрических центров в гликозиде **A**, если известно, что он не расщепляется α -амилазами, но подвергается гидролизу под действием β -амилаз, а альдогексоза **B**, образующаяся при гидролизе, вступает в ряд реакций, стереохимический результат которых представлен на схеме ниже. *Пояснение:* (+) – знак оптического вращения, (*) и (0) – наличие и отсутствие оптической активности.



16.15. При исчерпывающем метилировании дисахарида **A** диметилсульфатом и последующем мягком гидролизе были получены производные сахаров **B** и **C**. Приведите в виде структуры Хеуорса строение дисахарида **A**, если известно, что аномерные связи C–O в нем имеют β -конфигурацию. Является ли соединение **A** восстанавливающим сахаром? Возможна ли для дисахарида **A** мутаротация? Можно ли назвать дисахарид **A** гликозидом?



16.16. а) Изобразите структуру Хеуорса для дисахарида **D**, образованного альдопентозой **A** и ее эпимером **B** по атому C-3. Пентоза **A** в реакции с HNO_3 дает оптически неактивную гликаровую кислоту, укорочение углеродной цепи на один атом приводит к L-эритрозе. Про дисахарид **D** известно, что он не является восстанавливающим, пентоза **A** в нем находится в α -фуранозной форме, а эпимер **B** – в β -пиранозной.

б) Изобразите структуру Хеуорса для дисахарида **D**, образованного альдопентозой **A** и ее эпимером **B** по атому C-2. Пентоза **A** в реакции с NaBH_4 дает оптически неактивный глицит, укорочение углеродной цепи на один атом приводит к L-треозе. Про дисахарид **D** известно, что он не является восстанавливающим, пентоза **A** в нем находится в α -фуранозной форме, а эпимер **B** – в β -пиранозной.

в) Изобразите структуру Хеуорса для дисахарида **D**, образованного альдопентозой **A** и ее эпимером **B** по атому C-3. Пентоза **A** в реакции с HNO_3 дает оптически активную гликаровую кислоту, укороче-

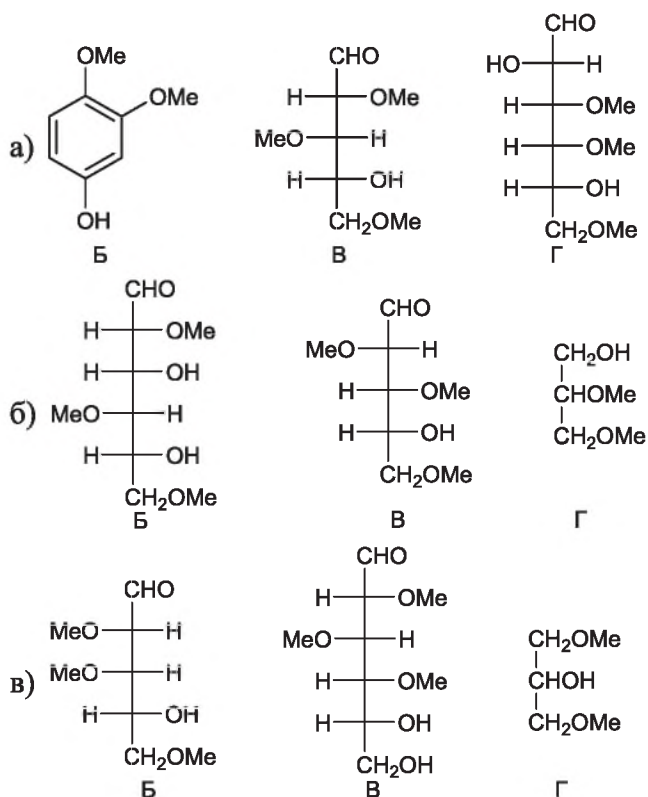
ние углеродной цепи на один атом приводит к L-эритрозе. Про дисахарид **D** известно, что он не является восстанавливающим, пентоза **A** в нем находится в α -пиранозной форме, а эпимер **B** – в β -фуранозной.

16.17. а) Укорочение цепи альдопентозы **A** и последующее окисление дает оптически активную гликаровую кислоту, удлинение цепи сахара **A** с последующим восстановлением приводит к смеси двух диастереомерных оптически активных глицитов. Установите строение **A**, если известно, что это сахар D-ряда. Изобразите проекцию Хеуорса α -аномера фуранозной формы **A**, сколько всего циклических форм возможно для сахара **A** в растворе. Приведите условия всех описанных химических превращений.

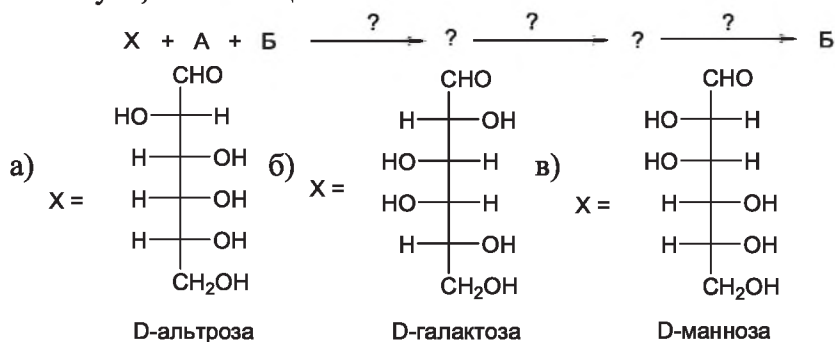
б) Укорочение цепи альдопентозы **A** и последующее окисление дает оптически активную гликаровую кислоту, удлинение цепи сахара **A** с последующим восстановлением приводит к смеси двух диастереомерных глицитов, один из которых обладает оптической активностью, а второй нет. Установите строение **A**, если известно, что это сахар D-ряда. Изобразите проекцию Хеуорса β -аномера фуранозной формы **A**, сколько всего циклических форм возможно для сахара **A** в растворе. Приведите условия всех описанных химических превращений.

в) Укорочение цепи альдопентозы **A** и последующее окисление дает оптически неактивную гликаровую кислоту, удлинение цепи сахара **A** с последующим восстановлением приводит к смеси двух диастереомерных оптически активных глицитов. Установите строение **A** если известно, что это сахар D-ряда. Изобразите проекцию Хеуорса α -аномера пиранозной формы **A**, сколько всего циклических форм возможно для сахара **A** в растворе. Приведите условия всех описанных химических превращений.

16.18. В результате реакции гликозида **A** с избытком диметилсульфата в щелочной среде и последующего гидролиза образующегося продукта разбавленной соляной кислотой в мягких условиях была получена смесь соединений **B**, **B** и **Г**. Предложите строение исходного гликозида **A**, если, по данным ЯМР, он не содержал CH_3 -групп. Связи, пространственную конфигурацию которых нельзя установить, исходя из имеющихся данных, обозначьте волнистой линией. Способен ли гликозид **A** к мутаротации? Дает ли гликозид **A** реакцию «серебряного зеркала»? Реагирует ли гликозид **A** с фенолгидразином?

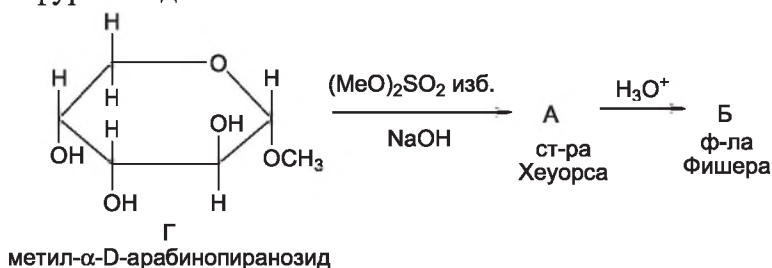


16.19. Смесь указанной D-альдогексозы **X**, ее эпимера **A** и кетогексозы **Б** при взаимодействии с избытком фенилгидразина дают один продукт. Каково строение **A** и **Б**? Изобразите проекции Хеуорса **A** в пиранозной, а **Б** – в фуранозной формах. Предложите способ превращения смеси соединений **X**, **A** и **Б** в индивидуальную кетогексозу **Б**, отвечающий схеме:

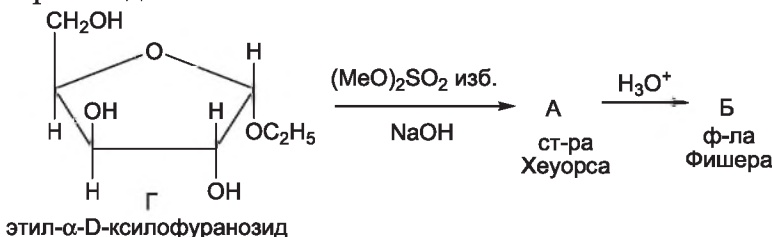


16.20. Является ли соединение Г восстанавливающим сахаром (почему)? Приведите строение продуктов А (в виде структуры Хеуорса) и Б (в виде проекции Фишера), образующихся из Г в указанных условиях. Изобразите структуру Хеуорса для эпимера, являющегося аномером соединения Г.

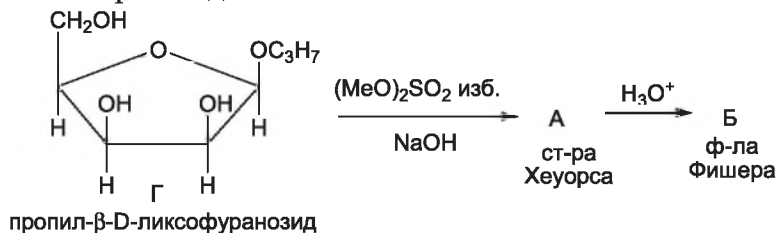
а) Как выглядит структура Хеуорса для метил-β-D-арабинофуранозид?



б) Как выглядит структура Хеуорса для этил-β-D-ксилопиранозид?

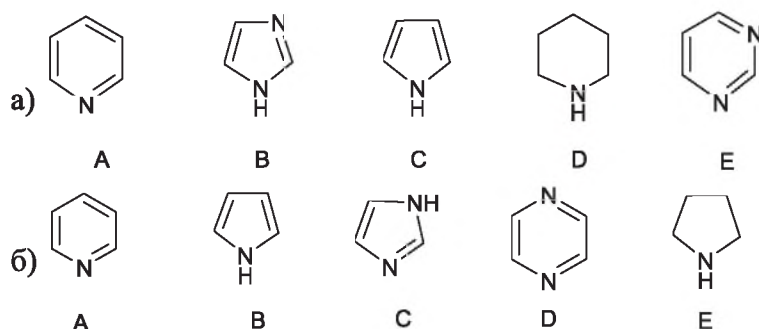


в) Как выглядит структура Хеуорса для этил-α-D-лихсопиранозид?

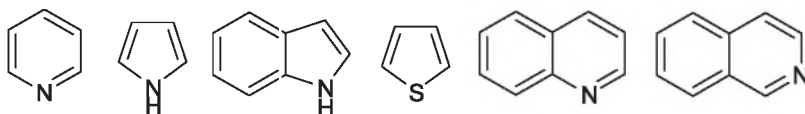


17. Гетероциклические соединения

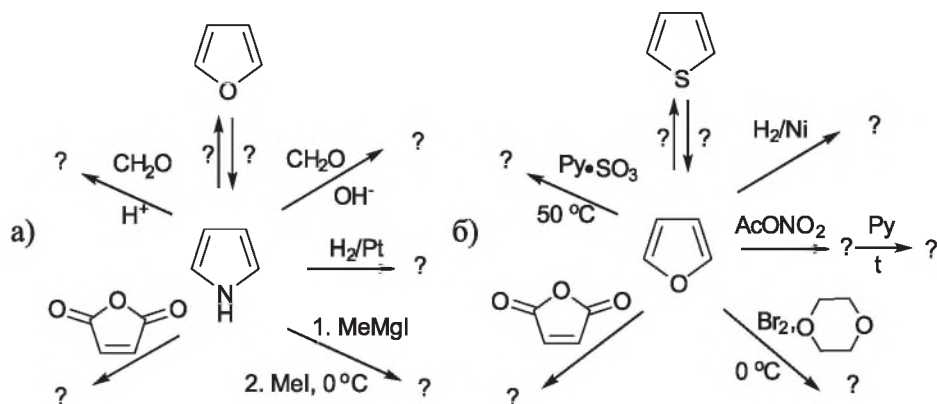
17.1. Расположите следующие гетероциклические соединения в порядке уменьшения их основности, свой выбор кратко аргументируйте. Напишите продукты нитрования соединений **A**, **B**, **C** с указанием условий реакций.

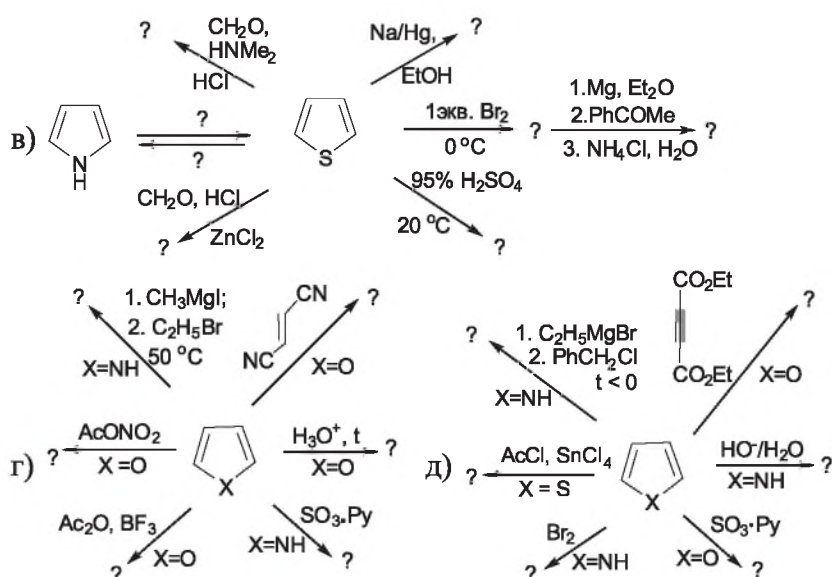


17.2. Сравните реакционную способность следующих соединений в реакции нитрования. Укажите преимущественное положение электрофильной атаки. Для ответа на вопрос используйте анализ резонансных структур σ -комплексов. Ответьте на те же вопросы для реакции протонирования.

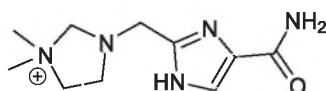


17.3. Укажите недостающие реагенты и продукты.



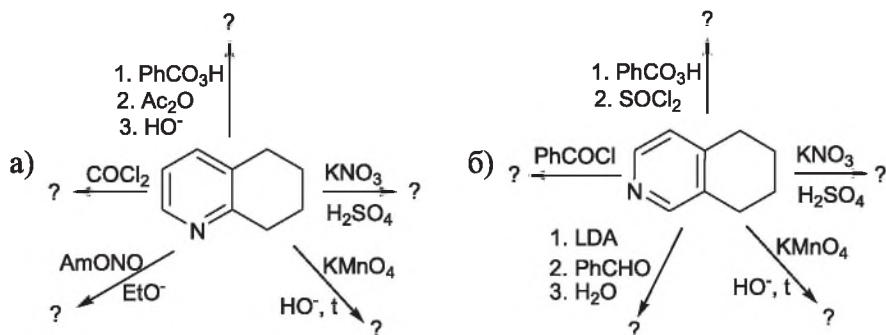


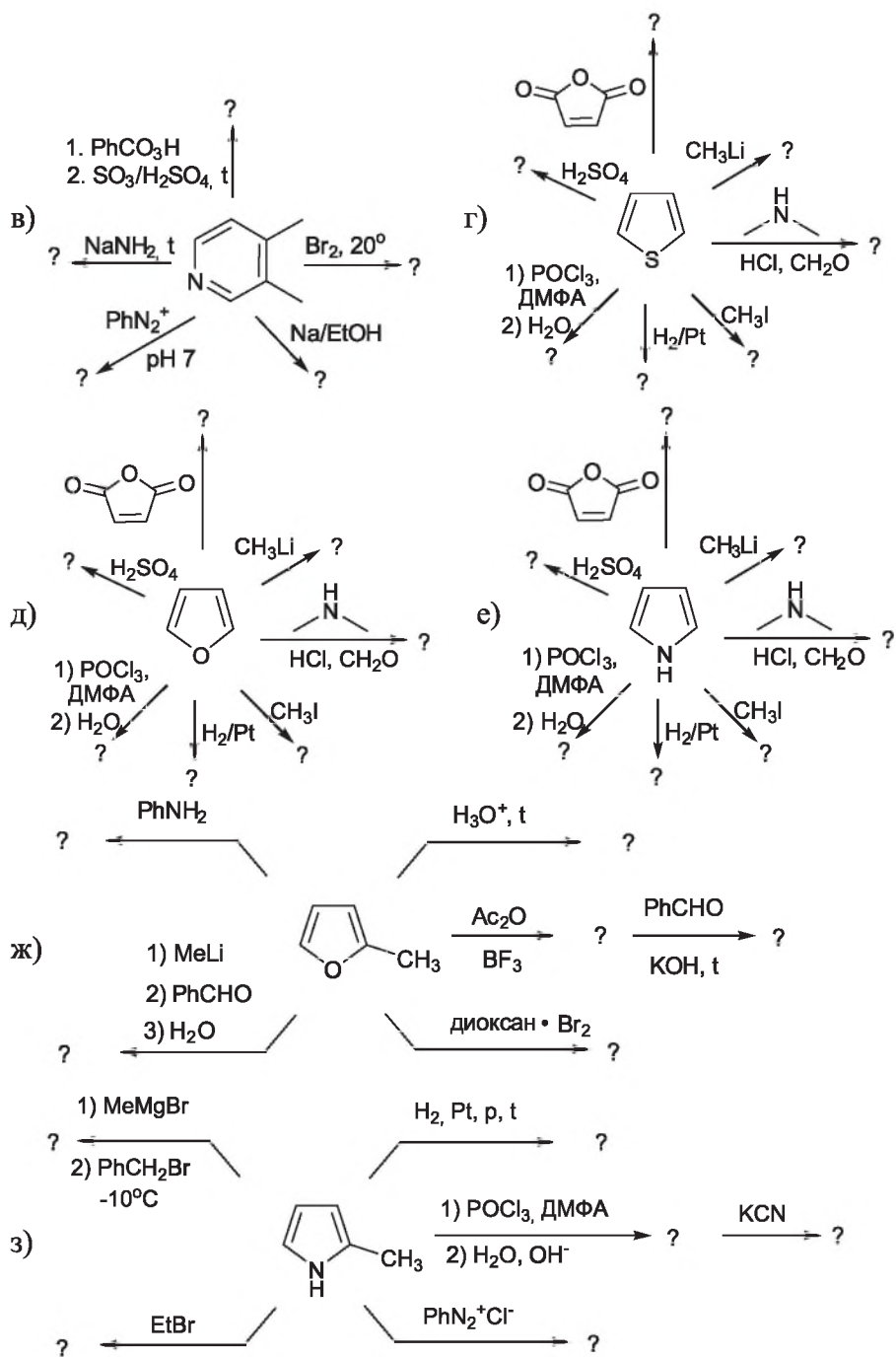
17.4. Для приведенного соединения предскажите относительную основность атомов азота, пронумеровав их в порядке возрастания основности. Ответ поясните.

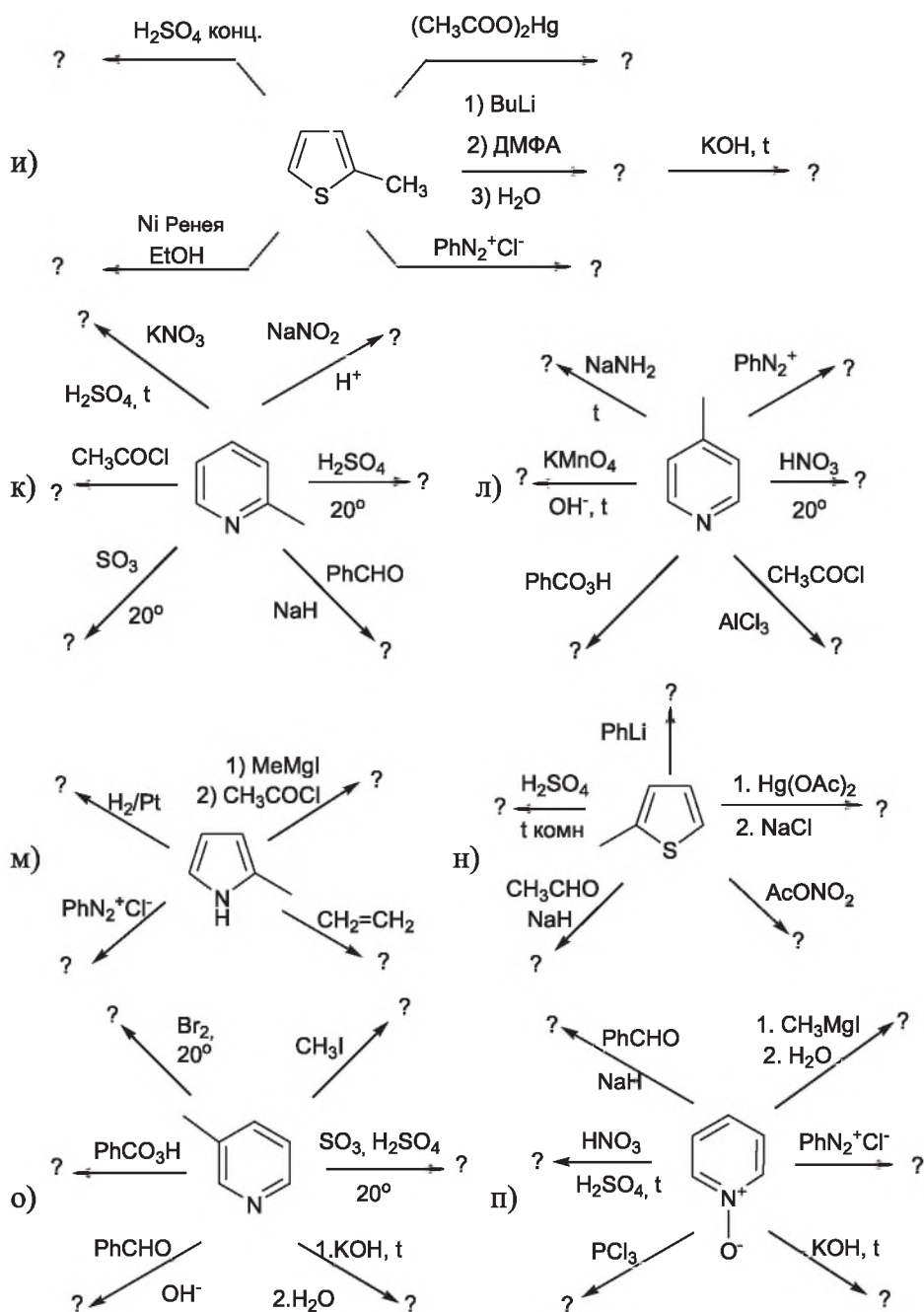


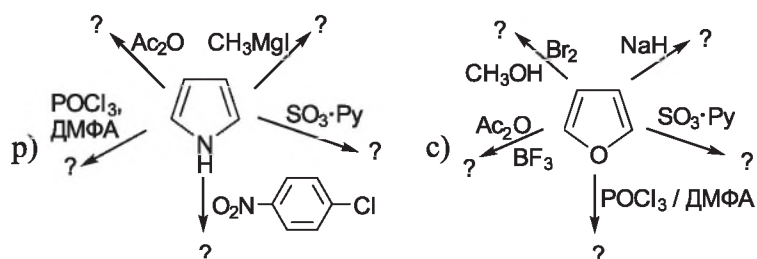
17.5. С привлечением необходимых резонансных структур объясните, почему введение N-оксидного кислорода в молекулу пиридина приводит к активации α и γ -положений в реакциях как электрофильного, так и нуклеофильного замещения.

17.6. Приведите строение образующихся продуктов в случаях, когда реакция происходит. Если реакция не идет, укажите это.

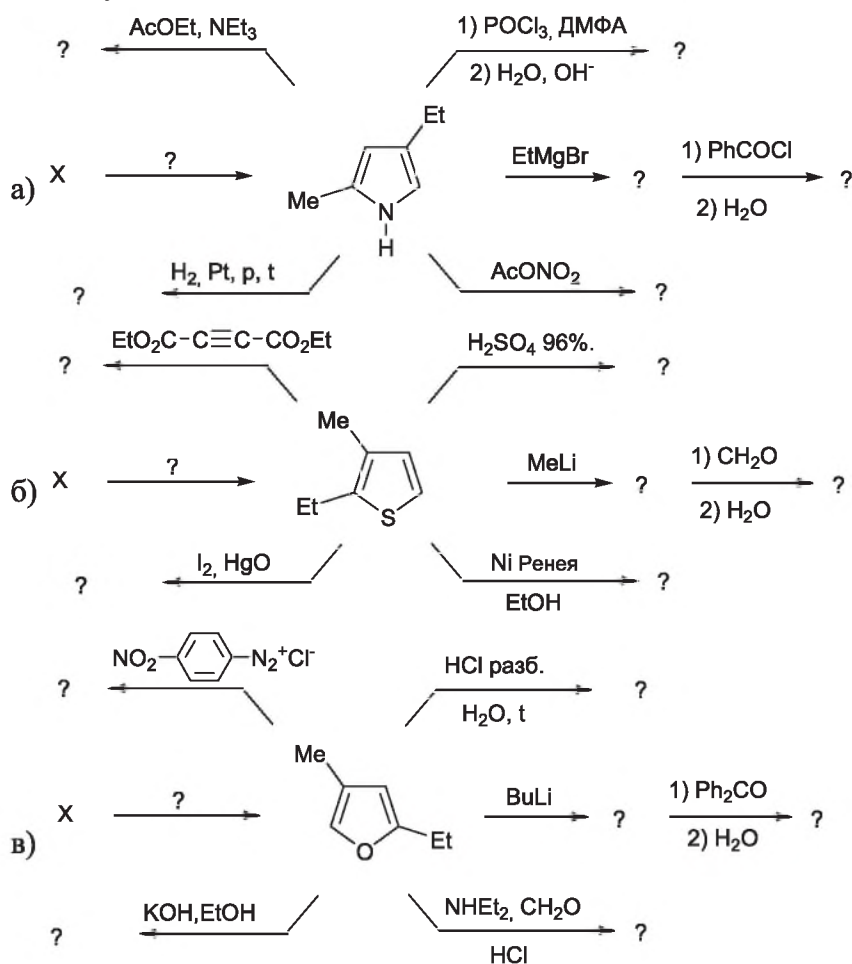




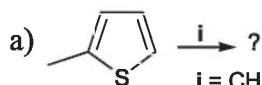




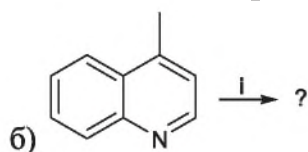
17.7. Предложите способ получения приведенного гетероциклического соединения из любого ациклического предшественника X. Приведите продукты указанных превращений; если реакция не идет – укажите это.



17.8. Укажите строение продуктов реакций, если они происходят, если нет – укажите.

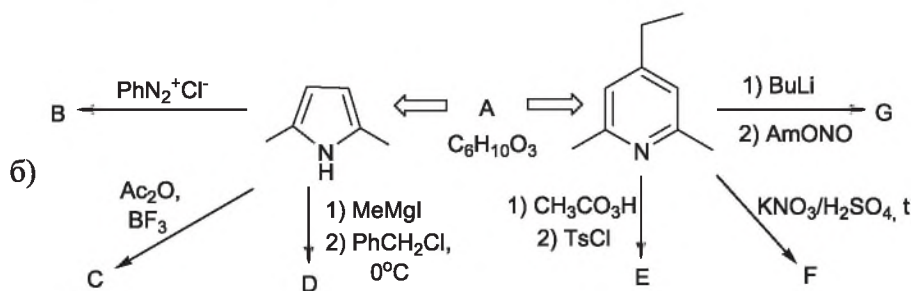
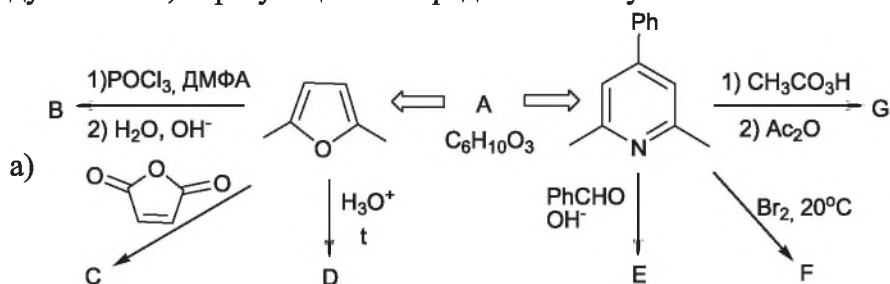


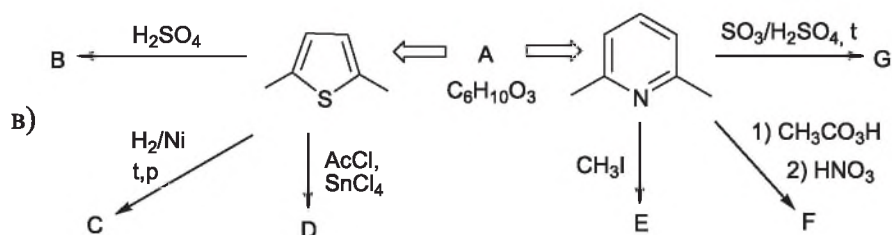
$i = \text{CH}_3\text{MgI}; \text{NH}_2\text{OH}; \text{PhN}_2^+; \text{LiAlH}_4; \text{H}_2\text{SO}_4; \text{POCl}_3/\text{DMF};$
 1. BuLi , 2. CO_2 ; $\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2$; H_2/Pt , t, p; CO_2/OH^- , t, p;
 Br_2/CCl_4 ; Ac_2O (2M)/ SnCl_4 ; $\text{EtO}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{Et}$



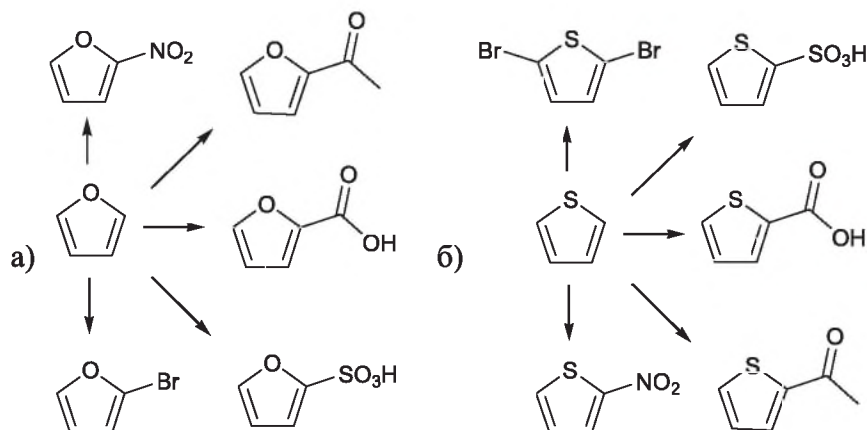
$i = \text{CH}_3\text{MgI};$ 1. CH_3I , 2. PhCHO/OH^- (или NaBH_4); PhN_2^+ ; H_2SO_4 разб.;
 1. PhCO_3H 2. Ac_2O ; POCl_3/DMF ; H_2/Pt , t, p; Br_2 20°; $\text{Ac}_2\text{O}/\text{AlCl}_3$;
 $\text{MnO}_4^-/\text{OH}^-$, t; $\text{MnO}_4^-/\text{H}^+$, t; 1. H_2SO_4 , t 2. KOH ,

17.9. Приведенные гетероциклические соединения могут быть синтезированы из общего предшественника А. Установите строение А и предложите рациональные методы синтеза с использованием необходимых дополнительных реагентов. Установите природу продуктов В-Г, образующихся в предложенных условиях.

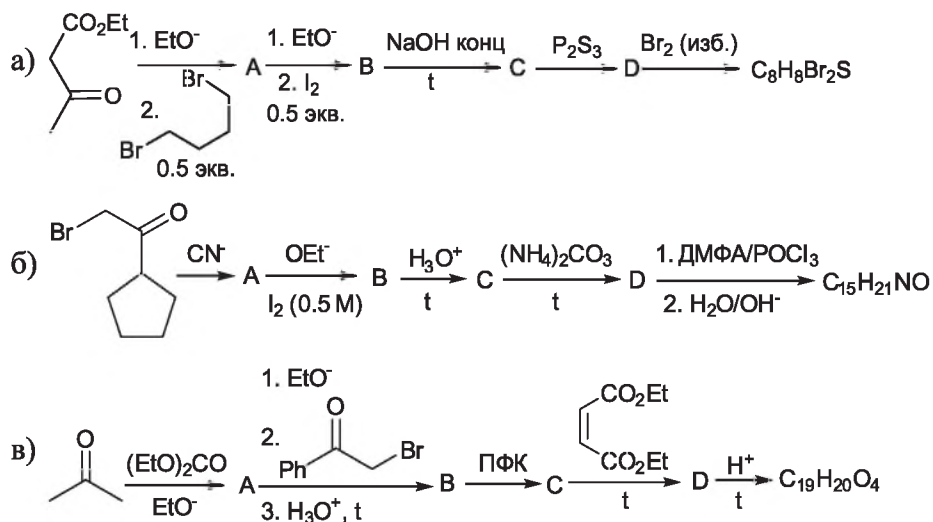


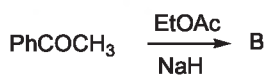
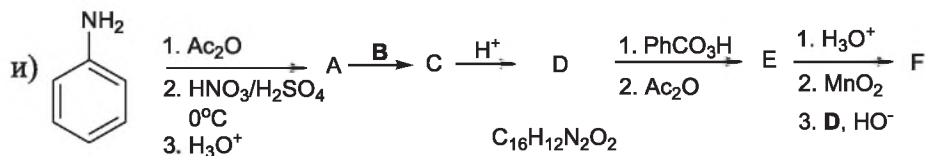
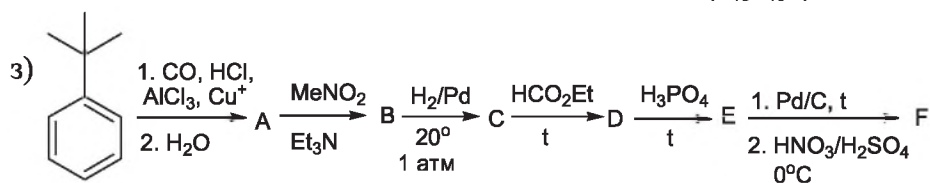
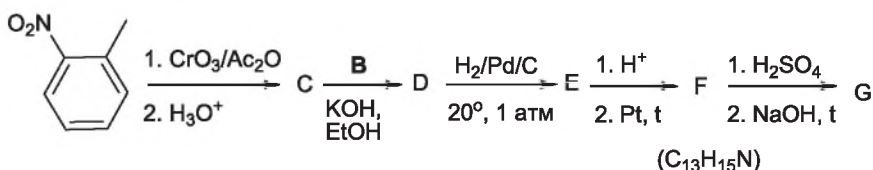
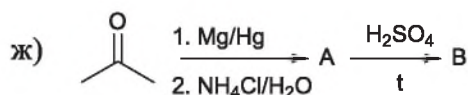
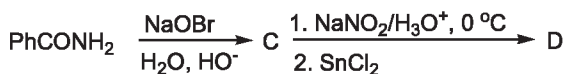
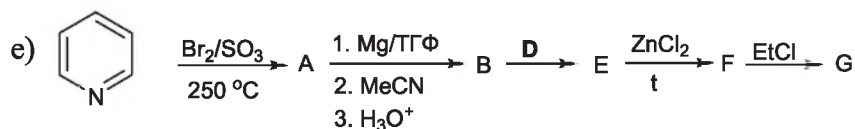
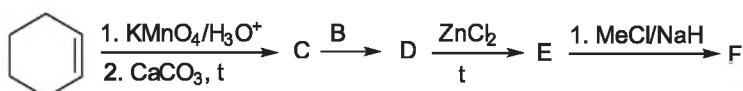
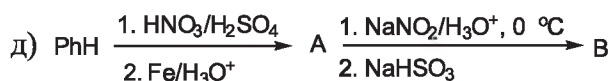
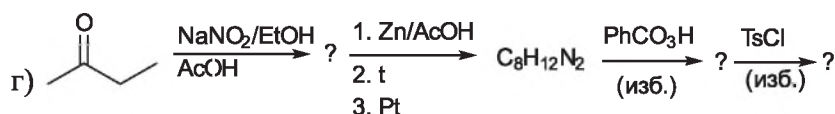


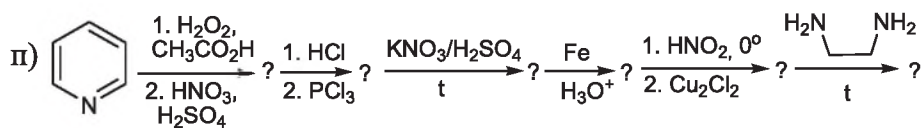
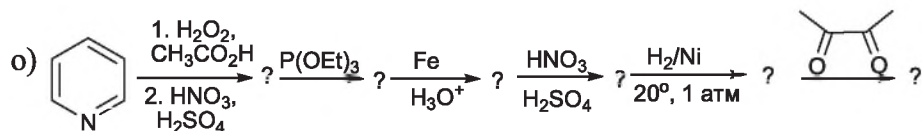
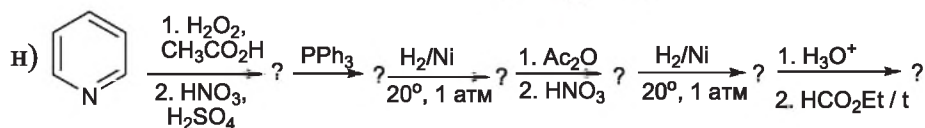
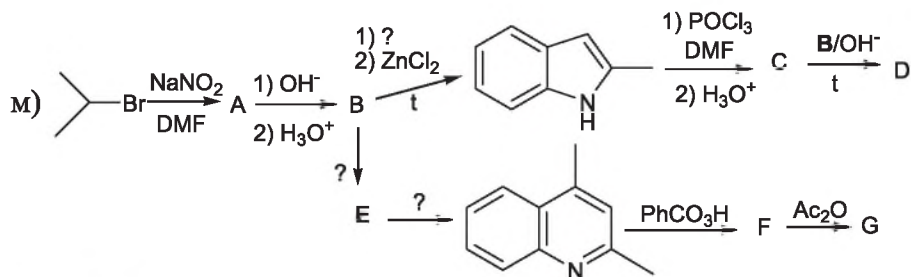
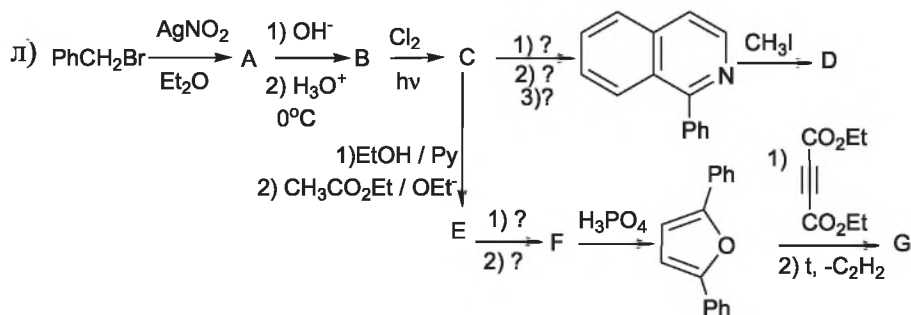
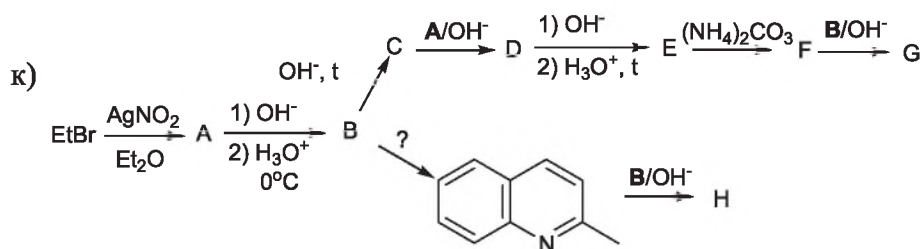
17.10. Укажите условия, в которых можно осуществить указанные превращения.

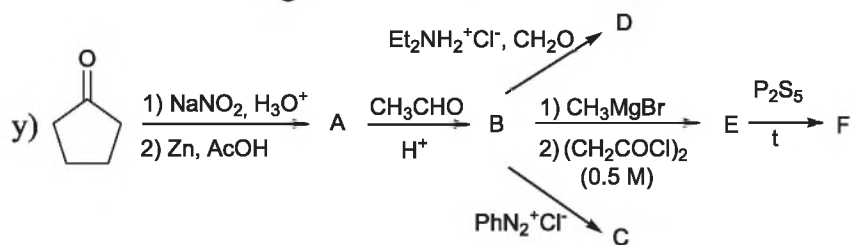
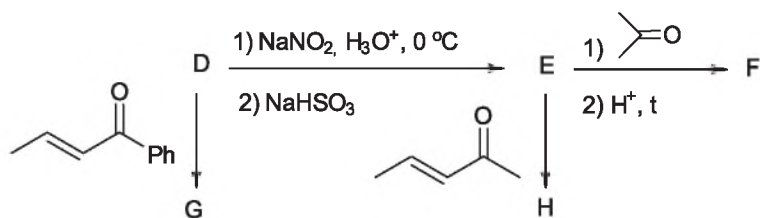
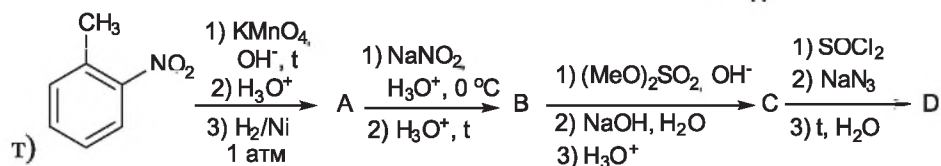
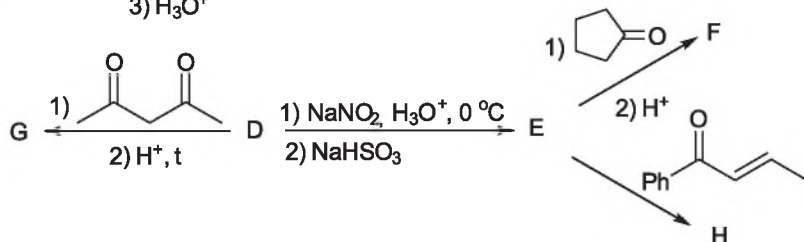
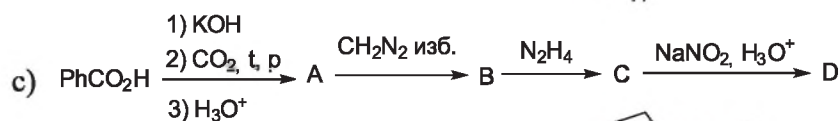
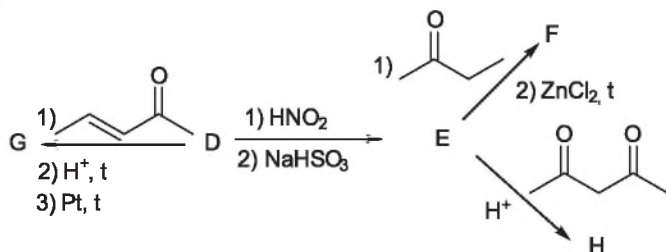
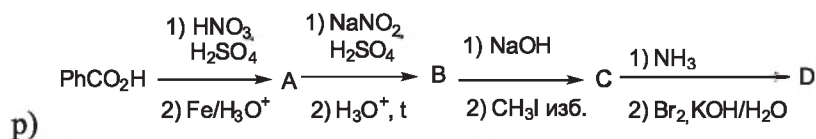


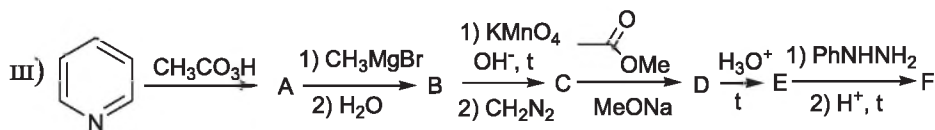
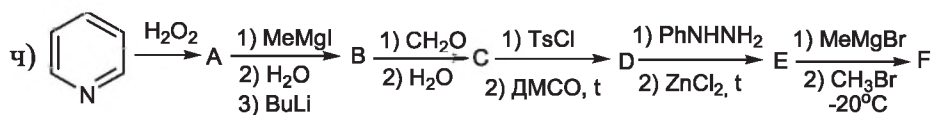
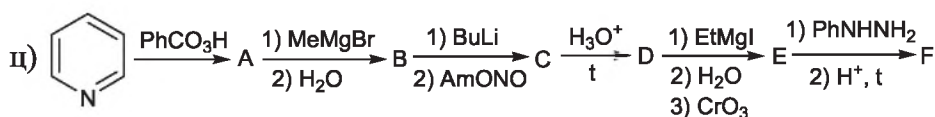
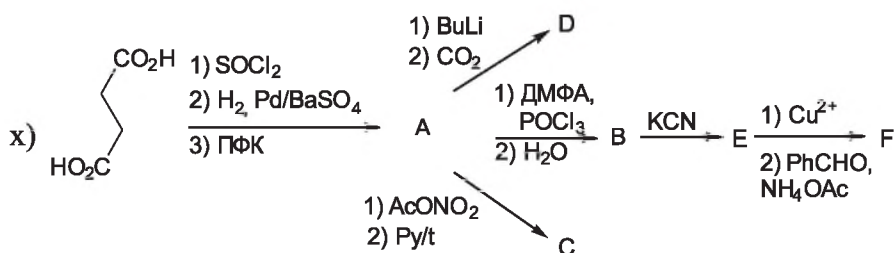
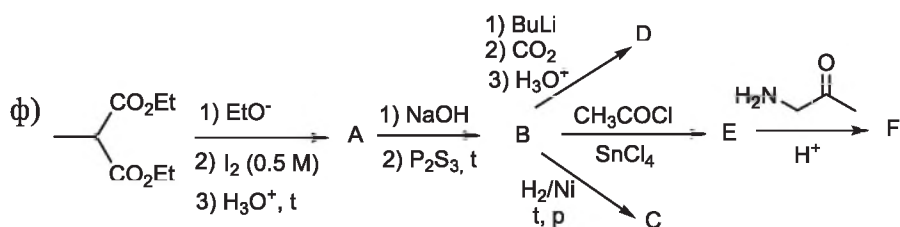
17.11. Расшифруйте последовательность превращений.



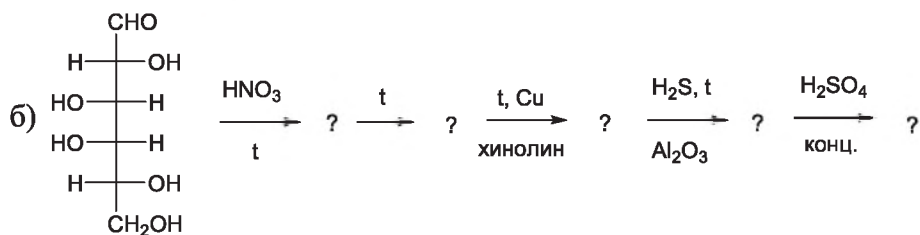
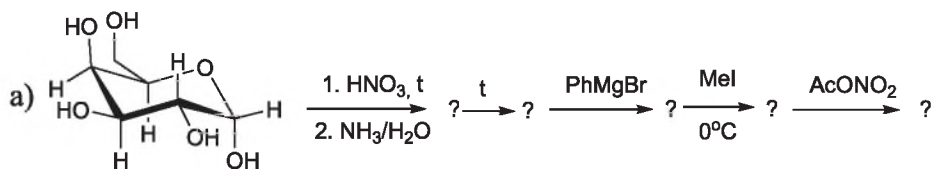


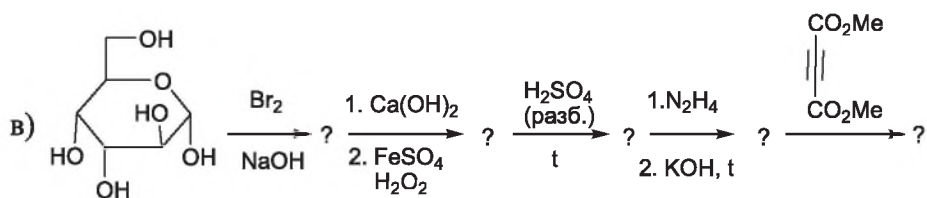




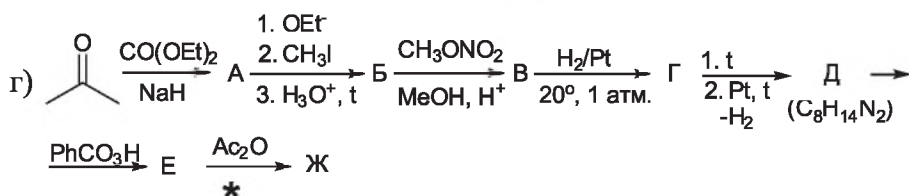
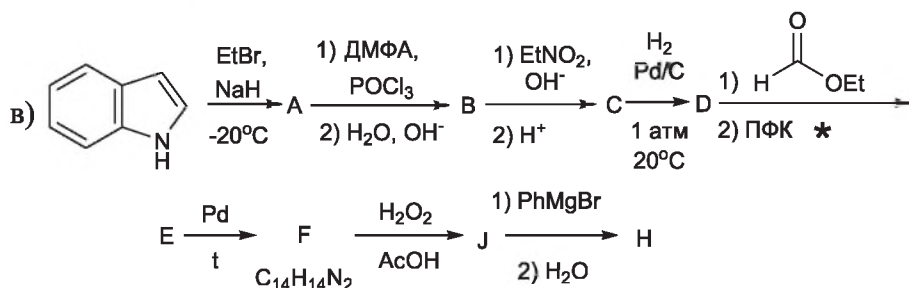
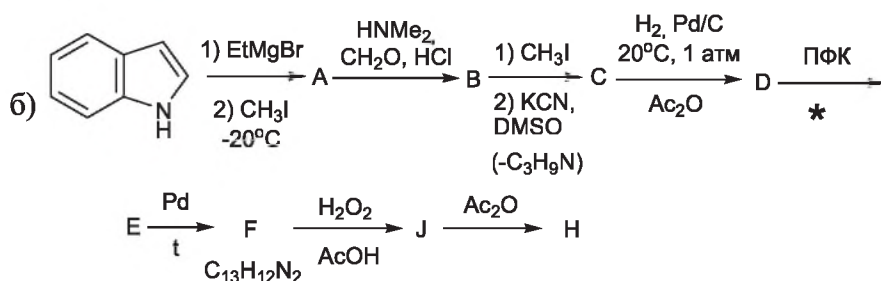
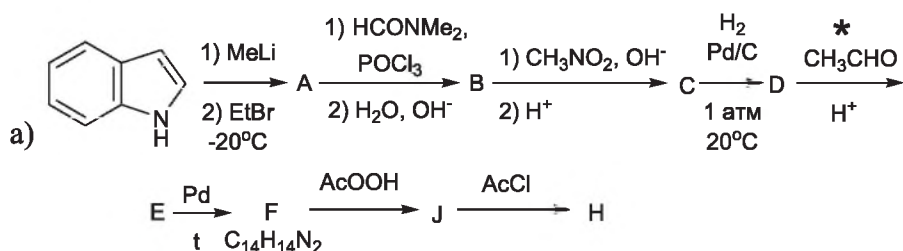


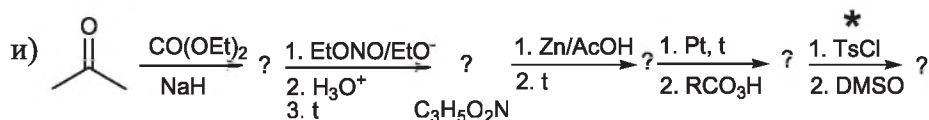
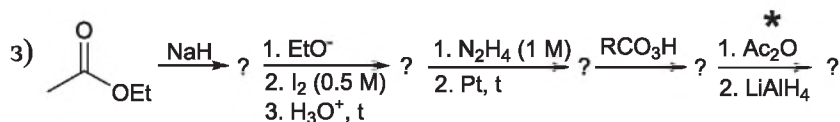
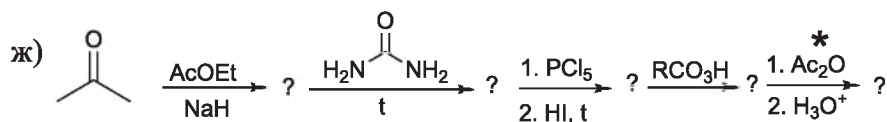
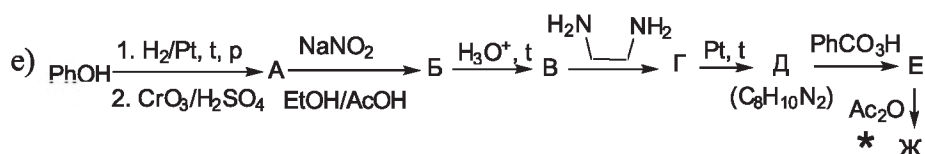
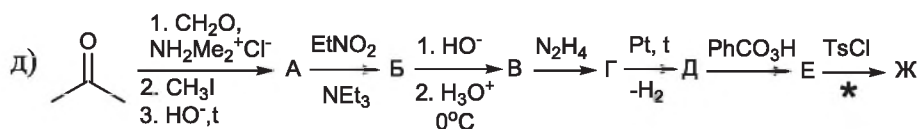
17.12. Расшифруйте цепочку превращений.



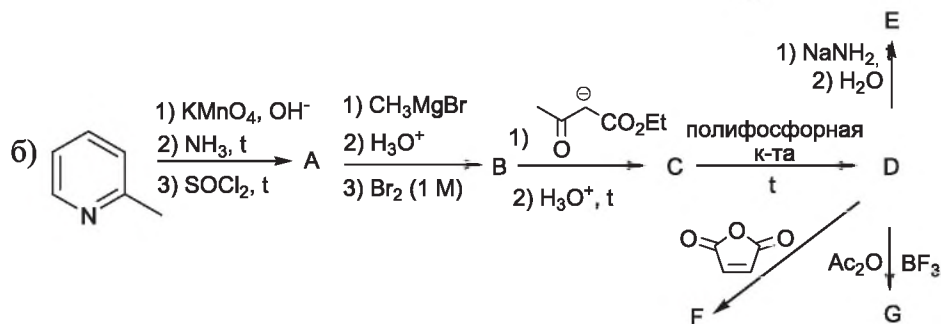
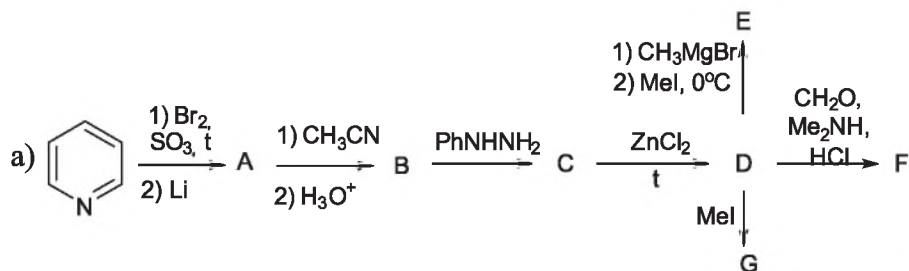


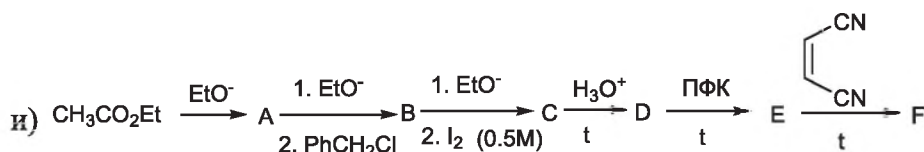
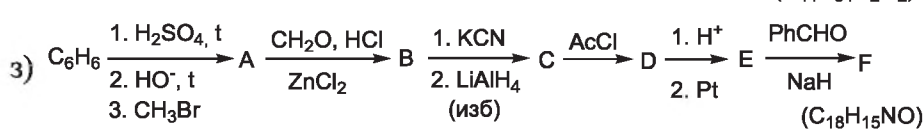
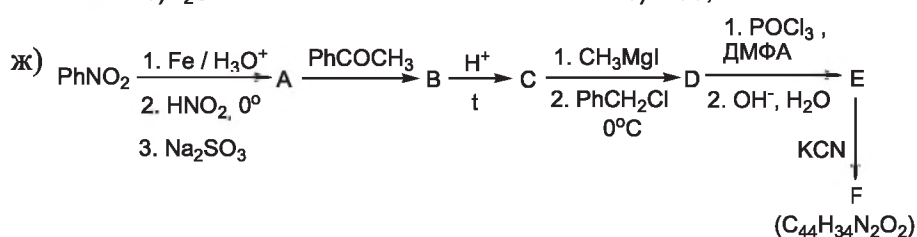
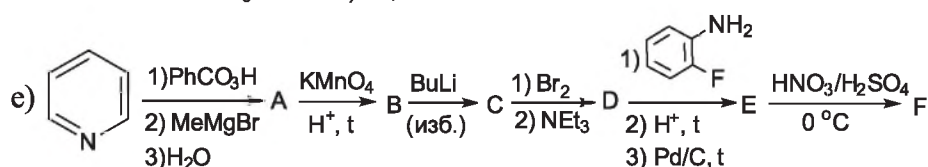
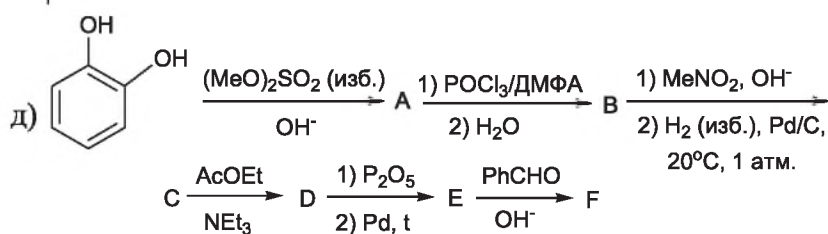
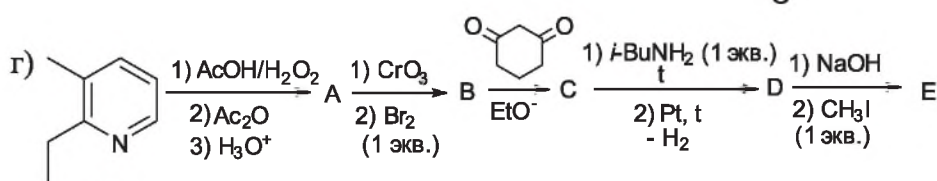
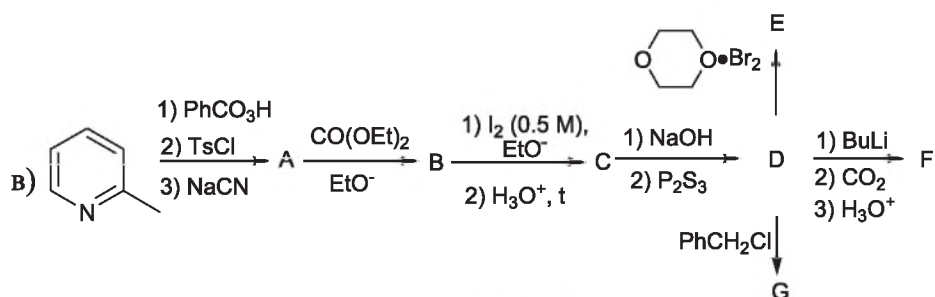
17.13. Заполните цепочку превращений. Приведите механизм реакции на стадии, помеченной «*».

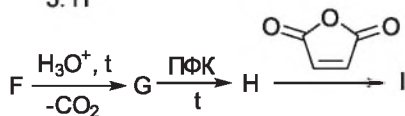
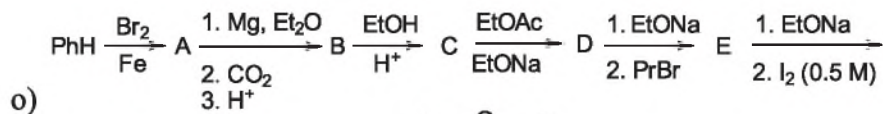
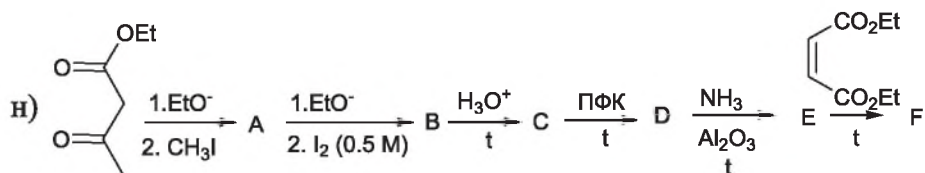
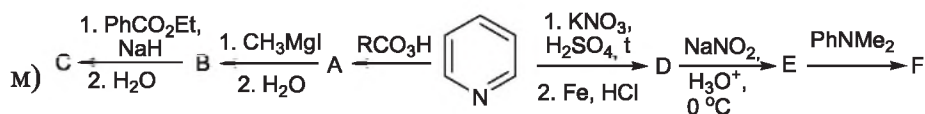
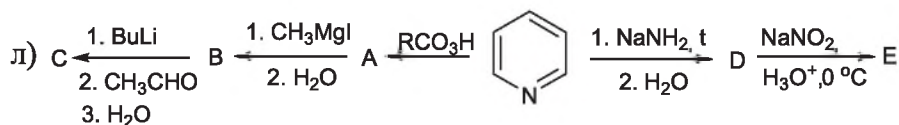
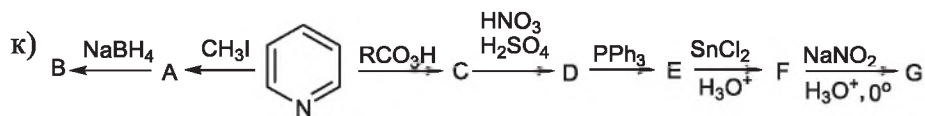




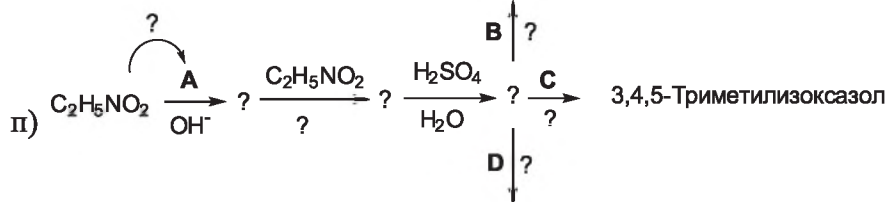
17.14. Установите строение продуктов в цепи превращений.



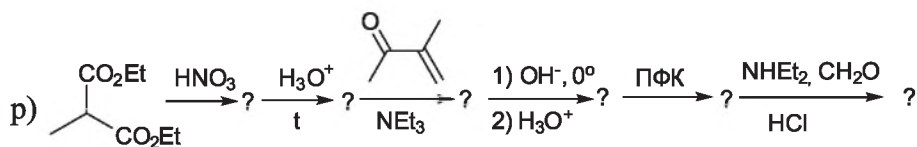


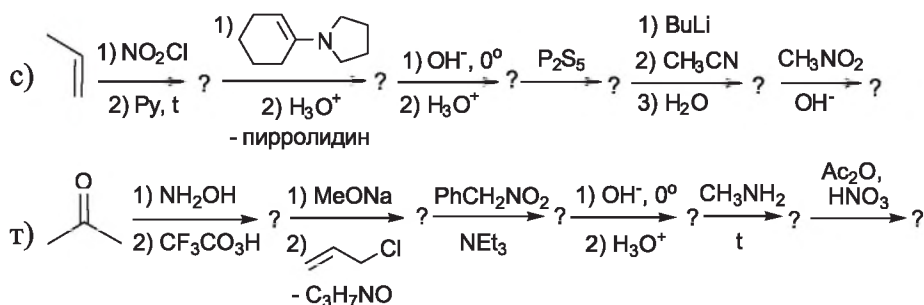


4,5,6-Триметилпиримидин-2-ол

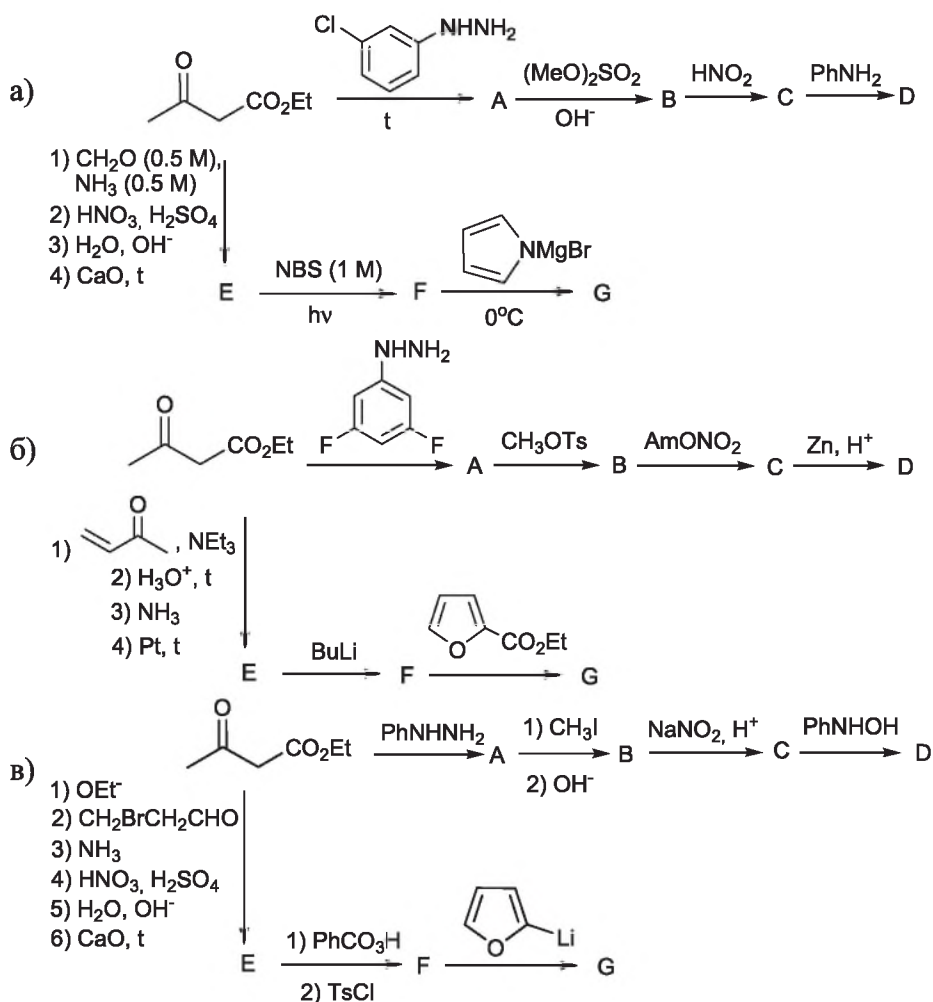


2,3,4-Триметил-6-фторхинолин

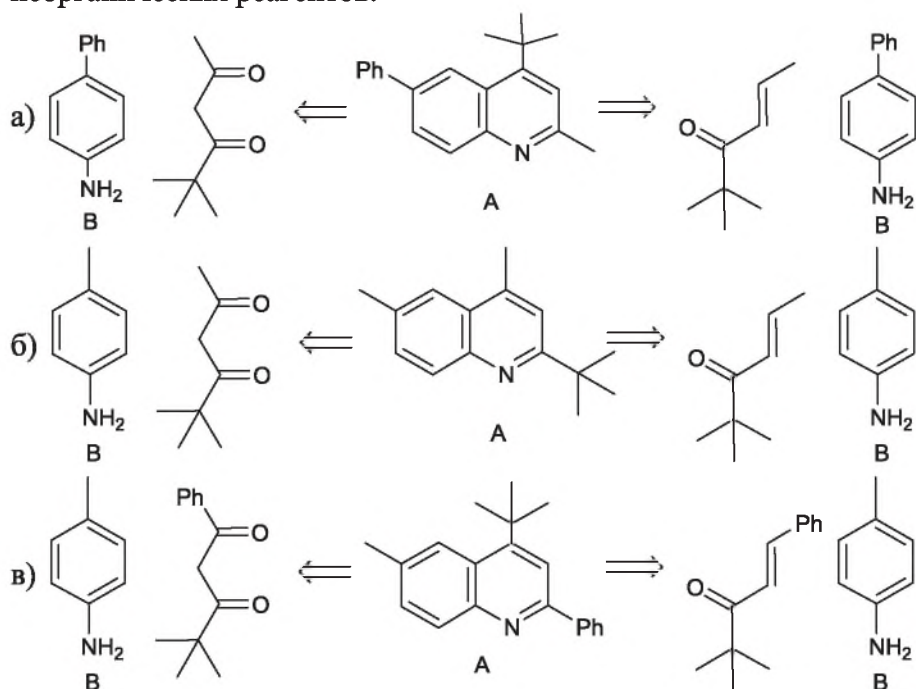




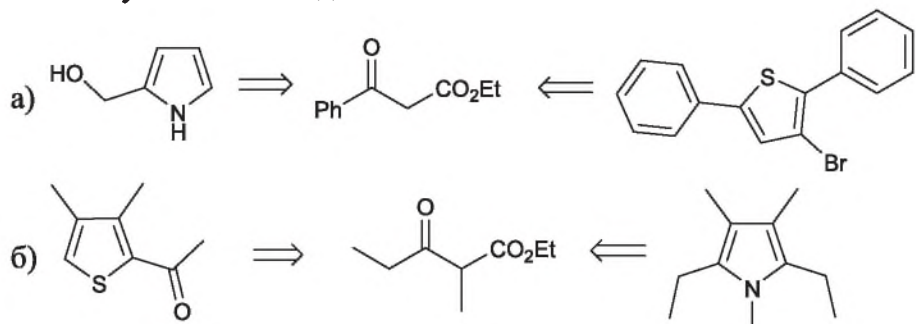
17.15. Расшифруйте цепочку превращений. Нарисуйте возможные таутомерные формы соединения А.

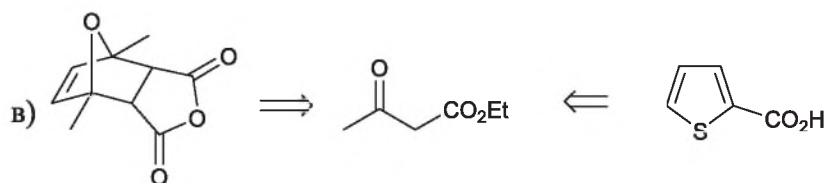


17.16. Производное хинолина **A** может быть получено из анилина **B** и либо β -дикарбонильного соединения, либо 1,2-ненасыщенного карбонильного соединения. Укажите механизм и условия реакции, приводящей к замыканию гетероциклического кольца в молекуле **A** для каждого из вариантов. Выберите рациональный путь синтеза соединения **A** из бензола, метанола, этанола и необходимых неорганических реагентов.

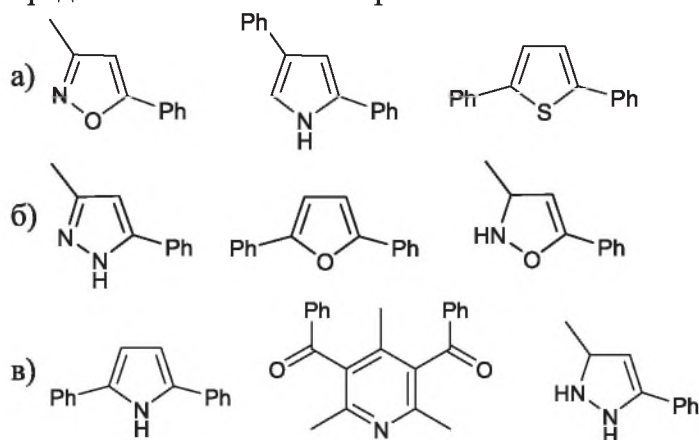


17.17. Исходя из приведенного β -кетозэфира и любых необходимых дополнительных реагентов, предложите рациональный путь синтеза указанных соединений.

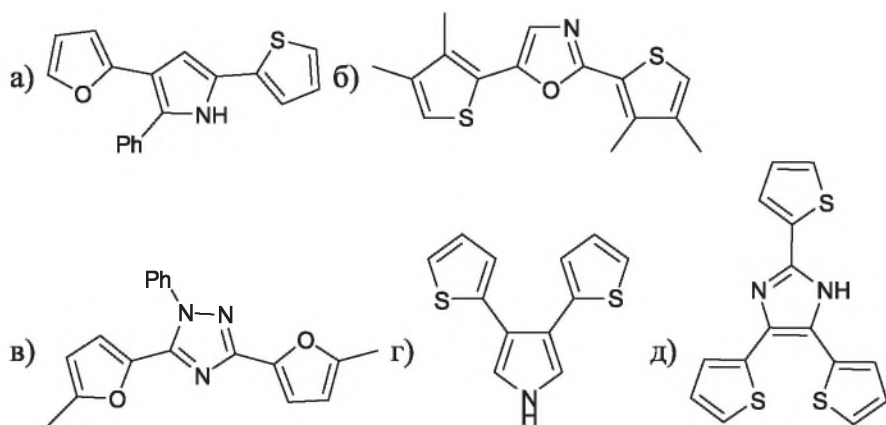




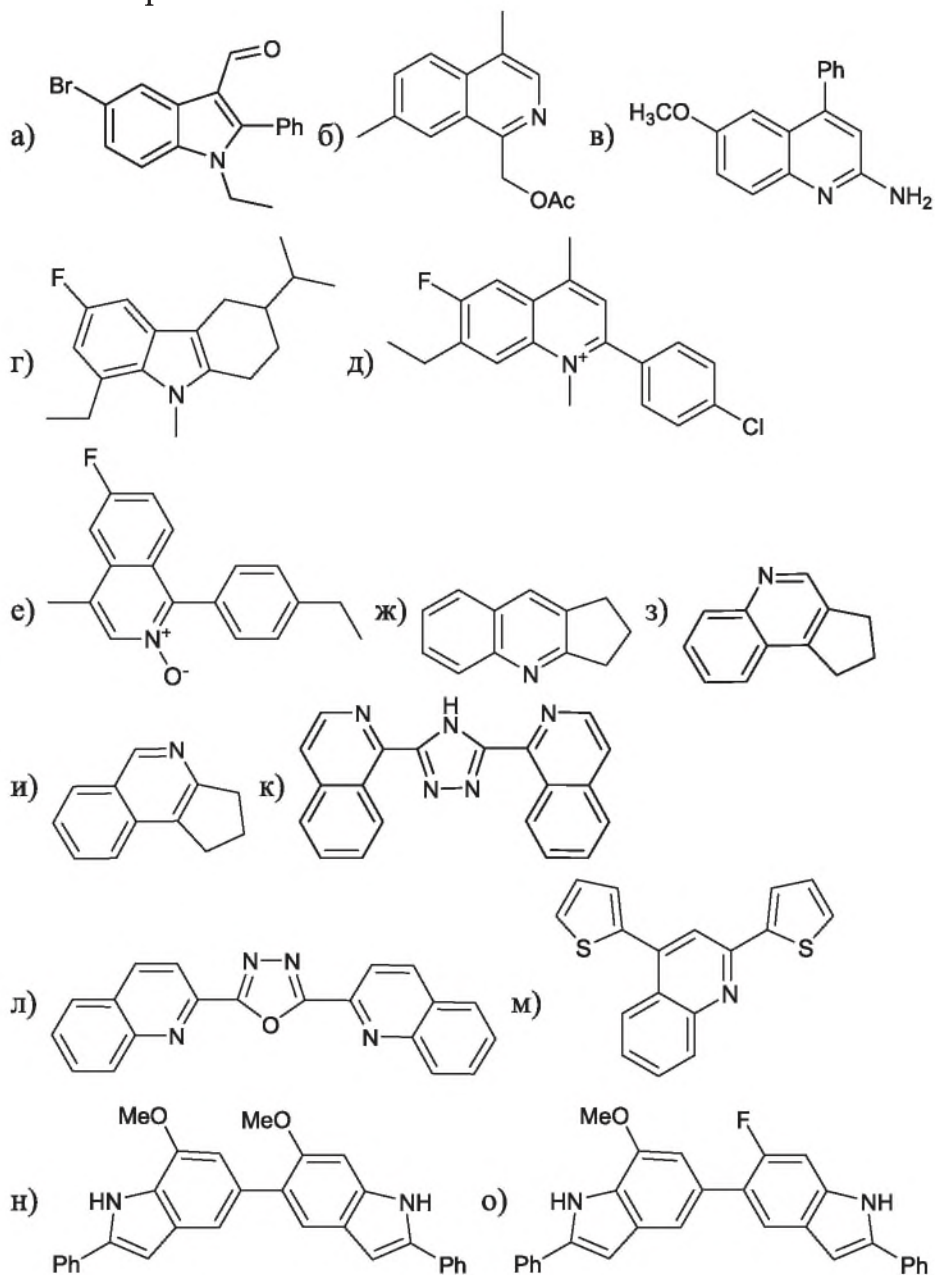
17.18. Предложите метод синтеза указанных соединений, исходя из ацетона и ацетофенона в качестве единственных органических предшественников. Растворители можно использовать любые.

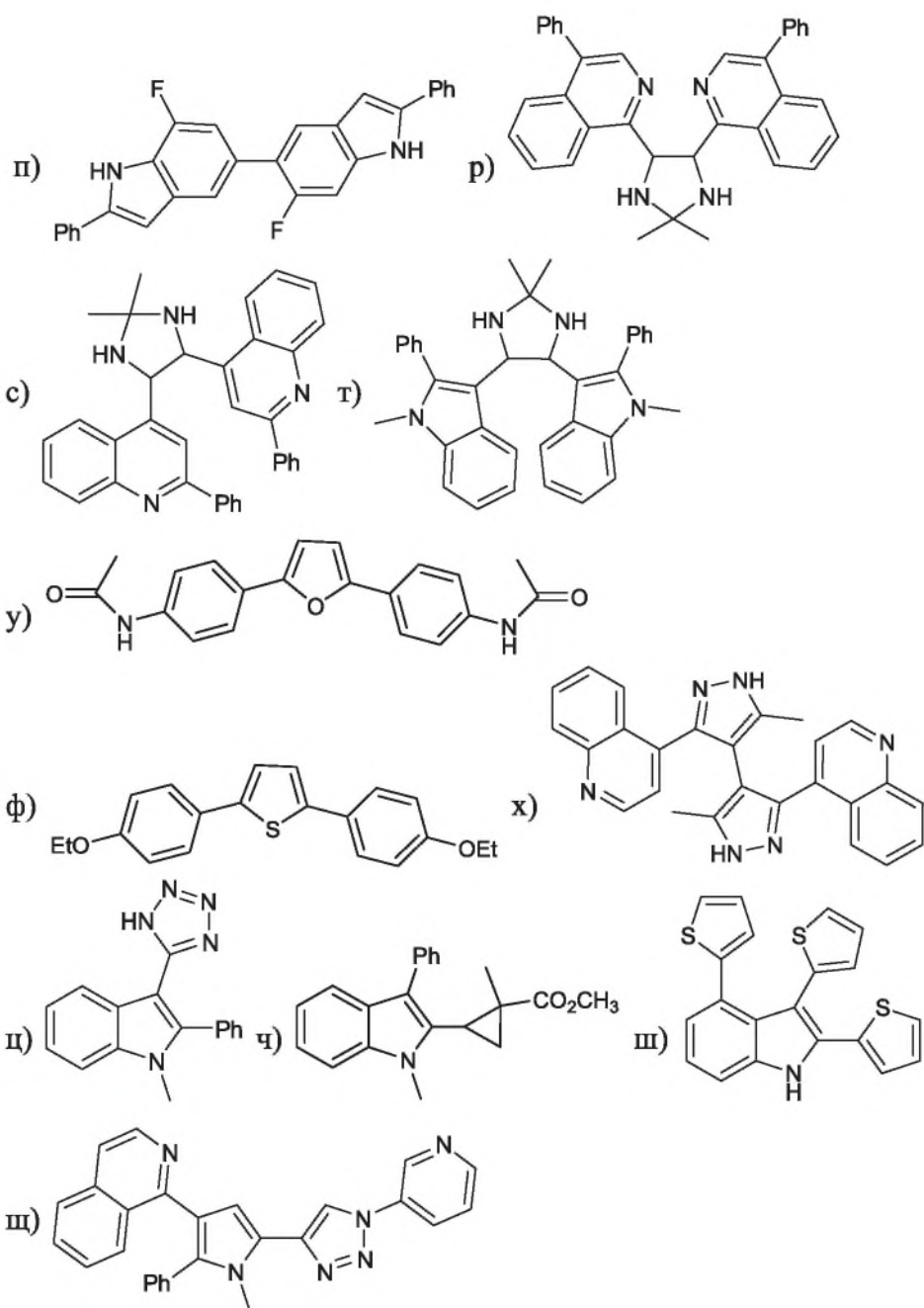


17.19. Предложите метод синтеза указанного соединения из фурана, бензола, простейших органических реагентов (C1-C2) и любых неорганических реагентов.



17.20. Предложите метод синтеза указанного соединения из бензола, простейших органических реагентов (C1-C2) и любых неорганических реагентов.

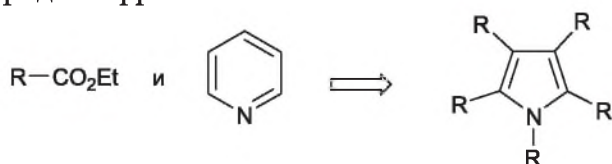




17.21. Предложите метод синтеза указанного соединения из бензола, метанола, этанола и необходимых неорганических реагентов:

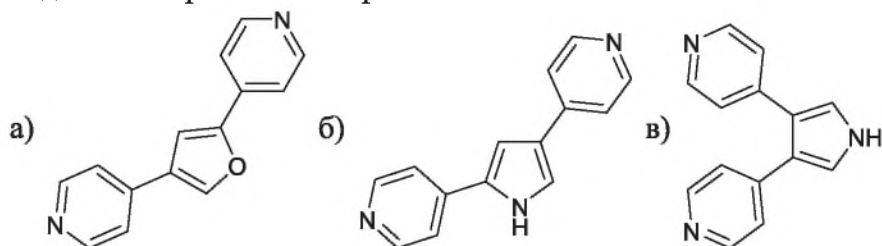
- а) 2,6-дифенилхинолин-4-карбоновая кислота;
- б) 4,6-дифенилхинолин-2-карбоновая кислота;
- в) 2-хлорметил-6-метокси-4-фенилхинолин;
- г) 1,2,3,4,5-пентаметилпиррол;
- д) 1-бензил-2,5-дифенилпиррол;
- е) 1,2,3,5-тетраметилиндол;
- ж) 1-метил-2,3-дифенил-5-этилиндол.

17.22. Исходя из пиридина и этилового эфира указанной пиридинкарбоновой кислоты, синтезируйте соответствующий пентапиридилпиррол.

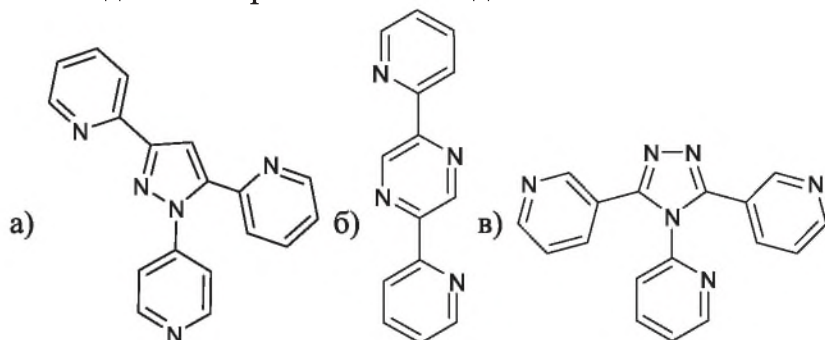


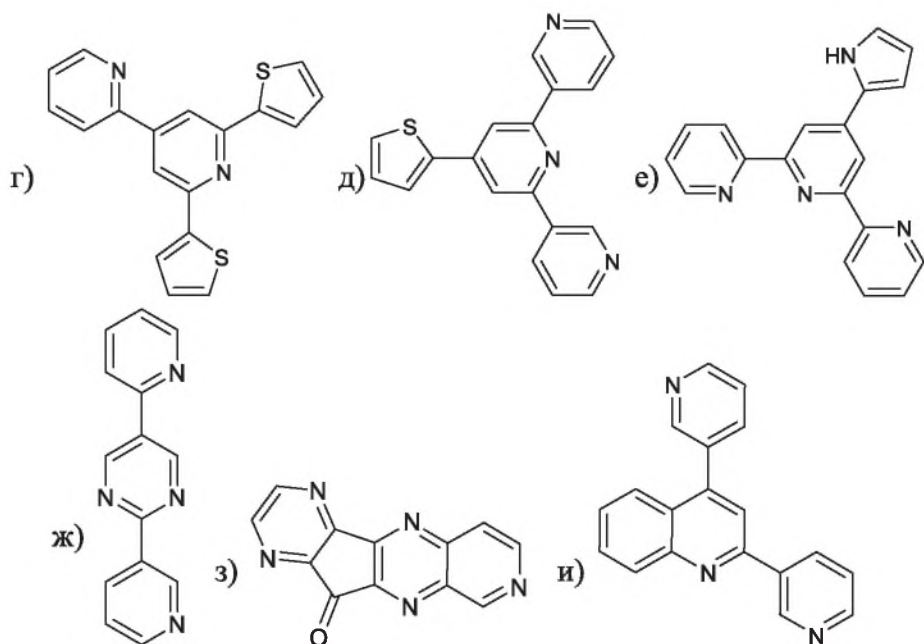
- а) $R = \alpha$ -пиридил; б) $R = \beta$ -пиридил; в) $R = \gamma$ -пиридил.

17.23. Предложите метод синтеза соединения, структура которого приведена ниже, используя γ -пиколин (4-метилпиридин) и необходимые неорганические реагенты.

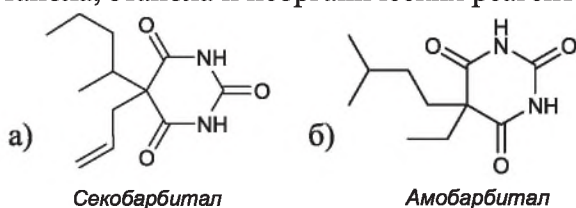


17.24. Предложите метод синтеза соединения приведенной структуры из пиридина, любых органических соединений C1–C2 и необходимых неорганических соединений.

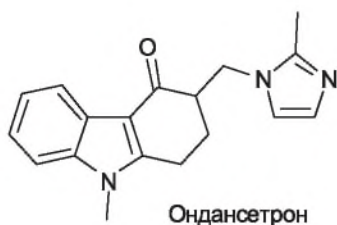




17.25. Предложите оптимальный способ получения приведенных медицинских препаратов – производных барбитуровой кислоты, исходя из метанола, этанола и неорганических реагентов:



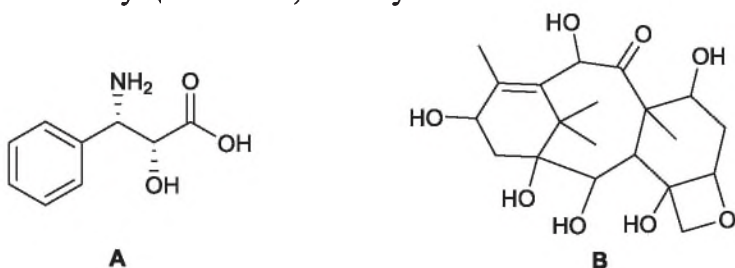
17.26. Предложите метод синтеза ондансетрона – лекарственного препарата (структура приведена выше), антагониста серотониновых рецепторов 5HT₃ из бензола, метанола, этанола и неорганических реагентов.



18. Задачи повышенной сложности

Призовые задачи

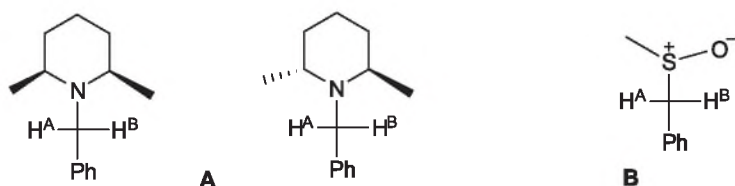
18.1. После гидролиза природного соединения *таксол*, выделяемого из тиса *Taxus brevifolia*, было получено два оптически активных соединения **A** и **B**. Для вещества **A** определите абсолютную конфигурацию асимметрических центров, изобразите его в проекции Фишера. Укажите все асимметрические атомы углерода в соединении **B** и определите теоретически максимальное возможное число оптических изомеров этого соединения. Все ли эти изомеры могут реально существовать, почему?



18.2. По данным спектра ЯМР ^1H N-бензил-2,6-диметилпиперидина **A**, протоны (H^{A} и H^{B}) являются эквивалентными для *цис*-изомера и не эквивалентными для *транс*-изомера. Почему?

Спектр каждого из упомянутых изомеров **A** зависит от температуры. Что может наблюдаться при понижении температуры и почему?

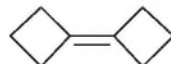
Будут ли эквивалентными протоны H^{A} и H^{B} в спектре ЯМР ^1H бензил метилсульфоксида **B**, почему?



18.3. При свободно-радикальном галогенировании углеводорода **A** ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}$) образуется пять моногалогенпроизводных, причем их соотношение практически не зависит от температуры и от характера галогена (хлор или бром). Сам углеводород **A** ахирален, четыре из продуктов моногалогенирования хиральны, а один (минорный) – нет. Изобразите структуру **A** и ахирального продукта моногалогенирования.

18.4. Предложите селективный способ получения рацемической смеси, содержащей *S,S*-стереоизомер 1,5,5-триметилспиро[2,5]-октана из ближайших ахиральных предшественников, изобразите их строение и назовите их по номенклатуре IUPAC.

18.5. При гидратации изображенного алкена в кислой среде происходит скелетная перегруппировка. Изобразите строение конечного продукта гидратации, если известно, что он не обладает хиральностью, и предложите механизм данного превращения. Укажите, в каких условиях можно получить продукт гидратации этого алкена без изомеризации скелета.

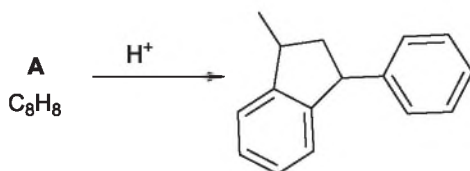


18.6. При взаимодействии 1,2-димелциклогексена-1 с водой в кислой среде образуется соединение **A**, в котором метильные группы в спектре ЯМР ^1H неэквивалентны, и каждая из них представлена двумя наборами сигналов. В спектре ЯМР ^1H соединения **A** в растворе HF/SbF_6 при низкой температуре эти метильные группы также неэквивалентны, но каждая из них представлена одним сигналом, а при повышенной температуре в этом растворителе метильные группы могут стать и эквивалентными. После выливания этого раствора в воду в нем оказывается только соединение **A**.

Объясните наблюдаемые явления и предскажите, сколько сигналов метильных групп будет наблюдаться в соединении **B**, образующемся при гидрировании 1,2-димелциклогексена-1 (почему?).

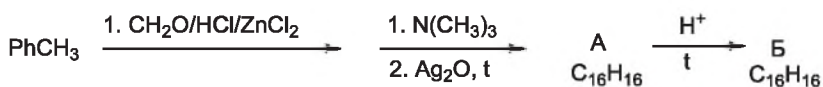
18.7. При взаимодействии дихлорангидрида фталевой кислоты с бензолом в присутствии безводного хлорида алюминия образуется соединение **A** с брутто-формулой $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Это вещество растворяется при нагревании в водном растворе щелочи. При нейтрализации этого раствора выпадает осадок вещества **B** с брутто-формулой $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3$, которое легко теряет молекулу воды при небольшом нагревании и в присутствии кислот с образованием вещества **A**. Предложите механизм образования **A** при взаимодействии дихлорангидрида фталевой кислоты с бензолом.

18.8. Предложите строение исходного соединения **A** и механизм образования приведенного продукта.



18.9. При взаимодействии углеводорода C_5H_6 с фенилмагни-бромидом образуется соединение **А** и бензол. **А** взаимодействует при комнатной температуре с хлоридом железа (II) с образованием оранжевого кристаллического вещества **Б**, имеющего молекулярную массу около 200. **Б** обладает свойствами, характерными для ароматических соединений и, в частности, способен вступать в реакции электрофильного замещения, например ацилирования по Фриделю – Крафтсу. Причем в этом случае может быть получен продукт как моно-, так и диацилирования (**В**, **Г**). Еще одной интересной особенностью этого соединения является его легкое и обратимое окисление с образованием парамагнитного соединения (**Д**), существующего в растворе длительное время. Укажите строение всех упомянутых соединений.

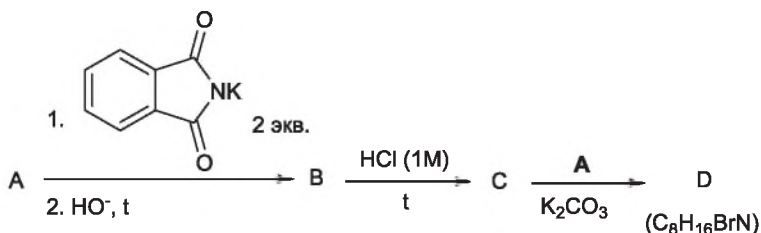
18.10. Соединение **А**, образующееся с небольшим выходом в указанных условиях, отличается тем, что его любые монозамещенные производные могут быть разделены на энантиомеры. При нагревании **А** в кислой среде оно изомеризуется в соединение **Б**, не все монозамещенные производные которого хиральны. Предложите структуры **А** и **Б**, механизмы их образования, причины хиральности их замещенных производных, а также причину практически необратимой изомеризации **А** в **Б**.



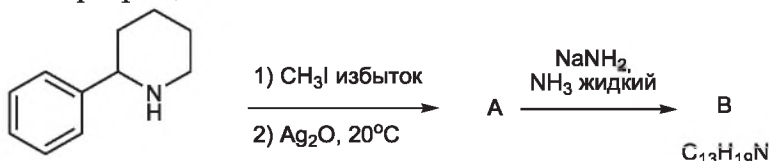
18.11. При нагревании аммонийного основания **А** образуется смесь алкенов, соотношение которых зависит от того, *эритро*- или *трео*-форма исходного соединения вводится в реакцию. Смесь тех же алкенов образуется и при нагревании ацетата **Б**, причем в этом случае соотношение изомеров алкенов является обратным (как указано в схеме). Объясните это явление.

При взаимодействии ацетата соединения **A** с натрием в жидком аммиаке образуется сравнительно устойчивое солеобразное соединение **B** ($C_{12}H_{25}N_4Na$) с весьма необычным анионом, предложите его структуру.

18.15. Расшифруйте цепочку превращений. **D** – это кристаллическое вещество с температурой плавления свыше $250^{\circ}C$, не проявляющее основных свойств.



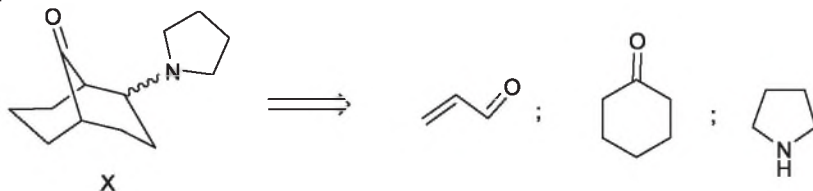
18.16. Установите строение соединения **B**, если известно, что оно бициклическое, и один из циклов – девятичленный. Предложите механизм превращения **A** в **B**.



18.17. Предложите метод синтеза 1-нитронафталина-1- ^{13}C , основанный на использовании в качестве источника изотопа углерода ацетона-2- ^{13}C и необходимых реагентов. *Помните – изотопы недешевы, и чрезмерное количество стадий синтеза может сделать его выполнение невозможным!*

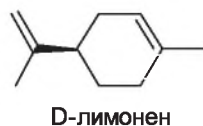
18.18. Предложите метод синтеза циклододекана, исходя из циклогексанона в качестве единственного органического предшественника.

18.19. Предложите способ синтеза бициклического аминокетона **X**, если в вашем распоряжении имеются акролеин, циклогексанон и пирролидин.

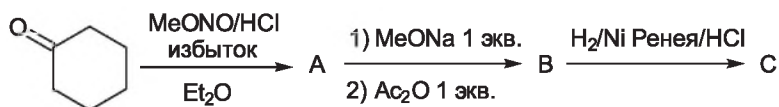


18.20. Предложите метод синтеза 1-этил-1,4,5-(^{13}C)циклогептана, используя в качестве источника изотопа углекислый газ ^{13}C . Помните – изотопы недешевы, и чрезмерное количество стадий синтеза может сделать его выполнение невозможным!

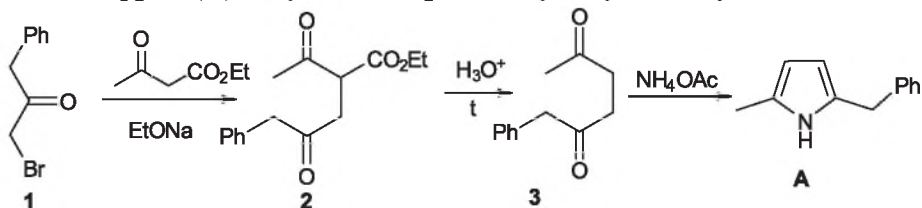
18.21. Предложите метод синтеза 3-изопропил-1-метилциклопентанкарбоновой кислоты, исходя из лимонена. Что можно сказать об оптической активности полученного вещества в случае использования энантимерно-чистого D-лимонена?



18.22. Установите строение соединений **A**, **B** и **C**, предложите механизм превращения вещества **A** в **B**, если известно, что соединение **C** – это природная аминокислота (рацемат) с изоэлектрической точкой 9,74.



18.23. Студенту второго курса в качестве курсовой работы по органической химии было поручено синтезировать 2-бензил-5-метилпиррол (**A**). Студент выбрал следующую схему синтеза:

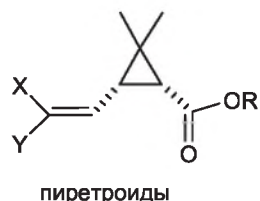


После того, как студент синтезировал кетон **1**, он ввел его во взаимодействие с ацетоуксусным эфиром, надеясь получить вещество **2**. Полученный продукт имел близкую к литературным данным температуру кипения и показатель преломления. Еще один аргумент, который убедил студента в том, что синтез удался, была следующая стадия – гидролиз сложноэфирной группы и декарбоксилирование, которая, по его расчетам, должна была привести к 1,4-дикетону **3**. Реакция прошла с высоким выходом, и действительно был получен дикетон, который, к глубокому разочарованию студента, при взаимодействии с ацетатом аммония при нагревании давал трудноразделимую смесь двух продуктов, являющихся изомерами, причем в каждом из них, по данным ПМР, присутствовала 2-

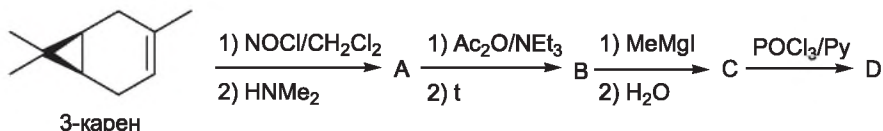
фенилэтильная группа вместо ожидаемой бензильной, метильная группа и один протон у атома углерода при двойной связи.

В чем была ошибка студента, и каким образом можно синтезировать дикетон 3?

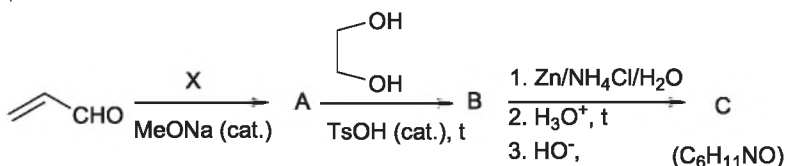
18.24. Одними из широко распространенных инсектицидов в последнее время являются пиретроиды, производные хризантемовой кислоты, где X и Y могут быть метильными группами, атомами галогена и т. д. А кроме сложных эфиров используются также другие производные кислот: амиды, карбаматы, тиоэфиры и т. д.



Поскольку наибольшей биологической активностью обладают *1R*-производные хризантемовой кислоты, то удобным исходным соединением для их стереоселективного получения является 3-карен. Установите строение веществ в предложенной цепочке превращений и предложите механизм для превращения вещества A в B.



18.25. Соединение C – широко используемую в биофизических исследованиях «ловушку» короткоживущих радикалов синтезируют по схеме, указанной ниже. Установите строение C и остальных соединений, зашифрованных буквами и объясните, на чем основан принцип его использования.

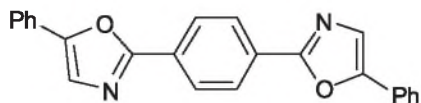


18.26. При термоллизе 3-азидо-4-нитротолуола или 4-азидо-3-нитротолуола с высоким выходом образуется одно и то же ароматическое соединение C₇H₆N₂O₂. Изобразите структуру этого соединения, предложите механизм наблюдаемого превращения и предложите метод синтеза исходных нитроазидотолуолов, исходя из толуола.

18.27. Соединение A состава C₃₆H₆₀O₃₀ получают микробиологическими методами из крахмала. При исчерпывающем метилирова-

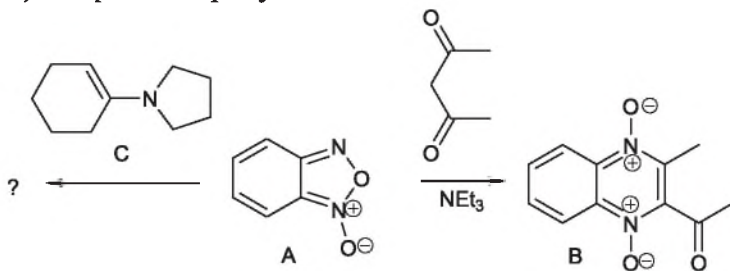
нии **A** диметилсульфатом в щелочной среде образуется производное, содержащее 18 метоксигрупп, причем часть из них образуется заметно быстрее, чем остальные. (Какая и почему?) Последующий гидролиз продукта метилирования приводит к единственному соединению **Б**, при окислении которого HNO_3 в жестких условиях может быть получено ахиральное производное глутаровой кислоты. Предложите строение **A** и **Б**. Способны ли эти соединения мутаротировать? Что вы знаете о возможностях применения **A**?

18.28. Для количественного измерения интенсивности β -излучения используют счетчики флуоресценции, возникающей вследствие возбуждения органических люминофоров под действием этого излучения. Этот метод позволяет с высокой точностью измерять β -активность, например изотопа ^{14}C в радиоуглеродном методе датировки. В качестве такого люминоформа широко используется так называемый РОРОР (*англ.*), структурная формула которого представлена выше. Предложите метод синтеза этого соединения.

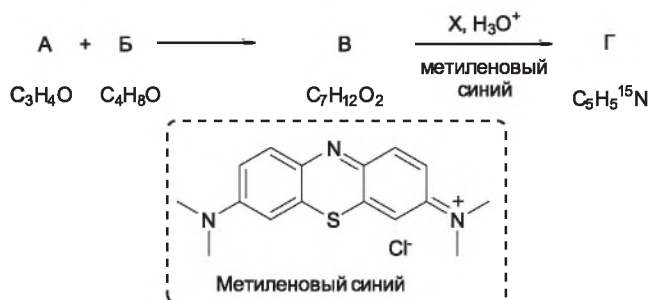


18.29. β -нафтол под действием гидросульфита натрия и фенилгидразина односторонне превращается в гетероциклическое соединение **X** с молекулярной формулой $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}$. Предложите строение продукта **X** и механизм его образования.

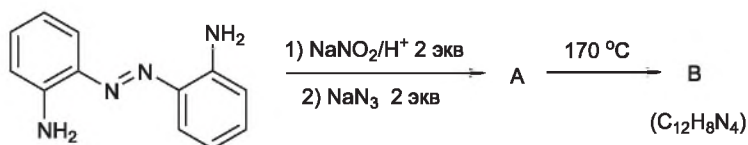
18.30. Взаимодействие производных бензофураксана **A** с β -дикарбонильными соединениями, β -кетозфирами и другими подобными соединениями в присутствии оснований, например триэтиламина, приводит к производным хиноксалин-1,4-диоксида **B**. Предложите механизм этого превращения (которое называется «бейрутская реакция») и строение продукта взаимодействия **A** с енамином **C**.



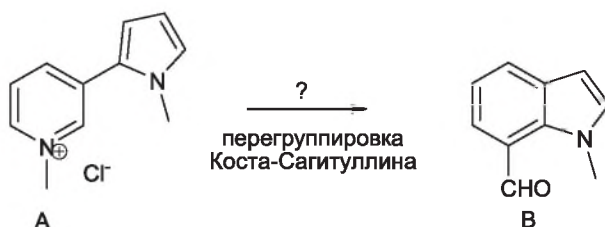
18.31. Г – гетероциклическое ароматическое соединение, широко распространённый растворитель и реагент. Одним из источников получения Г является каменноугольная смола. Однако для исследования механизмов реакций иногда требуется применять изотопно-меченные соединения. Соединение Г, содержащее в своём составе изотоп ^{15}N , было синтезировано по нижеприведённой схеме. Расшифруйте все структуры А-Г, а также неизвестный реагент Х, который является неорганическим соединением и является доступным источником ^{15}N . Какова роль красителя метиленового синего в данной реакции?



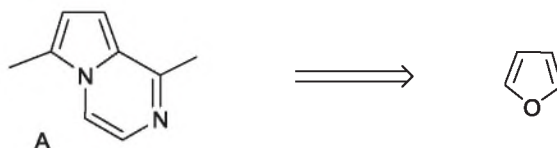
18.32. Соединение В получается в три стадии из соответствующего азосоединения. Соединение В отличается высокой термической стабильностью, выдерживает нагревание до 300°C , растворяется в концентрированной серной кислоте и выпадает в осадок при разбавлении водой в неизменном виде, обладает дипольным моментом, близким к нулю. Предположите строение соединений А, В и объясните низкий дипольный момент соединения В.



18.33. В некоторых условиях пиридиновая соль А перегруппировывается в производное индола В. Это так называемая перегруппировка Коста – Сагитуллина. Предложите механизм этой реакции и условия её протекания. Предложите метод синтеза соединения А из пиридина, простых (C_1 , C_2) и необходимых неорганических реагентов.



18.34. Предложите рациональный метод синтеза 1,6-диметил-пирроло[1,2a]пиразина **A** из фурана, используя необходимые реагенты C_1 , C_2 .



18.35. При взаимодействии фурфурола с хлоридом анилиния при нагревании в кислой среде образуется производное пиридина **A** ($C_{11}H_{10}NCl$). Соединение **A** растворимо в воде и легко взаимодействует с нуклеофильными реагентами: восстанавливается борогидридом натрия, реагирует в мягких условиях с метилмагниййодидом, а также с водным раствором щелочи при нагревании. Осуществить реакции **A** с электрофильными реагентами крайне затруднительно, хотя в очень жестких условиях возможна реакция нитрования. При нагревании **A** с аммиаком образуется набор продуктов, в том числе анилин и пиридин. Предложите структуру **A**, изобразите схемы упомянутых превращений, а также механизм реакции, приводящей к **A**.

«Профессорские задачи»

18.36. Как видно из представленной ниже схемы, речь пойдет о соединениях, являющихся изомерами бензола. Ваша задача:

1. Определить строение соединений **A-D**, если известно, что соединение **A** обладает свойствами обычного диена (помимо того, что способно превращаться в бензол), соединение **B** обладает довольно высоким дипольным моментом (объясните почему). В молекуле соединения **C** находится всего одна двойная связь, одно из его названий – бензвален («валентный изомер бензола»), и в отличие от бензола это вещество крайне взрывчато и существует только в растворе, пре-

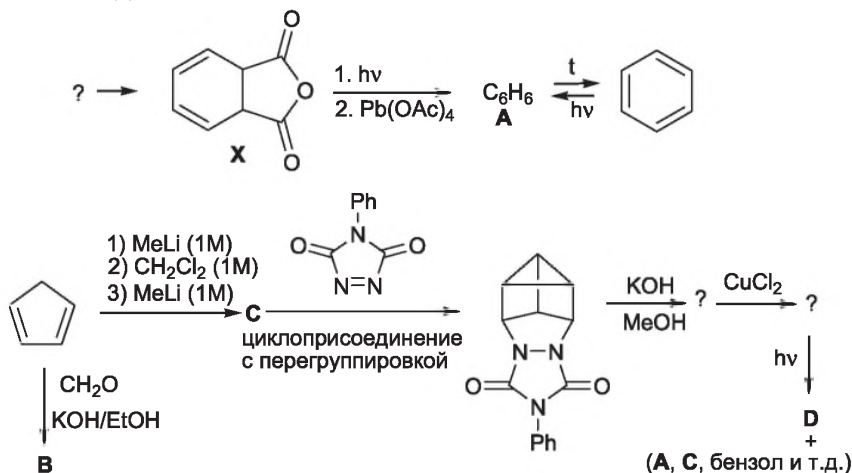
вращаясь в бензол за 48 часов на 50%. В молекуле соединения **D** нет кратных связей, это вещество крайне неустойчиво (взрывчато).

2. Предложите метод синтеза соединения **X** из бензола и этанола, а также объясните схему его превращения в **A**.

3. Предложите схемы механизмов образования соединений **B** и **C** из цикlopentadiена.

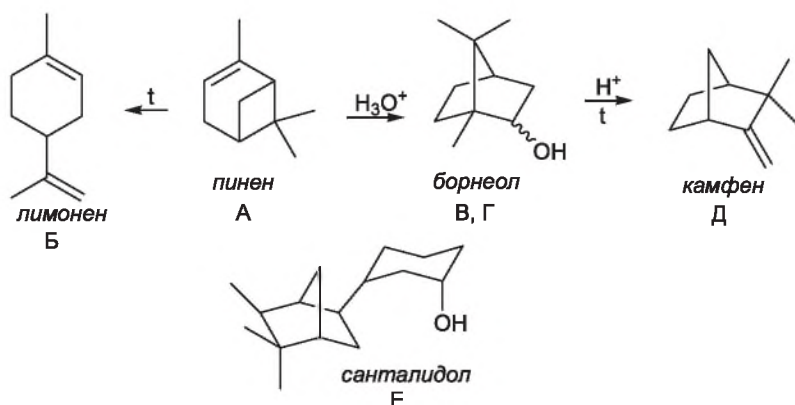
4. Предложите строение промежуточных продуктов, образующихся на пути **C** → **D**.

5. Соединения **A-D** имеют собственные названия. Вы их знаете?



18.37. Пинен **A** – широко распространенный в природе бициклический монотерпен. В наибольшем количестве он находится в смоле хвойных деревьев. Наличие в составе молекулы четырехчленного цикла делает ее весьма реакционноспособной. Так, при нагревании оптически активный пинен превращается в рацемическую смесь лимоненов **Б**, а в кислой среде происходит присоединение воды, сопровождающееся изомеризацией и приводящее к смеси борнеола и изоборнеола (**В**, **Г**), обладающих интенсивным хвойным запахом и содержащихся в виде сложных эфиров в эфирных маслах некоторых растений. При дегидратации борнеола и изоборнеола образуется камфен **Д**.



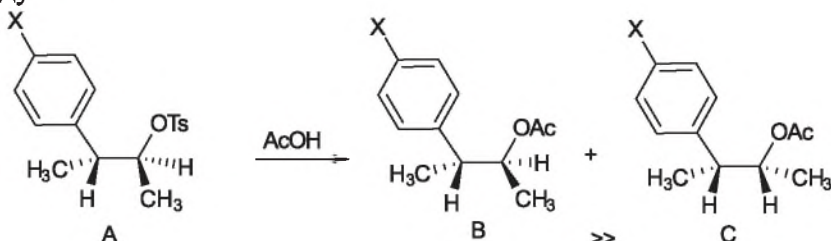


1. Предложите механизмы превращения $A \rightarrow B, Г \rightarrow D$. Объясните (кратко) направления превращений.

2. Считая, что исходный пинен был взят в виде одного энантиомера, оцените оптическую чистоту продуктов его превращения (В, Г, Д).

3. Камфен в определенных (каких?) условиях способен взаимодействовать с гваяколом (2-метоксифенолом). Последующее гидрирование смеси образующихся продуктов приводит к смеси соединений, в которой, в частности, содержится сантилидол Е – вещество, обладающее стойким сандаловым запахом и широко используемое в парфюмерии как фиксатор запаха. Является ли предшественник Е (изобразите его структуру) основным продуктом реакции, почему?

18.38. Трео-форма соединения А ($X = H$) подвергается сольволизу в уксусной кислоте с образованием ацетата В в качестве основного продукта. Соединение С в этом случае является минорным продуктом.



1. Объясните наблюдаемое явление на основании представлений о механизме этой реакции.

2. Предскажите, как изменится (качественно) соотношение продуктов В и С при переходе к $X = OCH_3$ и NO_2 .

3. Предскажите стереохимический результат сольволиза *эритро*-формы соединения А. Зависит ли этот результат от характера заместителя X, почему?

Предложите метод синтеза *трео*-формы соединения А ($X = \text{OCH}_3$) из бензола, этанола, метанола и необходимых неорганических реагентов.

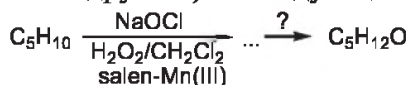
18.39. Существует менее двух десятков изомерных соединений состава $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, часть которых способна окисляться бихроматами в кислой среде (группа А), часть – нет (группа Б). Соединения группы А (их восемь) известны достаточно давно, хотя нельзя сказать, что они являются природными. Эти соединения являются достаточно токсичными, и потому их никогда не добавляют в продукты питания, хотя небольшая примесь именно некоторых из них обеспечивает неповторимый аромат одной из разновидностей продуктов питания, издавна используемого человечеством. Три соединения из группы А являются хиральными.



1. Изобразите все изомеры группы А и укажите, какие из них являются хиральными.

2. Предложите метод синтеза каждого из хиральных изомеров группы А, содержащий атом дейтерия у асимметрического центра, используя в качестве источника дейтерия EtOD (в виде рацемата).

3. Одно из хиральных соединений, упомянутых выше, может быть получено преимущественно в виде одного энантиомера (80% одного энантиомера и 20% другого) по следующей схеме:

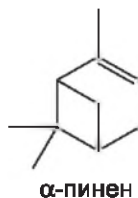


«Salen-Mn(III)» – коммерчески доступный катализатор, который позволяет проводить асимметрический синтез, был назван реагентом 1994 года. Возможно, вы не знаете его формулу, но можете попробовать предположить причину возникновения энантиоселективности.

4. Один изомер из соединений группы Б способен легко взаимодействовать и с соляной кислотой, и с реактивами Гриньяра. Объясните легкость протекания этих реакций.

5. О каком пищевом продукте речь шла вначале?

18.40. Образец одного из структурных изомеров А состава C_5H_8 , не обладающий оптической активностью, обработали недостатком (0,3 моля) диалкилборана, полученного реакцией диборана с оптически активным α -пиненом. Далее реакционную смесь обработали уксусной кислотой и провели фракционную перегонку, в результате которой было выделено соединение C_5H_8 с $[\alpha]_{578} = -22^\circ$. При использовании в этой реакции избытка того же диалкилборана и последующей обработке образуется оптически неактивное соединение C_5H_{12} .



1. Установите строение изомера А и объясните причины указанных явлений.

2. Предложите метод синтеза А из простых органических соединений.

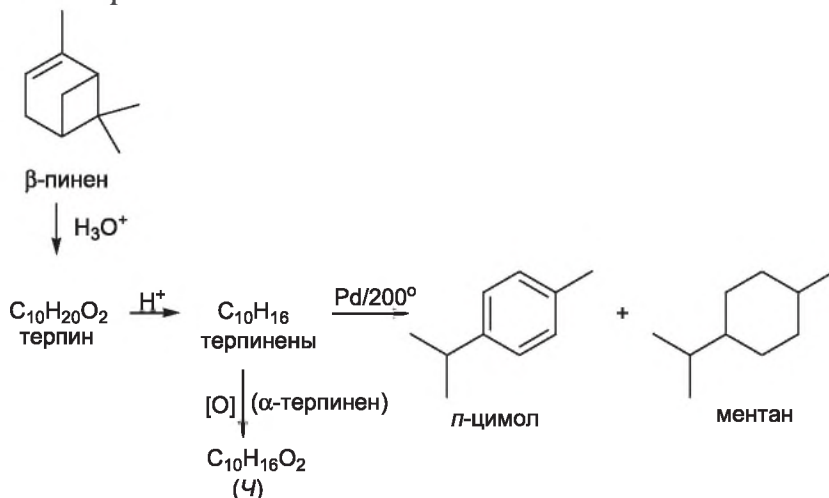
3. Существует ли изомер А, который при взаимодействии с избытком указанного выше диалкилборана и последующей обработке уксусной кислотой образует главным образом оптически активный продукт? Свой выбор кратко поясните.

18.41. При гидратации β -пинена в кислой среде образуется терпин (два изомера, оба оптически неактивны), дегидратация которого приводит к смеси трех изомерных терпиненов. При пропускании смеси терпиненов при нагревании над палладием в токе CO_2 образуется смесь *para*-цимола и ментана. Только один из изомерных терпиненов (α -терпинен) даже теоретически не может быть продуктом реакции Дильса–Альдера и встречается в эфирных маслах, получаемых из некоторых растений, например из укропа.



В некоторых растениях семейства мариевых, к которым относится, например, свекла обыкновенная, содержится продукт

окисления α -терпинена **Ч**, название которого связано с его биологической активностью в отношении паразитических червей (гельминтов). Само растение, из которого **Ч** был впервые выделен, традиционно используется в качестве приправы в латиноамериканской кухне. **Ч** может быть получен окислением α -терпинена кислородом воздуха в присутствии хлорофилла, и с 1945 года эта реакция стала применяться в промышленном синтезе **Ч** в Германии.



В молекуле **Ч** имеется два асимметрических центра, но для нее возможно только два оптических изомера. При взаимодействии **Ч** с трифенилфосфином может быть получено соединение $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, гидрирование которого на оксиде платины приводит к соединению $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, являющемуся ахиральным.

1. Изобразите структуры всех упомянутых (и не нарисованных) соединений.

2. Напишите механизм реакции β -пинена, приводящей к терпину. Выскажите свои соображения по поводу основного изомера, который образуется при этом.

3. Выскажите свои соображения по поводу механизма реакции окисления α -терпинена в **Ч**.

4. Под каким названием известно соединение **Ч**, что вы еще знаете о его свойствах?

18.42. При фотохимическом окислении тетразамещенных алкенов кислородом образуются обычно малоустойчивые соединения

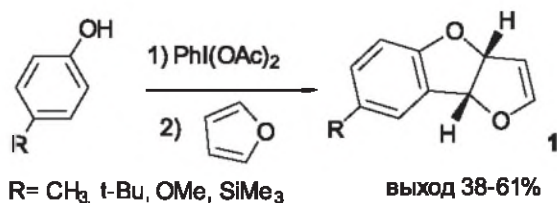
типа А, которые легко восстанавливаются алюмогидридом лития в гликоли Б, а при небольшом нагревании они превращаются в кетоны. Последнее превращение интересно тем, что оно сопровождается довольно интенсивной хемилюминесценцией. Именно протекание подобного превращения обеспечивает свечение светляков – жуков семейства *Lampyridae*. В принципе, это явление полезно и для использования в аналитической химии, но для этого нужны сравнительно более устойчивые соединения типа А, и одним из лучших в этом отношении является продукт окисления адамантилиденадамантана.

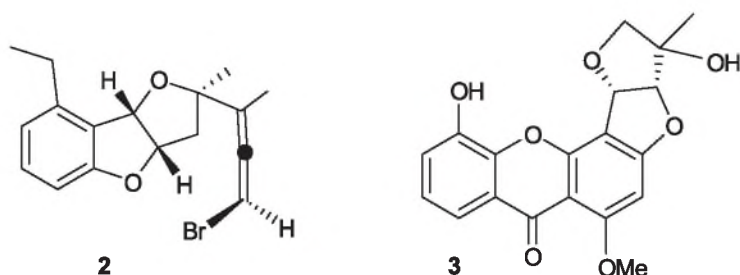


Задания:

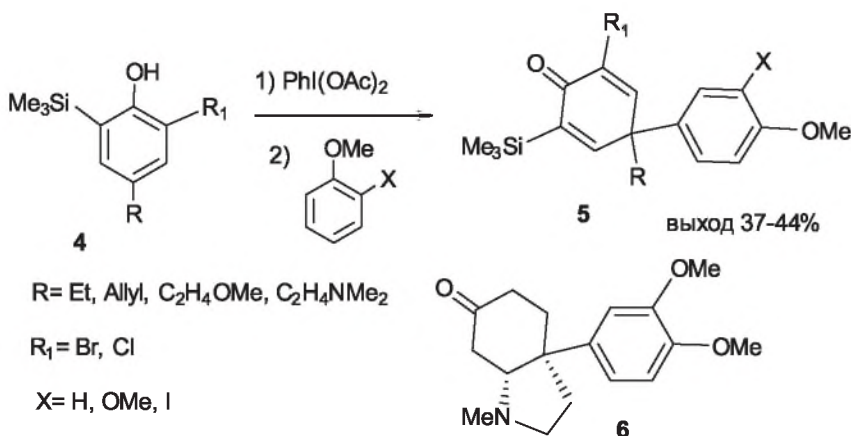
1. Изобразите структуры всех соединений, о которых идет речь.
2. Выскажите свои соображения по поводу механизма реакции, приводящей к А.
3. Адамантилиденадамантан синтезируют из адамантанона (как?), который, в свою очередь, образуется с высоким выходом при взаимодействии адамантана с олеумом при нагревании до 60–70°C. Приведите возможный механизм этой реакции.
4. Приведите синтез адамантана, используя бензол в качестве единственного органического соединения.

18.43. Недавно показано, что *пара*-замещенные фенолы при действии диацетоксидбензола в присутствии фурана превращаются в соединения 1 с необычным трициклическим дигидрофуробензофурановым остовом. Подобный остов присутствует в природных соединениях 2 и 3, проявляющих антилейкемическую активность.





Орто- и *пара*-тризамещённые фенолы **4** в тех же условиях превращаются в продукты диенонового типа **5**. Подобные структурные фрагменты присутствуют в молекулах амарилисовых алкалоидов (*Amaryllidaceae alkaloids*), которые являются эффективными ингибиторами повышенной к серотонину чувствительности. Перспективность обнаруженного синтетического подхода подтверждена, например, синтезом на его основе мезембрина **6**, ранее выделенного из *Scelletium tortuosum* – растения, которое аборигены южной Африки с древних времён используют как психотропное средство.



Предложите механизм превращений указанных соединений фенольного ряда в структуры **1** и **5**.

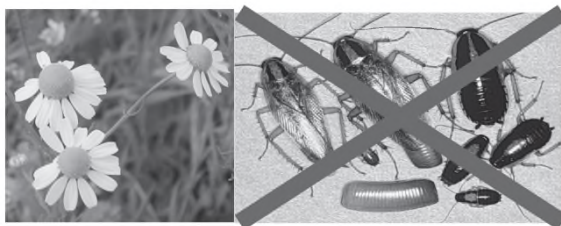
Указания:

1. Обратите внимание на используемый в приведенных превращениях реагент – диацетоксийодбензол. Какие химические свойства он должен проявлять?

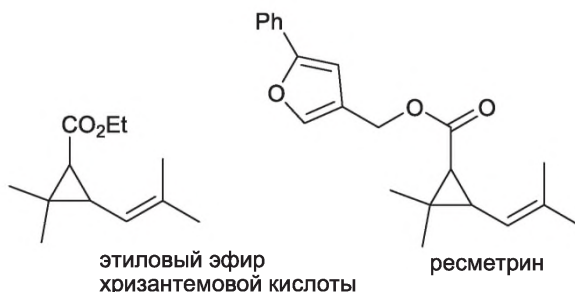
2. Что общего между реагентами – фураном и эфирами фенола, используемыми в описываемых превращениях? Можно ли ожидать,

что в указанном превращении будет участвовать, например, пиридин или ацетофенон?

18.44. Сухие измельченные цветки ромашки далматской (пиретрум) издавна использовались при борьбе с клопами, блохами, муравьями, мухами. Биологическая



активность пиретрума обуславливается наличием в составе этой ромашки производных хризантемовой и пиретриновой кислот. В настоящее время проводится активный поиск синтетических аналогов этих соединений, которые носят общее название пиретроиды. Типичным представителем синтетических пиретроидов является ресметрин, который синтезируют перэстерификацией этилового эфира рацемической хризантемовой кислоты соответствующим спиртом.



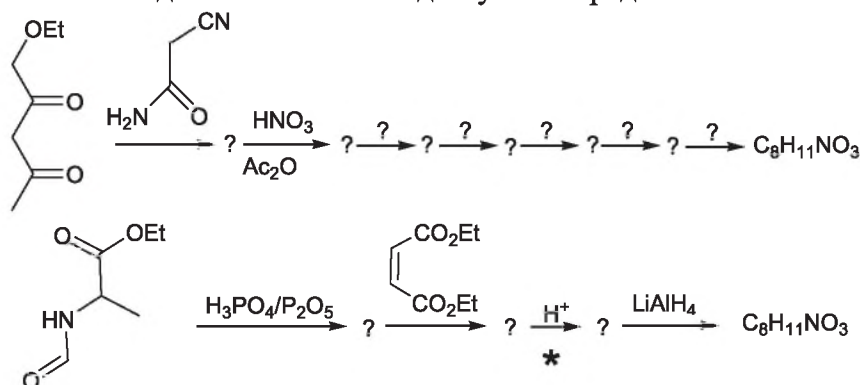
В свою очередь, этиловый эфир хризантемовой кислоты синтезируют в одну стадию из доступного 2,5-диметилгексадиена-2, причем если реакция проводится в присутствии хирального медного катализатора, образуется исключительно 1*R* диастереомер, который и обладает биологической активностью.

Задание: предложите метод синтеза ресметрина из простых и доступных органических соединений. Учтите, что речь идет о промышленном синтезе указанного соединения, и, следовательно, все стадии должны быть максимально простыми и приводить к образованию одного основного продукта. Изобразите строение продукта, имеющего конфигурацию (1*R*, 3*R*).

18.45. Ниже приведены две схемы синтеза одного из хорошо известных биологически активных соединений. В первой схеме каж-

дой стрелочке соответствует одна стадия, но не указаны реагенты, во второй реагенты указаны.

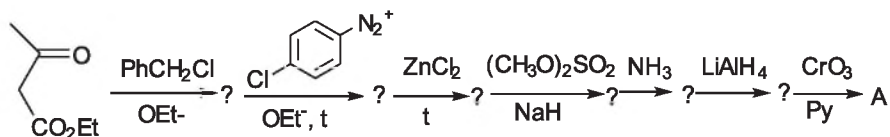
Расшифруйте обе цепочки и приведите механизм на стадии, отмеченной «*». Кроме того, предложите альтернативный путь синтеза того же соединения из любых доступных предшественников.

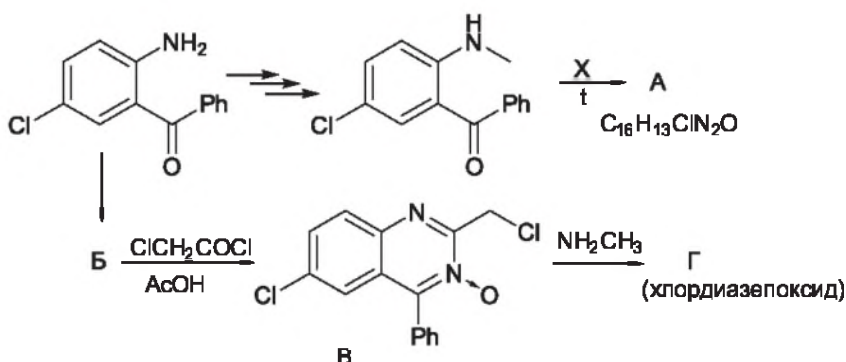


18.46. Одним из первых широко распространенных психоактивных веществ, обладающих седативным, снотворным и анксиолитическим (уменьшение тревожности) действиями, был препарат с торговым названием «Валиум». Еще одно название этого препарата – диазепам (соединение А в схеме). Введение в лечебную практику препаратов такого типа существенно сократило применение барбитуратов. Правда, как и в случае барбитуратов, к этим соединениям также развивается привыкаемость (зависимость).



Расшифруйте цепочки превращений, ведущие к диазепаму, установите строение продуктов всех реакций и строение реагента X.





Исторически же первый препарат подобной структуры (хлордiazепоксид, $C_{17}H_{17}ClN_3O$) был синтезирован из того же исходного производного бензофенона в три стадии, как указано на схеме, и выпущен на рынок швейцарской фармацевтической компанией F. Hoffmann-La Roche Ltd под торговым названием «Либриум». Укажите механизм реакции на стадиях Б \rightarrow В и В \rightarrow Г.

18.47. Алкалоид атропин содержится в растениях семейства пасленовых и многих видах дурмана. Атропин обладает сложной биологической активностью, связанной с тем, что он способен связываться с холинорецепторами. По химическому строению это сложный эфир, при гидролизе которого образуются

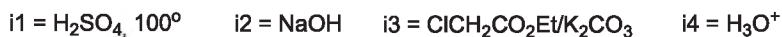
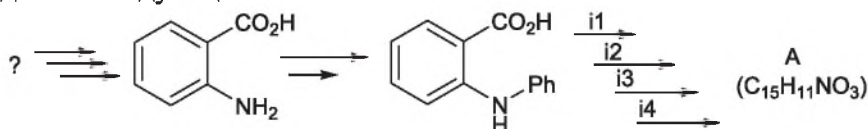


3-гидрокси-2-фенилпропионовая (троповая) кислота и спирт А (тропин), окислением которого можно получить циклический кетон Б, последующее восстановление которого по Кижнеру – Вольфу дает бициклическое соединение В тропан ($C_8H_{15}N$). С использованием последовательностей реакций алкилирования и Гофмановского расщепления тропан может быть превращен в циклогептадиен. Спирт А может существовать в виде двух геометрических изомеров, каждый из которых оптически неактивен.

1. Предложите метод синтеза атропина из простых органических соединений (С-2), бензола.

2. На рисунке изображено южноамериканское растение семейства *Erythroxylum*, имеющее отношение к задаче. Что бы это могло быть? Что вы знаете об алкалоидах этого растения?

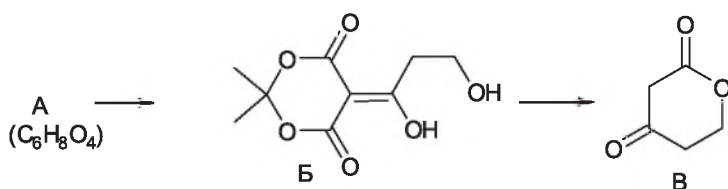
18.48. Препарат циклоферон – растворимое в воде вещество состава $C_{22}H_{26}N_2O_8$. При подкислении раствора в осадок выпадает вещество **A** состава $C_{15}H_{11}NO_3$. **A** – низкомолекулярный индуктор интерферона (стимулирует в организме человека продукцию собственного интерферона, который способствует формированию защитного барьера, препятствующего инфицированию организма вирусами и бактериями, а также регулирует состояние иммунной системы и ингибирует рост злокачественных клеток, оказывает противовирусное, иммуностимулирующее, противовоспалительное действие). При подщелачивании оставшегося раствора с некоторым трудом можно добыть вещество **B** (оно очень хорошо растворимо в воде). Циклоферон обладает тем же биологическим, но более выраженным действием, что и вещество **A**. В промышленности **A** производят по следующей схеме:



Вещество **B** при взаимодействии с фенилгидразином образует тот же озазон, что и фруктоза (предложите механизм этой реакции), реакция с избытком уксусного ангидрида приводит к смеси двух эпимерных пентаацетатов, а при последующем взаимодействии с метанолом в кислой среде и нитритом натрия в среде уксусной кислоты, образует соединение **C** состава $C_8H_{16}N_2O_6$. При взаимодействии **B** с избытком иодной кислоты не образуется CO_2 .

1. Предложите строение всех упомянутых веществ.
2. Расшифруйте цепь превращений, ведущих к **A** с указанием реагентов и условий проведения реакции.
3. Предложите свой собственный вариант получения **A**.

18.49. При взаимодействии соединения **A** ($C_6H_8O_4$) с пропиолак-тоном образуется соединение **B**, которое при нагревании в ТГФ образует лактон **B**.

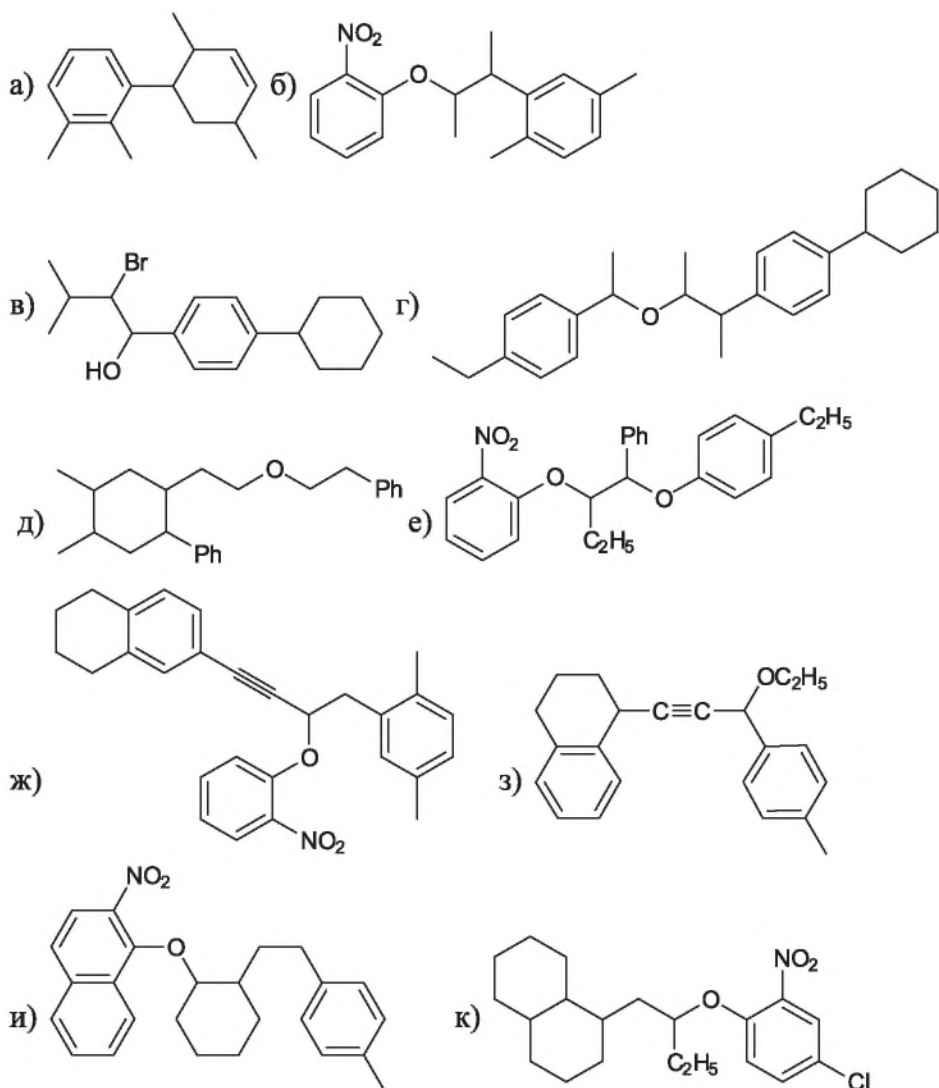


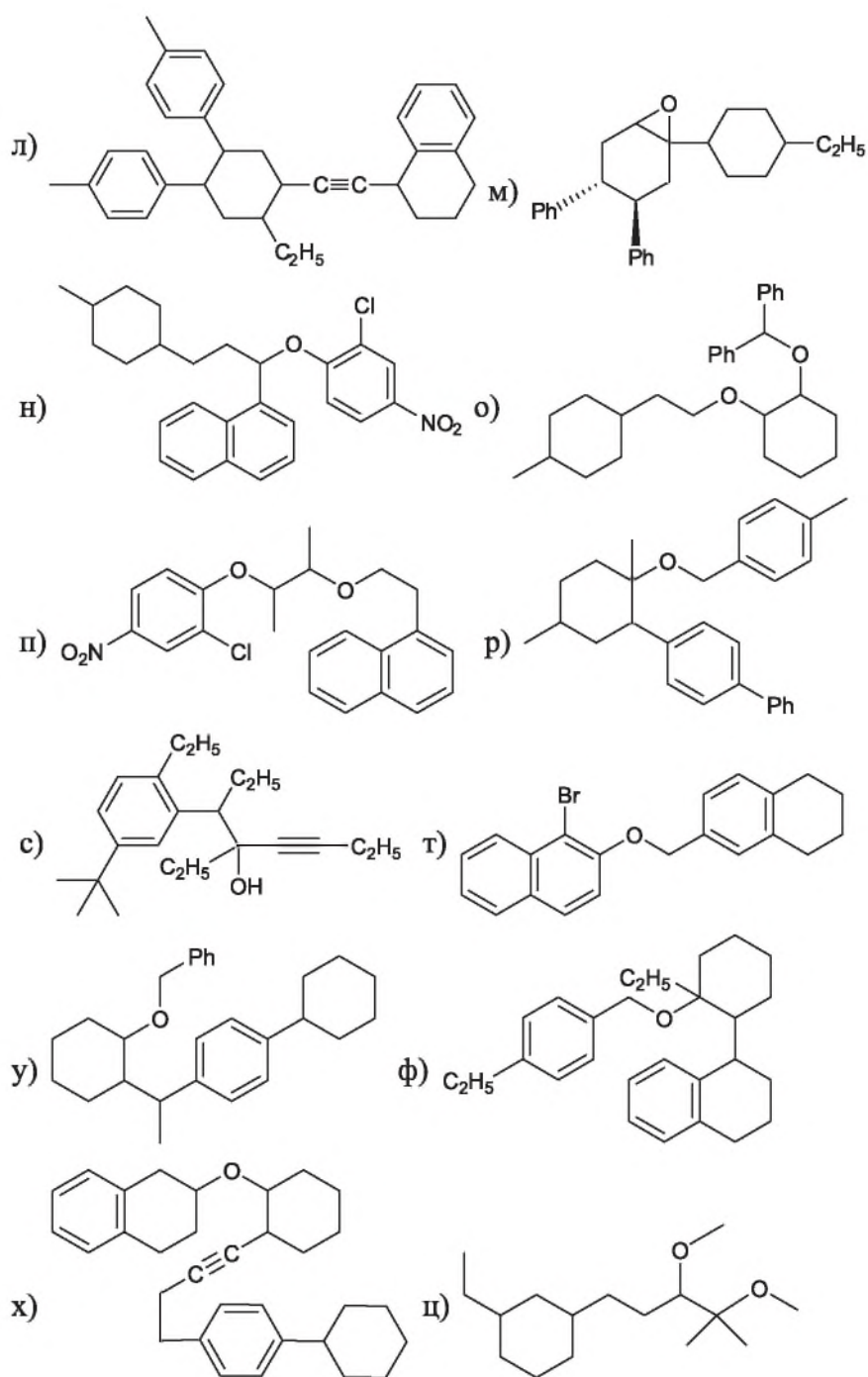
1. Предложить метод синтеза **A** из любых органических соединений не более чем с тремя атомами углерода в молекуле.
2. Предложить метод синтеза пропиолактона из метанола и любых неорганических соединений.
3. Предложить механизм превращения **Б** в **В**.
4. Предложите строение продукта, образующегося в две стадии из **A** при взаимодействии его с бутиролактоном и последующим нагреванием.

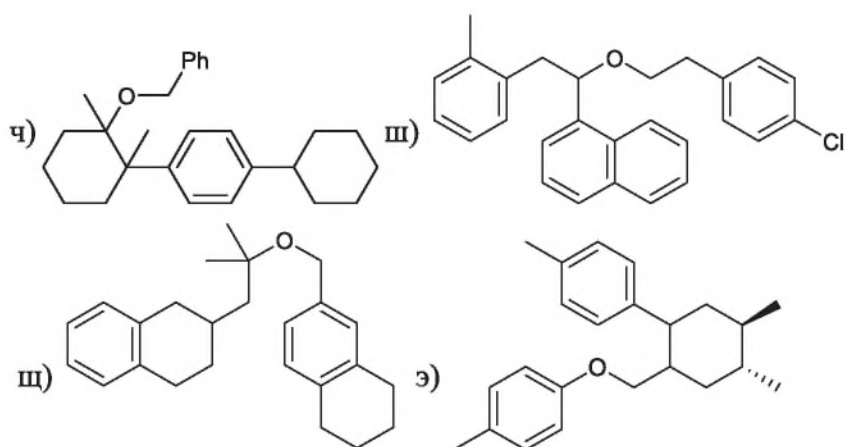
19. Примеры задач, предлагаемых студентам-химикам на экзамене по органической химии

19.1. Зимняя сессия (темы 1–9)

Предложите метод синтеза соединения приведенной структуры из неорганических реагентов:

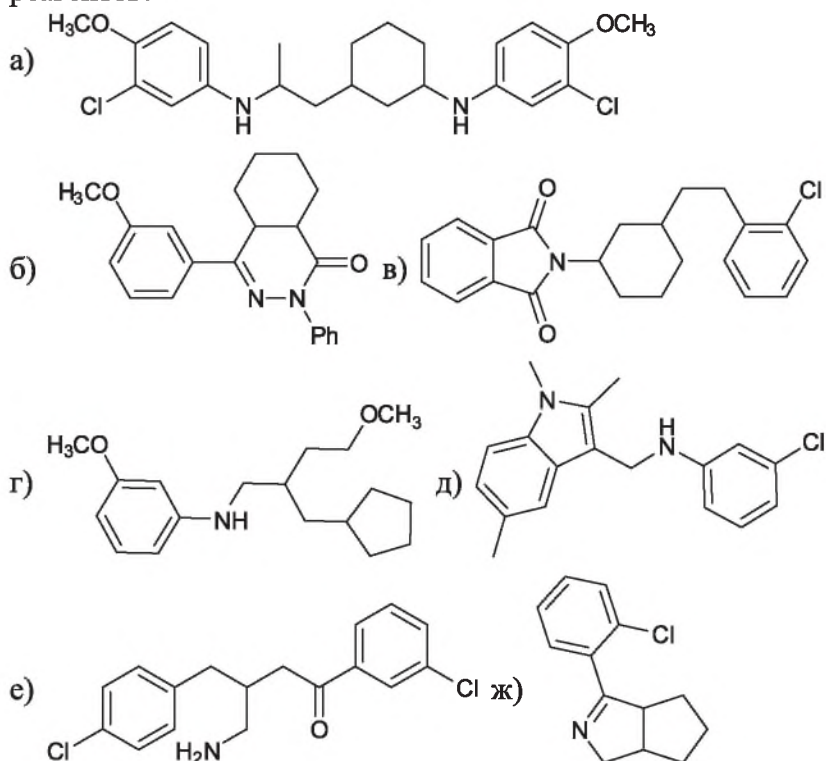


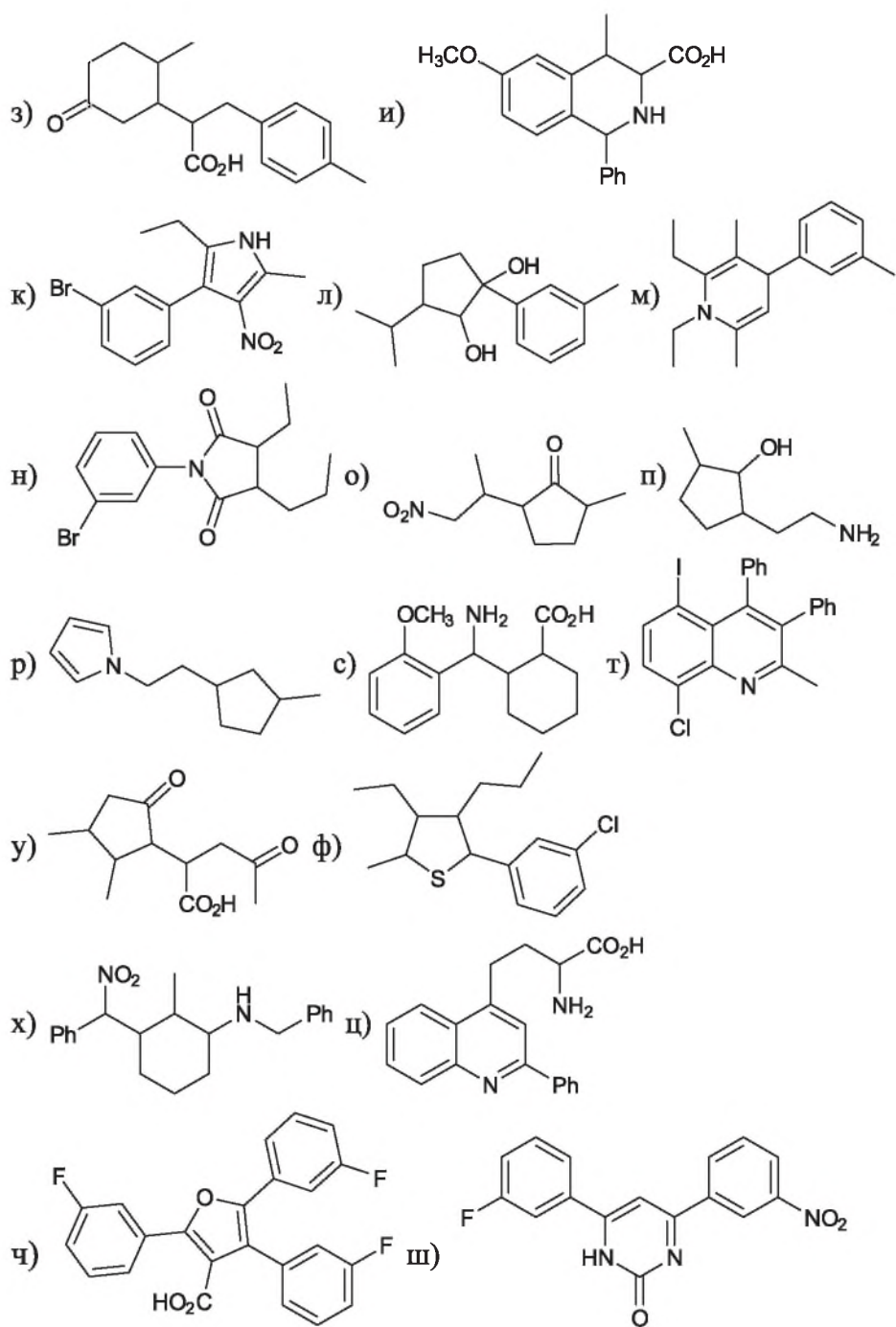


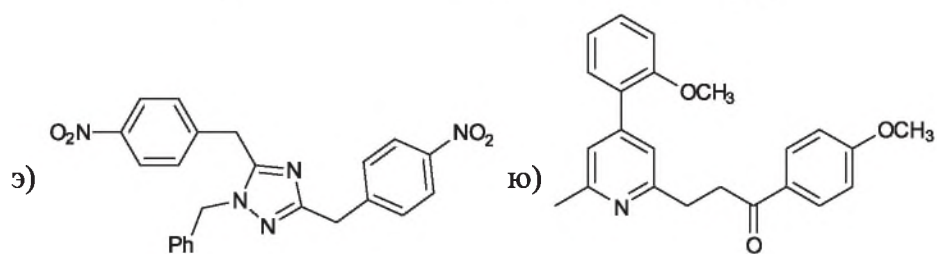
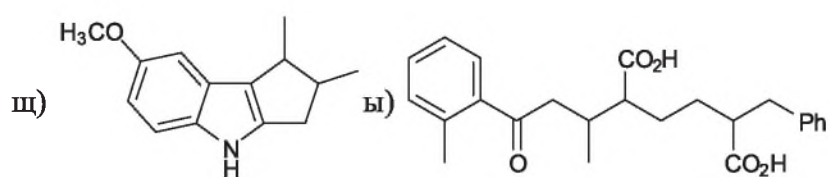


19.2. Летняя сессия (темы 10–17)

Предложите метод синтеза соединения приведенной структуры из метанола, этанола, бензола и/или нафталина и неорганических реагентов:







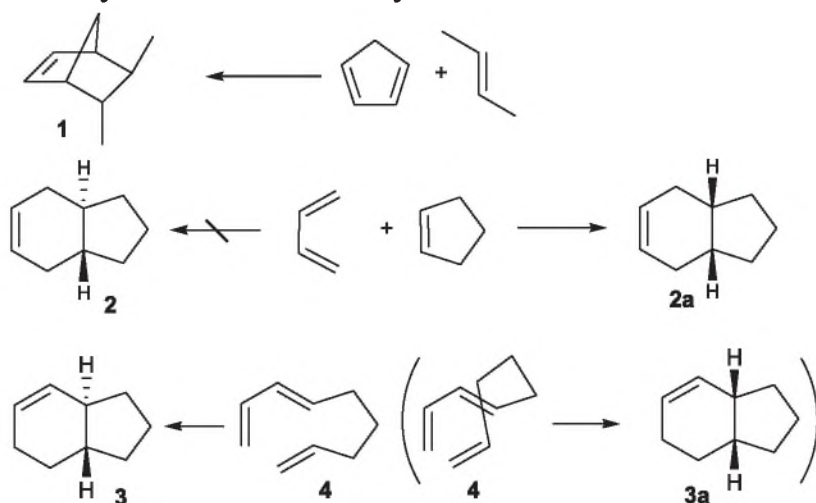
20. Рекомендации по решению типовых задач (вместо самих решений)

В настоящем разделе будут рассмотрены самые общие подходы к решению предлагаемых в задачнике задач не по классам соединений, а по их типу.

20.а. Задачи – «одноходовки»

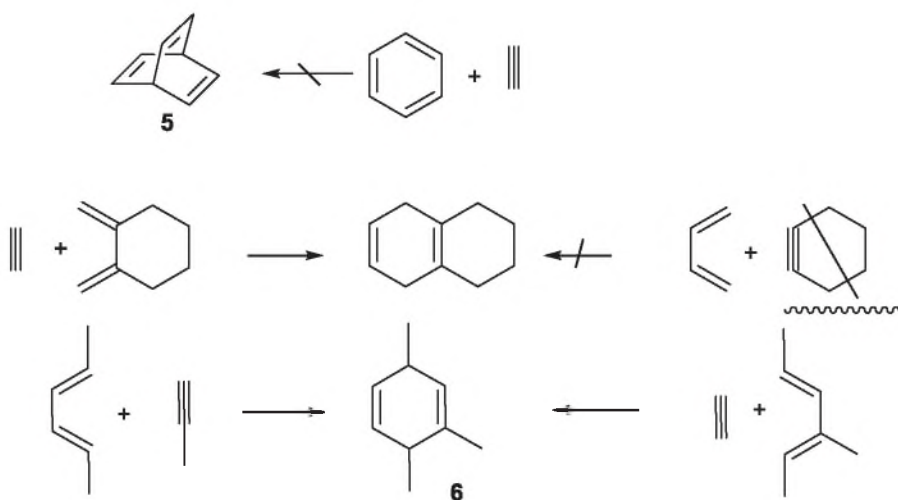
Простейший тип задач – вопросы, на которые просто надо дать ответ (решение в одну стадию). Примерами таких заданий являются, например, все задачи из раздела 1 «Общие сведения о строении органических молекул». Понятно, что для того, чтобы ответить на поставленные вопросы, достаточно просто владеть материалом, даваемым в курсе лекций. Подобного же типа задания, которые условно можно назвать «солнышком», представляют из себя превращения одного данного соединения в условиях, указанных в задании, см., например, задания 6.2., 6.3 и др. Иногда «солнышко» усложняется тем, что приведенное соединение не реагирует в указанных условиях, и задача состоит в том, чтобы это не идущее превращение указать.

К тому же типу относятся задачи, основанные на реакции Дильса – Альдера (раздел 5 «Диены»), например 5.1. Понятно, что соединение теоретически может быть продуктом указанной реакции только в случае наличия в молекуле циклогексенового кольца.



Во-вторых, надо помнить, что реакция Дильса – Альдера является синхронным процессом, и учитывать стереохимические особенности продукта при подборе пары реагентов. Так, соединение **1** может образоваться при взаимодействии цикlopentадиена (диен) именно с *транс*-бутеном-2 (задача 5.1 (д)). Именно вследствие этого (стереохимические особенности) может оказаться так, что производное циклогексена не может быть продуктом реакции Дильса – Альдера. Например, структура **2** формально могла бы быть получена из цикlopентена и бутадиена, но учитывая синхронный характер процесса, продукт не может иметь указанную геометрию. Она была бы достижима только для *транс*-циклопентена, но он не существует, поэтому должен образовываться только *цис*-изомер **2a** (задача 5.1 (о)). С другой стороны, во внутримолекулярной реакции триена **4** образование изомерного продукта **3** с *транс*-конфигурацией уже возможно. В данном случае (C-C связь между узловыми атомами образуется в ходе реакции) стереохимия присоединения зависит от взаимной ориентации диенового и диенофильного фрагмента в переходном состоянии, причем оба варианта в нашем примере достижимы за счет конформационного вращения насыщенного фрагмента, поэтому и продуктами реакции будут оба изомера **3** и **3a**.

Третье обстоятельство – надо помнить, что, например, бензол и его производные, нафталин, как правило, не могут выступать ни в качестве диена, ни в качестве диенофила по причине своей ароматичности и, как следствие, – инертности в таких реакциях. В этой связи соединение **5** не может быть продуктом реакции Дильса – Альдера (задача 5.1 (н)). И наоборот, ни диеном, ни диенофилом не могут быть антиароматические соединения, например циклобутадиен. Всегда надо вначале оценить возможность существования соединения. Еще один пример – это циклогексин, который мог бы выступить в роли диенофила, только он не существует.



Четвертое – следует всегда быть внимательным по отношению к производных циклогексадиена-1,4, которые часто могут быть получены двумя способами, например соединение 6 (*задача 5.1 (и)*), и оба решения необходимо указать.

И последний «смешной», но полезный совет для решения задач на реакцию Дильса – Альдера – посчитайте количество хотя бы неводородных атомов в продукте и в реагентах, «удивительно», но оно должно совпадать...

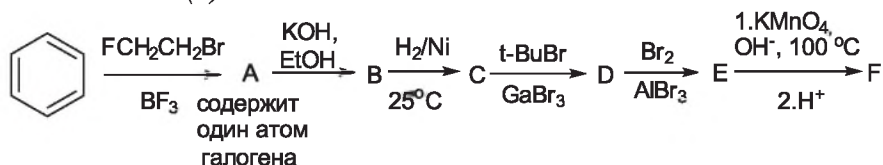
Задачи на тему реакций Дильса – Альдера могут быть несколько усложнены тем, что нарисован не сам продукт, а результат его вполне очевидных трансформаций (*задача 5.5*), но принципиально ее решение ничем не отличается от обычных, если нет сомнений о том, что может произойти с кратной связью C=C, например, при окислении перманганатом в кислой среде и в случае других типичных реакций алкенов.

20.6. Цепочки простые

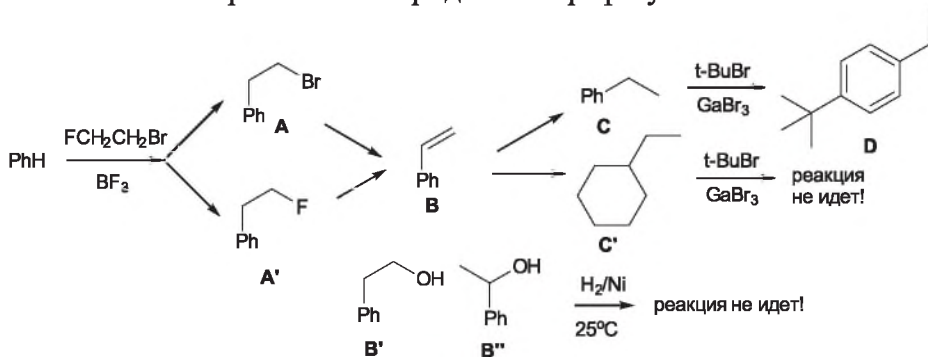
Практически во всех разделах задачника можно встретить задачу с примерно такой формулировкой: «Заполните цепочку превращений». Традиционно такой тип задач является достаточно простым – по большей части все превращения в цепи (особенно в начале) являются вполне тривиальными и однозначными, но могут возникнуть и осложнения. Проблема заключается в том, что органическая химия хотя и наука, но не вполне точная – очень часто возможно протекание

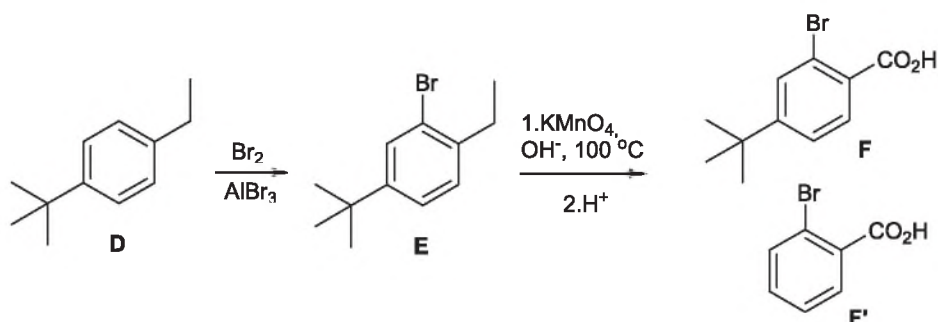
побочных процессов, и если решающий задачу вместо основного процесса, залуманного автором, напишет даже разумный, но не предусмотренный авторами вариант протекания реакции, он может прийти к тому, что невозможно будет написать разумную реакцию для следующей стадии. Таким образом, дополнительным критерием правильности решения каждой отдельной стадии является наличие простого варианта написания следующей стадии – если его нет, то вы ошиблись на предыдущей стадии. Рассмотрим несколько примеров.

Задача 7.24 (б)



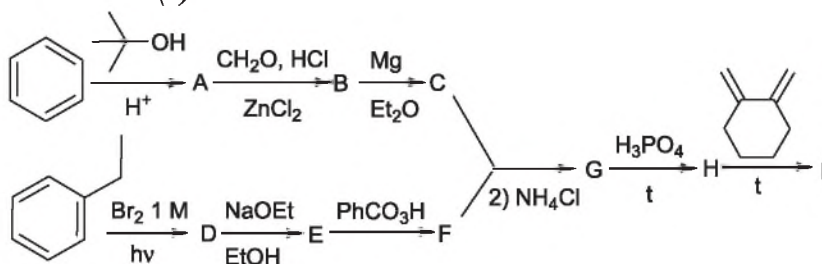
Возможные варианты решения представлены ниже. Для первой стадии существует два разумных варианта, не противоречащих стадии второй, правильным является вариант **A**. Вторая стадия – реакция элиминирования (задумано образование продукта **B**), но может пройти и реакция замещения с образованием продуктов **B'** и **B''**, но эти два продукта можно отместить следующей стадией – гидрирование бензольного кольца в указанных условиях не происходит, забываем про них. На следующей стадии происходит гидрирование двойной связи C=C (продукт **C**). Структура продукта полного гидрирования **C'** противоречит следующей стадии, где явно подразумевается алкилирование по Фриделю – Крафтсу.





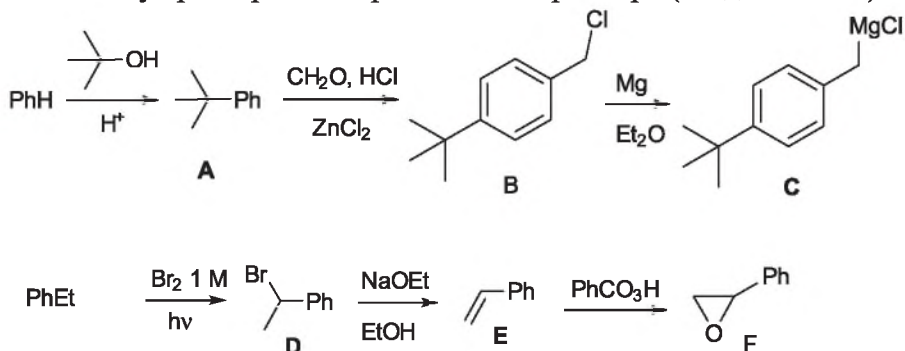
О последней «стрелке» – первая стадия очевидна – окисление «до конца» – до карбоксильной группы (продукт **F**), которая в щелочной среде будет существовать в виде аниона. И тогда последняя стадия – просто подкисление карбоксилат-аниона в карбоновую кислоту. Но на второй стадии возможен и вариант детретбутирования (продукт **F'**), правда надо помнить о том, что реакция детретбутирования, по сути, это реакция ароматического электрофильного замещения, в которой электрофилом является протон. Поэтому для протекания подобной реакции с соединением **F** (а оно дезактивировано двумя акцепторными заместителями!), требуется по крайней мере нагревание, о чем в условии ничего не сказано.

Задача 9.11 (e)

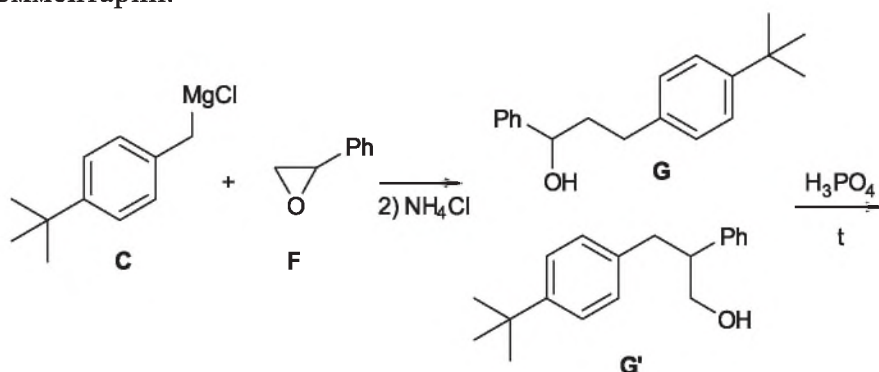


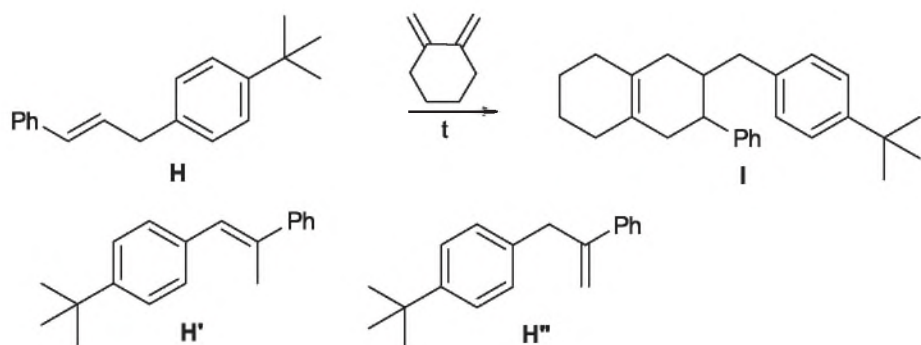
Тот факт, что соединение **C** – это именно магнийорганическое производное, а не продукт реакции Вюрца, следует из того, что оно потом реагирует с каким-то слабым электрофилом. Бромирование этилбензола идет именно по этильной группе (в бензильное положение), что видно из следующей стадии – если бы реакция почему-то пошла бы в кольцо, то следующая стадия не могла бы пройти в указанных условиях (продукт **D**). То, что **E** – именно алкен, а не продукт нуклеофильного замещения (простой эфир), очевидно из того факта, что алкены в отличие от простых эфиров окисляются

надкислотами с образованием эпоксидов (продукт F), а последние вполне могут реагировать с реагентами Гриньяра (соединение C).



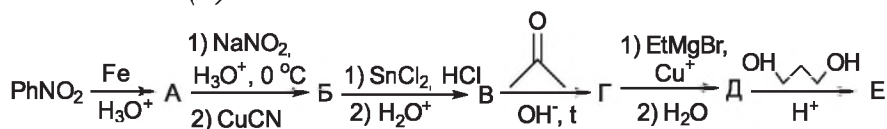
Взаимодействие C с F – не вполне очевидная и однозначная стадия – реакция происходит по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения (S_N2), и если говорить только о стерической доступности, то продуктом реакции должен быть продукт G, но второе возможное нуклеофильной атаки – атом углерода вторичный, но находящийся в бензильном положении. В этом случае должен образовываться спирт G'. Какому направлению реакции следует отдать предпочтение – правильный ответ: «по тому – куда указал лектор». Дать настоящий ответ на этот вопрос может только эксперимент, результаты которого студент, изучающий базовый курс органической химии, знать не обязан. Как же быть в таких случаях? Лучше всего писать оба возможных, разумных и не противоречащих следующим стадиям варианта, давая соответствующие комментарии.



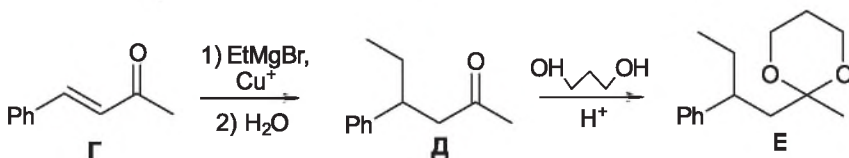
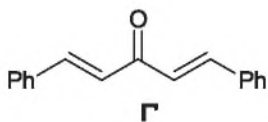
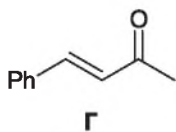
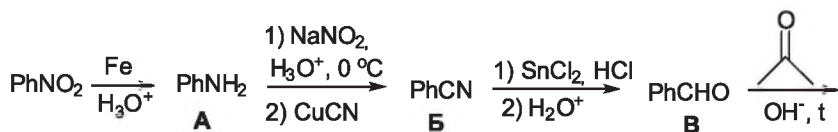


При дегидратации двух спиртов **G** может образовываться три алкена, наименее вероятный из которых – **H''**. То, что это именно реакция дегидратации, видно, разумеется, из условий реакции (нагревание спирта с кислотой, анион которой является слабым нуклеофилом). К тому же последняя стадия, очевидно, реакция Дильса – Альдера.

Задача 12.3 (м).

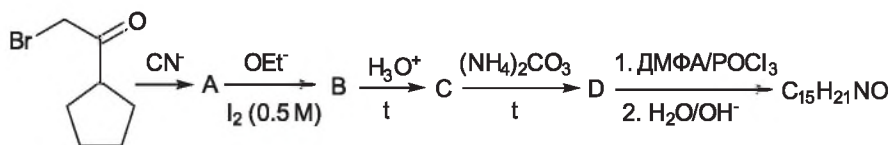


Первые две стадии должны быть очевидны для студентов, минимально подготовившихся к решению таких задач. Третья стадия – не очень распространенное превращение-восстановление по Стефену.

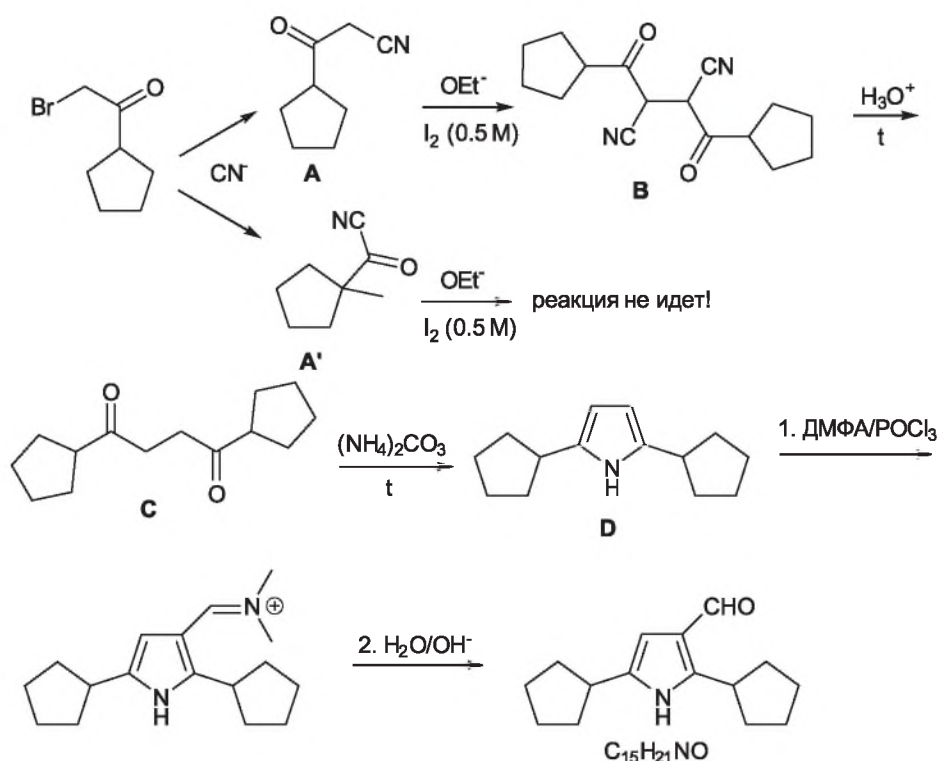


Подсказкой, что речь идет об образовании карбонильного соединения (в данном случае – бензальдегида), является следующая стадия – реакция конденсации с ацетоном в щелочной среде при нагревании. Из указания, что реакция идет при нагревании, делаем вывод о том, что речь идет о конденсации по типу кротоновой. Соотношение реагентов не указано. В таких случаях лучше рисовать продукты 1:1, в данном случае это бензальацетон (Г), хотя может (и действительно также образуется) соединение Г' – дибензальацетон, но если вы его не напишите, в данном случае значение не имеет. Следующая стадия опять же указывает на то, что соединение Г – α,β -ненасыщенное карбонильное, а то, что в данном случае происходит 1,4-присоединение, вытекает из последней стадии – взаимодействия Д с 1,3-гликолем – типичная реакция карбонильных соединений, приводящая к 1,3-диоксанам.

Задача 17.11 (б)



Уже на первой стадии этой цепочки можно предположить образование двух продуктов – замещения (нитрила β -кетокислоты А) и перегруппировки Фаворского (нитрила α -кетокислоты А'). Условия следующей стадии типичны для окислительной димеризации сильных СН-кислот (β -дикетонов, β -кетозэфиров и т. п.). Следовательно, на первой стадии подразумевается образование именно нитрила β -кетокислоты А, и строение продукта следующей стадии В достаточно очевидно. Гидролиз нитрильной группы в принципе происходит и без нагревания (следующая стадия), но поскольку в условиях указана повышенная температура, значит речь идет и о декарбоксилировании промежуточно образующейся β -кетокислоты.



Последующие стадии не должны вызывать затруднений – они вполне типичны. Вначале происходит образование производного пиррола по реакции Пааля – Кнорра, а затем реакция Вильсмайера, продуктом которой (после гидролиза) является альдегид **D**. По поводу последней стадии надо отметить следующее – в ней тоже не указано соотношение реагентов, но поскольку в ходе реакции в молекулу входит сильноакцепторный заместитель, реакция дизамещения происходить не может. В молекуле пиррола **D** оба α -положения заняты, и потому реакция идет по свободному β -положению.

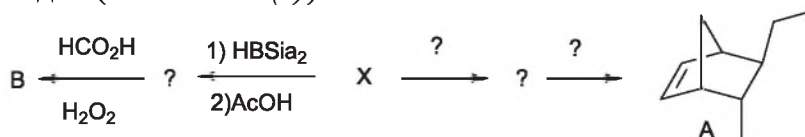
20.в. Цепочки с пропущенными данными

Эта разновидность цепочки имеет элементы синтеза заданной структуры в указанное количество стадий. Может сложиться впечатление, что синтезировать заданную молекулу в определенное количество стадий сложнее, чем в произвольное, но в действительности это не так. Ограниченное количество стадий позволяет найти

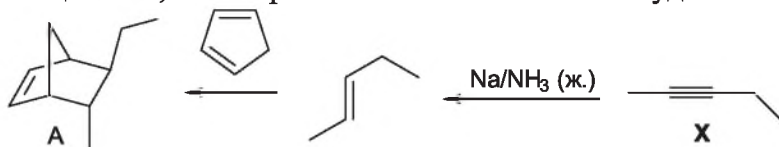
наиболее рациональный способ синтеза, а не любой, который может оказаться проблематичным.

Простейший пример – в цепочке указаны продукты на всех стадиях, но не указаны условия. В принципе, это «линейный вариант солнышка» (см. ниже), пример – задача 6.9.

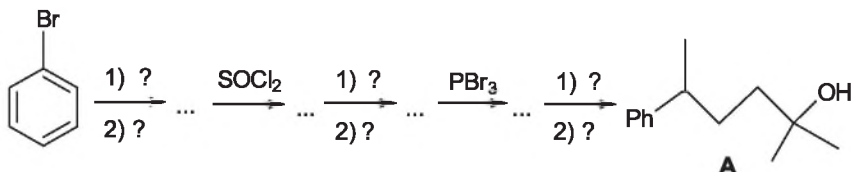
Теперь рассмотрим вариант цепочки, где не приведена структура исходного соединения, а есть только продукт, полученный из него в две стадии (задача 6.12 (а)).



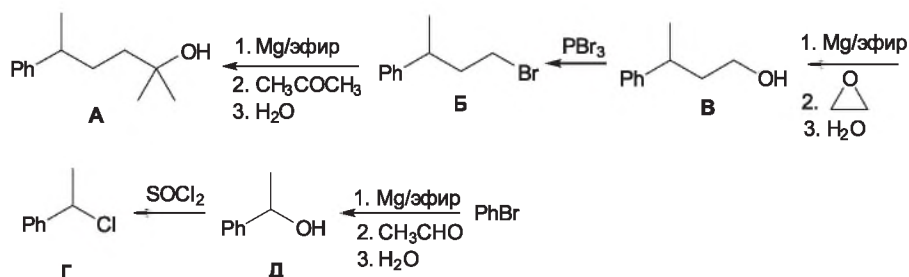
Вначале определим строение соединения **X**, из которого **A** может быть получено в две стадии. Всегда, когда задачей является синтез соединения заданной структуры, следует задать себе вопрос – продуктом какой реакции может быть данное соединение. Согласно условию задачи **X** – ациклическое соединение, следовательно, хотя бы один из реагентов, используемых в синтезе **A**, должен быть циклическим. В структуре **A** указана геометрия заместителей (*транс*-расположение), и этого можно достичь только с использованием синхронных реакций, например Дильса – Альдера. Следовательно, можно предположить, что последняя стадия в синтезе – взаимодействие циклопентадиена с *транс*-пентеном-2. *Транс*-алкены часто являются основным (но не единственным!) продуктом реакций элиминирования, практически единственный способ селективно получить именно *транс*-изомер – это селективное восстановление алкина, например, натрием в жидком аммиаке. Таким образом, **X** – это пентин-2, и у нас осталось решение обычной цепочки, на котором мы останавливаться не будем.



Задача 9.14 (б)



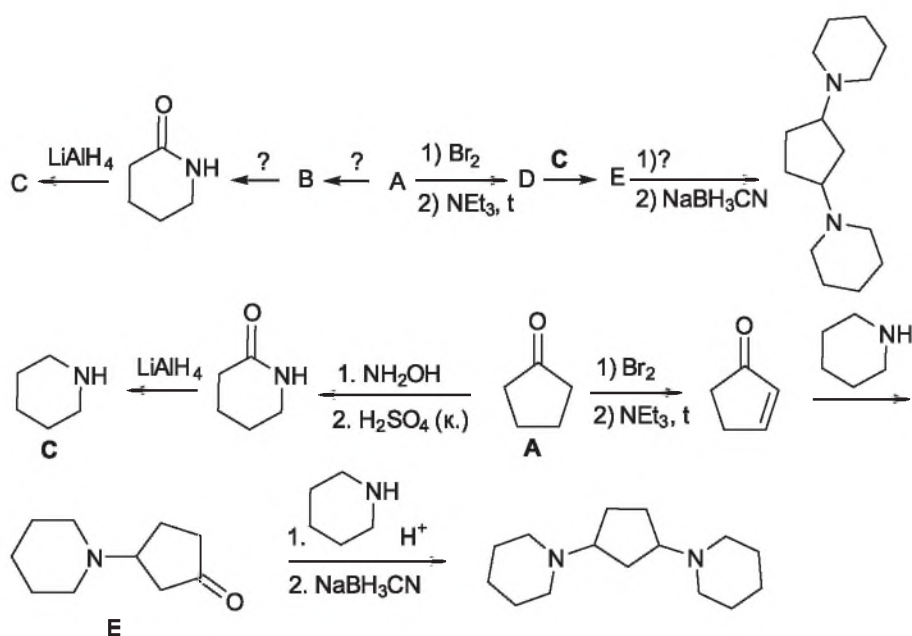
Очевидно, основой цепочки является использование реагентов Гриньяра (см. название раздела). Подтверждением этого предположения служат реакции с приведенными реагентами, позволяющие, очевидно, превращать спирты (продукты реактивов Гриньяра с карбонильными соединениями и эпоксидами). Первое, что обращает на себя внимание, – это явно недостаточное количество указанных стадий (под стрелками). Причина этого проста – не указана стандартная обработка реакционных смесей (вода).



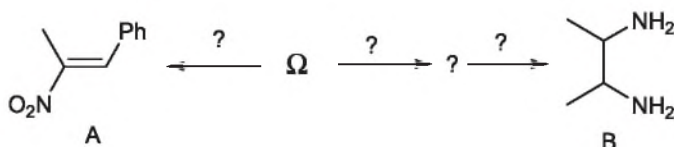
Достаточно общим принципом планирования синтеза, «стартового» из целевого соединения, является изучение возможности построения связи С-С в месте разветвления цепи, и потому последний этап – взаимодействие соответствующего магнийорганического соединения с ацетоном. Первичный спирт **В** можно получить в результате реакции либо с формальдегидом, либо с этиленоксидом, причем последний вариант является явно предпочтительным – меньше стадий из исходного соединения. Подбираем соответствующее галогенпроизводное (**Г**), и задача практически решена.

Задача 12.5 (а)

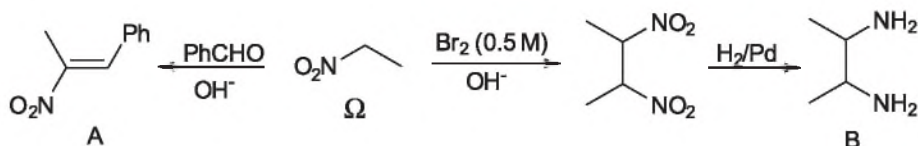
И в этой задаче у нас не дана структура исходного соединения, но имеются подсказки в виде конечного продукта (практически «предложить метод синтеза») и одного из промежуточных продуктов в левой части цепочки. Мы можем определить структуру соединения **С**, используемого в зашифрованной части цепочки. Наличие циклопентанового фрагмента в конечном продукте позволяет сделать вывод о том, что и в составе **А** он присутствует, и судя по реагентам, ведущим к **Д**, **А** это циклопентанол.



Задача 14.5 (в)



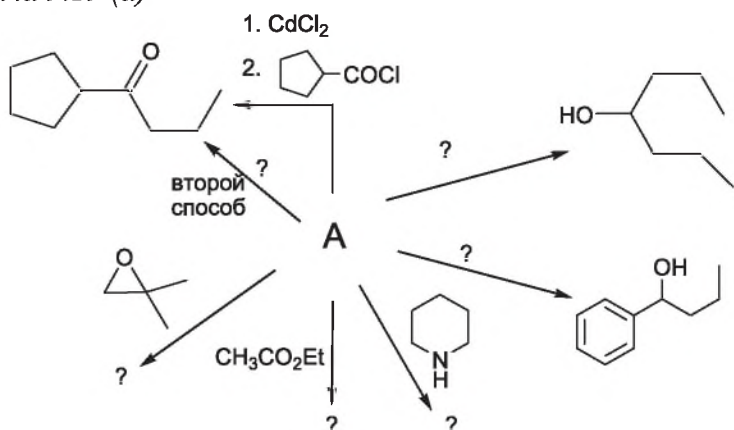
Нитроалкен **A**, очевидно, – продукт конденсации нитроэтана с бензальдегидом, а учитывая, что **B** – диамин, Ω , скорее всего, это именно нитроэтан.



20.г. «Инвертированное солнышко»

Для этого типа задач характерна структура «солнышка», но структура центрального соединения неизвестна, в отличие от продуктов превращений. Помимо этого, эта задача может содержать и

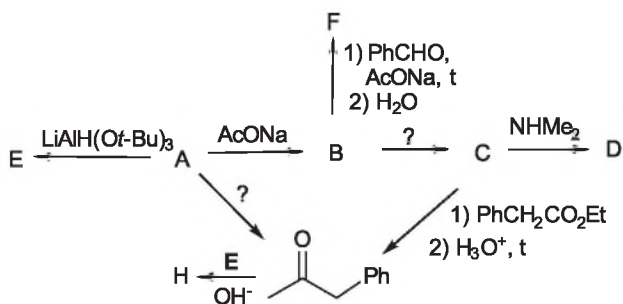
Задача 9.19 (а)



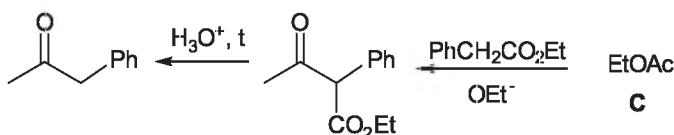
The diagram illustrates the versatility of Grignard reagent **A**, which is identified as PrMgX . The reactions shown are:

- Top Left:** Reaction with ethyl cyclopentanecarboxylate (**B**) via two steps: 1. CdCl_2 , 2. cyclopentyl-COCl.
- Top Right:** Reaction with 1. BuCHO followed by 2. H_2O to form 2-pentanol.
- Middle Right:** Reaction with 1. PhCHO followed by 2. H_2O to form 1-phenylethanol.
- Bottom Right:** Reaction with an imine (labeled IZ) followed by 2. H_2O to yield propylamine (PrH) and a piperidine ring coordinated to Mg^+ .
- Bottom Center:** Direct reaction with EtOAc to form a tertiary alkoxide OMgX .
- Bottom Left:** Reaction with an epoxide (propylene oxide) to form a secondary alkoxide OMgX .
- Left Side:** A vertical arrow indicates the conversion of a nitrile (cyclopentyl-CN) to an alcohol (cyclopentyl-CH₂-OH) via 1. H_2O and 2. H_2O .

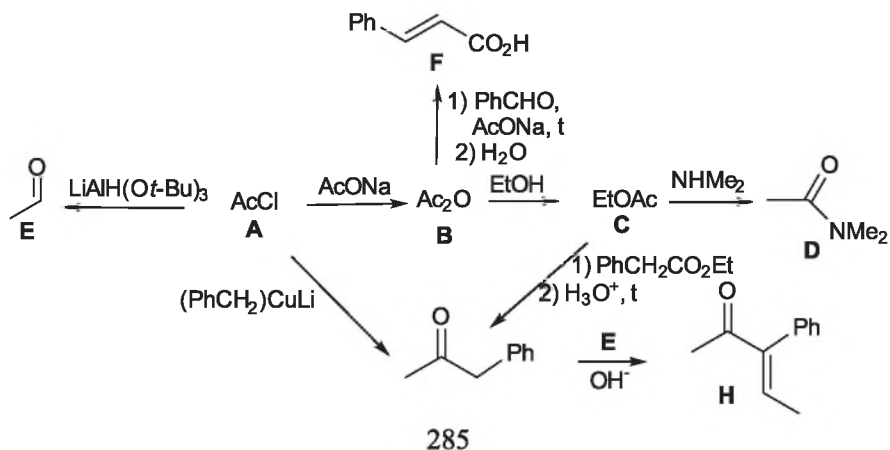
Задача 13.10 (д)



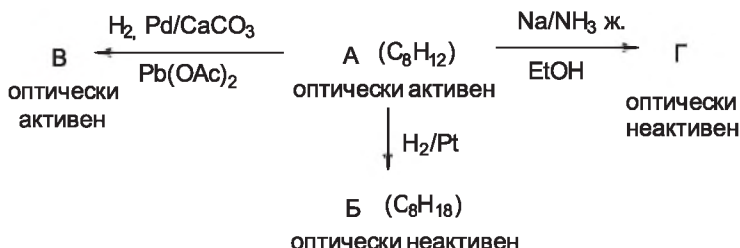
В этой задаче вообще нет ни одной более-менее определенной стадии: известное образуется из неизвестного, да еще и не в одну стадию... Единственная легко трактуемая информация – образование метилбензилкетона с участием этилфенилацетата с последующим гидролизом сложноэфирной группы и декарбоксилированием, что позволяет надежно установить структуру **C** как эфира уксусной кислоты, например этилацетата.



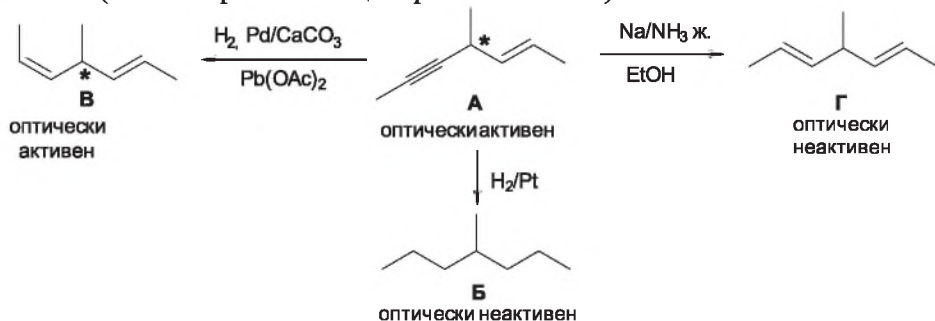
Теперь решаем следующую неопределенность – ведь мы не знаем, из чего **C** получен и в результате какой реакции. Можно предположить, что **B** – это тоже производное уксусной кислоты, и в этом случае **A** – тоже, причем **A** – хлористый ацетил, а **B** – уксусный ангидрид. Теперь проверяем, соответствуют ли наши предположения данным условиям – рисуем все зашифрованные реакции, задача решена.



Задача 6.10 (а)



В этой задаче вообще не дано ни одной структуры, а только молекулярные формулы и описание (наличие или отсутствие оптической активности), тем не менее она имеет строгое и единственное решение. Описываемые характеристики вещества **А** не только делают решение однозначным, но и помогают его найти (качественная реакция с реактивом Толленса). Естественно предположить, что хиральность молекулы или ее отсутствие связано не с наличием функциональных групп, а с особенностями углеводородного скелета, и сами по себе описываемые реакции никак не связаны с асимметрическим центром, а просто делают заместители при нем одинаковыми (оптическая активность исчезает), либо эти заместители модифицируются, но при этом остаются различными (оптическая активность сохраняется). Исходя из этих общих соображений легко вытекает представленное решение (асимметрический центр помечен «*»).



20.д. Синтезы

Надо сказать, что задачи, которые формулируются как: «Предложите метод синтеза указанного соединения» вызывают наибольшие сложности при решении, и это понятно – «солнышки» и «цепочки» решаются в небольшое количество шагов. С синтезом же

ситуация иная – необходимо самостоятельно разработать многоходовый план получения целевого соединения, что требует довольно свободного владения фактическим материалом. Иначе говоря, в данном случае знание фактического материала является не целью и результатом, а лишь средством.

В любом случае при недостатке опыта, позволяющего увидеть всю схему целиком, полезно начинать с ответа на вопрос – продуктом какой реакции является целевое соединение. Таких реакций может быть достаточно много, и не всегда понятно, какая из них задачу упрощает (в качестве исходных соединений в ней выступают более простые, а вернее – более доступные соединения), а какая нет. Для каждого из исходных соединений такой реакции можно задать точно таким же вопросом – продуктом какой реакции может быть он, и так до тех пор, пока мы не вступим в зону тривиальных реагентов. Так можно построить «генеалогическое древо» любого мыслимого соединения, и это называется ретросинтетическим анализом.

Человек, хорошо «загруженный» информацией о химических реакциях, но не имеющий опыта в решении подобных задач, может рисовать очень ветвистые «древа» с большим количеством бесперспективных ветвей, и для отсечения этих ветвей необходим опыт. Но даже и в этом случае найденное решение (правильное, практически выполнимое!) может оказаться неоптимальным – сложно учесть все возможности, и среди них может быть заложенное автором задачи некое нетривиальное превращение. В этом смысле решение подобных задач напоминает решение шахматных этюдов – ходы всех фигур известны, а вот их комбинаций и последовательностей может быть очень много.

Для начала несколько простых советов.

- Чаще всего продуктами реакций, используемых для построения скелета, являются алкены, спирты, кетоны, карбоновые кислоты (или их эфиры), нитросоединения. Остальные функциональные группы чаще получают из них, и составитель задачи, чтобы «спрятать» решение, на последних стадиях подразумевает модификацию этих групп. Например, превращение спирта в галогенпроизводное или в простой эфир, кетона – в оксим, сложного эфира – в амид. Поэтому полезно рассмотреть, как могут быть получены заданные функциональные группы из тех, которые были необходимы на стадиях построения скелета.

- Не следует увлекаться свободно-радикальными реакциями – они часто происходят не селективно.

- Не следует пытаться вводить в реакцию субстраты, содержащие много (в идеале – больше одной!) функциональных групп – может оказаться, что все они не являются инертными в планируемом превращении.

- «Нужные», но «подозрительные» с точки зрения их реакционной способности, функциональные группы можно, конечно, пытаться защитить какими-нибудь защитными группами, но надо помнить, что даже защита «работает» только в определенном диапазоне условий, будучи сама по себе функциональной группой. Кроме того, подавляющее большинство предлагаемых в задачнике синтезов решаются и без этого.

- При изучении скелета целевой молекулы надо особое внимание обращать на структурные особенности – разветвления и функциональные группы. Скорее всего, именно рядом с этими местами и происходит сборка молекулы (образование новых углерод-углеродных связей).

- Следует обратить внимание на симметричность молекулы. Не исключено, что ее надо будет «собрать из двух половинок».

- Рекомендуются посмотреть на расстояние между функциональными группами в ациклических молекулах и оценить, не может ли предшественником этой молекулы быть цикл «удобного размера» (пяти- или шестичленный).

Итак, мы определились с местами, где будет происходить сборка молекулы – какие углерод-углеродные связи планируется организовывать. Как отмечалось выше, не стоит слишком увлекаться гомолитическими (радикальными) реакциями. Следовательно, один из атомов углерода, который будет образовывать эту новую связь, должен выполнять роль электрофила, а другой – нуклеофила. Иначе говоря, на электрофильном атоме углерода должен быть по крайней мере частичный положительный заряд, а на нуклеофильном – частичный отрицательный. Речь не идет о карбокатионах и карбанионах – сгенерировать их в условиях одной реакции проблематично. Для того чтобы описать этот подход к планированию синтеза – введем такое понятие, как *синтон*. Синтон – это реальная или идеализированная структурная единица молекулы, которая может быть

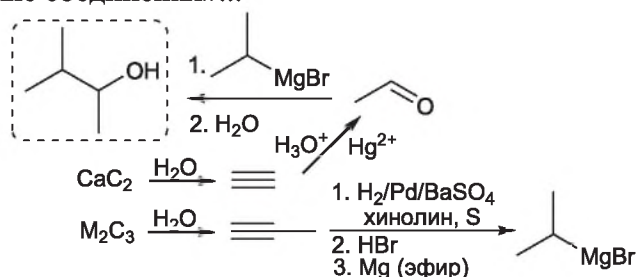
введена в химический синтез. Синтон сам по себе не существует как реальный химический реагент – это некая формальная частица (ион, радикал), которому соответствуют один или несколько реальных реагентов. Может быть и так, что одному реагенту соответствуют несколько разных синтонов. Такой реагент называется синтетическим эквивалентом данного синтона (или синтонов). Например, метильному катиону как синтону соответствует его синтетический эквивалент – реально существующий метилгалогенид, поскольку на атоме углерода имеется частичный положительный заряд. Метильному аниону соответствует метилмагнийгалогенид – связь углерод-магний поляризована таким образом, что на атоме углерода присутствует частичный отрицательный заряд. В конце концов, даже галогенид-ион – это синтон, а не реагент, и ему соответствуют синтетические эквиваленты – галогенидные соли. Таким образом, при разработке синтетической схемы молекулу мысленно можно разобрать на фрагменты и для каждого места будущей сборки подобрать подходящую пару синтонов и адекватных синтетических эквивалентов. В этом смысле планировать синтез можно начиная и не с целевого продукта, двигаясь в сторону более простых предшественников, а сразу разобрать молекулу на части с подбором синтонов. Такой способ планирования синтеза может оказаться более эффективным, чем ретросинтетический анализ, но для его выполнения нужно иметь больше опыта.

Прежде, чем перейти к рассмотрению конкретных примеров планирования синтеза, следует отметить, что в задачнике можно встретить задачи, отличающиеся длиной синтетического пути. Одно дело – предложить метод синтеза соединения в две-три стадии из данного исходного вещества, и совсем другое – свободное планирование синтеза, исходя из неорганических соединений. Совсем не обязательно короткие синтетические схемы придумать проще, чем длинные, но чаще это именно так. Поэтому «тренировки» лучше начинать с таких, достаточно коротких синтетических схем, с чего мы и начнем.

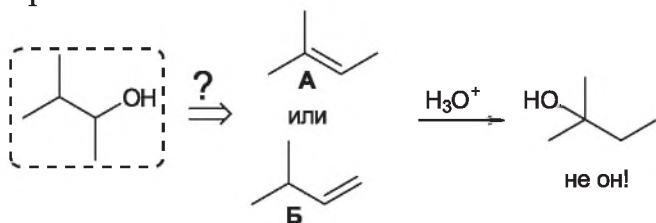
И последнее замечание – задачи по синтезу крайней желательно решать с использованием только тех превращений, которые рассматривают в данной теме, либо предшествующих, поскольку привлечение материала последующих разделов может сделать задачу

тривиальной и не позволит усовершенствовать собственные знания изучаемого раздела. Например, *задача 4.27 (д)*, раздел 4. «Алкены».

Приведенное ниже решение с использованием присоединения изопропилмагнийбромида к ацетальдегиду выглядит и является тривиальным, но здесь используются материалы раздела «Металлоорганические соединения»...

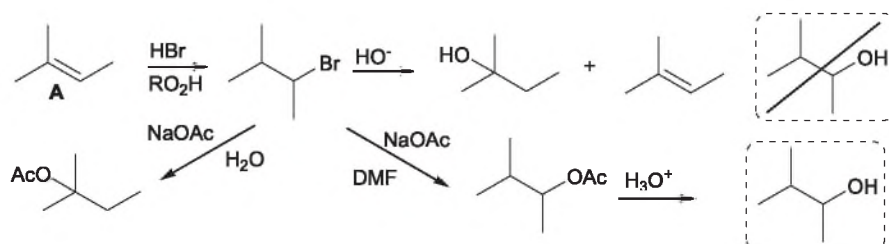


Теперь рассмотрим решение этой задачи «законными» методами. Очевидно, что целевой спирт может быть получен из одного из алкенов **A** или **B**, но в одну стадию это сделать невозможно – гидратация обоих алкенов приводит к одному и тому же, «ненужному» спирту. В первом случае реакция происходит по правилу Марковникова, а во втором – первоначально образующийся вторичный катион будет изомеризоваться в третичный, последующее присоединение к которому воды даст тот же третичный спирт.

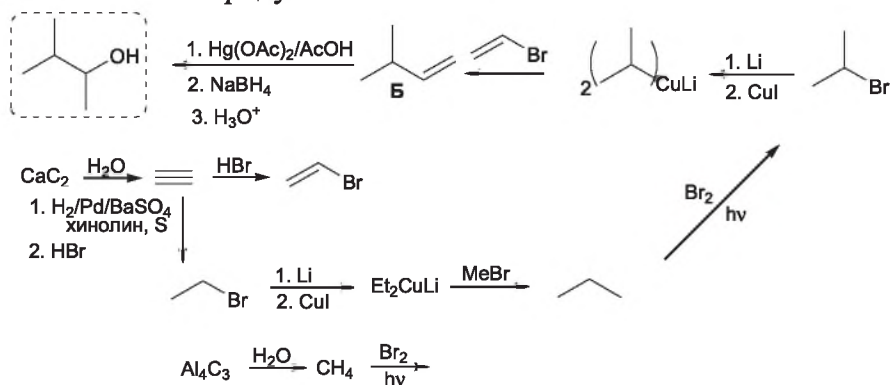


Рассмотрим возможности превращения алкена **A** не в одну стадию. Очевидный вариант – присоединение HBr в присутствии перекисей, но на стадии замещения брома на гидроксил могут встретиться определенные проблемы. Студенту, еще не изучившему раздел «Реакции нуклеофильного замещения и элиминирования» о существовании этих проблем неизвестно, но они, увы, есть. В «школе нас учили», что при взаимодействии алкилгалогенидов с водной щелочью происходит образование спиртов, что, разумеется, правда, но не вся. В данном случае возможно образование третичного спир-

та вместо желаемого наряду с продуктами элиминирования, один из которых приведен (гидроксид-ион – сильное основание!).

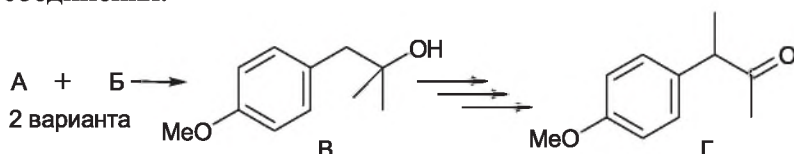


Разумеется, можно попробовать провести замещение брома на гидроксил в две стадии, используя на первой стадии ацетат натрия, а полученный сложный эфир гидролизовать в искомый спирт. Но для этого, во-первых, надо знать о существовании такой возможности, а во-вторых – учитывать необходимость проведения реакции в условиях бимолекулярного нуклеофильного замещения (т. е. в апротонном диполярном растворителе), поскольку при проведении реакции с ацетатом в воде будет образовываться ацетат третичного спирта (изомеризация карбокатиона!). Таким образом, принципиальная возможность использования алкена **A** для синтеза целевого спирта имеется, но только с использованием знаний за рамками раздела «Алкены». Следовательно, остается возможность использовать алкен **Б** и придумать способ его синтеза.

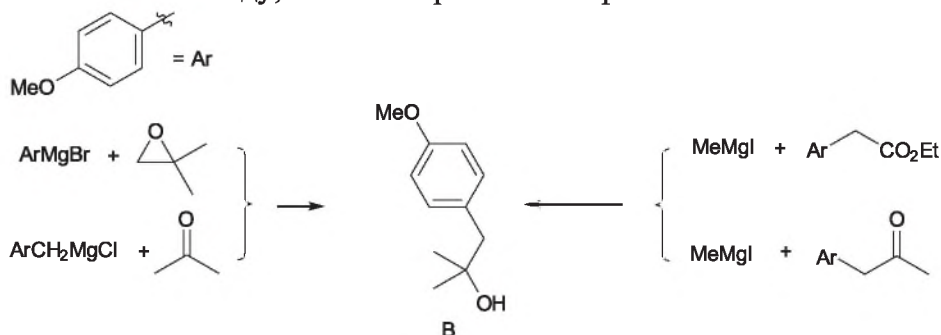


Как видно из приведенной схемы, синтез, выполненный только с использованием знаний текущего и предыдущих разделов, является значительно более трудоемким и требующим знаний большого числа реакций именно изучаемого класса соединений.

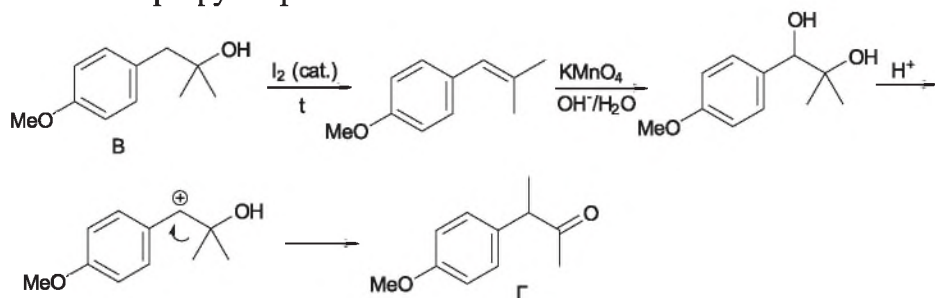
Задача 9.24 (в) – еще одно упражнение к решению «синтезировать...». Указано, что необходимо использовать магнийорганические соединения.



Вообще-то, вариантов синтеза не два, а четыре, и всегда полезно их все иметь в виду, чтобы выбрать более простой:

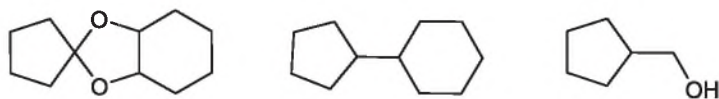


Что касается превращения **В** в **Г**, то видно, что на какой-то из стадий должна происходить изомеризация скелета, и поскольку речь идет о разделе «Спирты», можно полагать, что это – пинаколиновая перегруппировка.



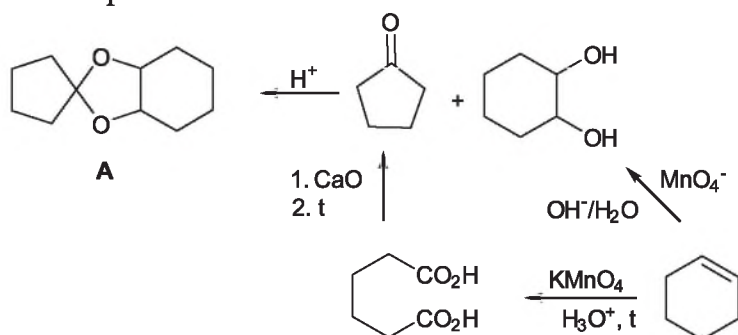
Направление реакции не должно вызывать вопросов – бензильный катион с донорным заместителем в резонансном положении, конечно устойчивее обычного третичного катиона.

Задача 9.29 (в)

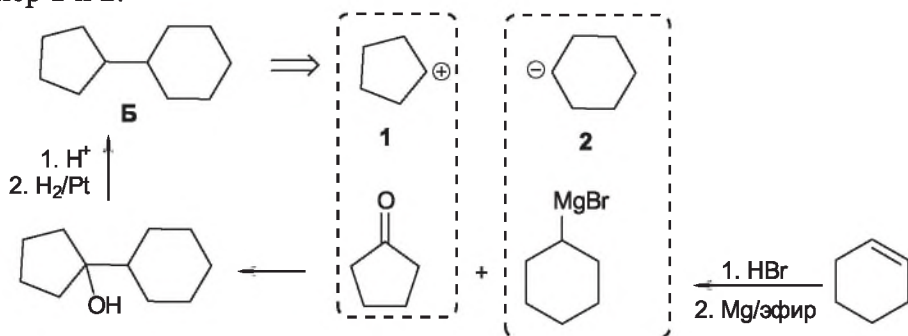


Интересной особенностью данной задачи является то, что в качестве предшественника дано всего одно органическое соединение (циклогексен).

Соединение **A** – производное карбонильного соединения – диоксалан, образующийся при взаимодействии 1,2-гликоля с кетоном, дальше – все просто.



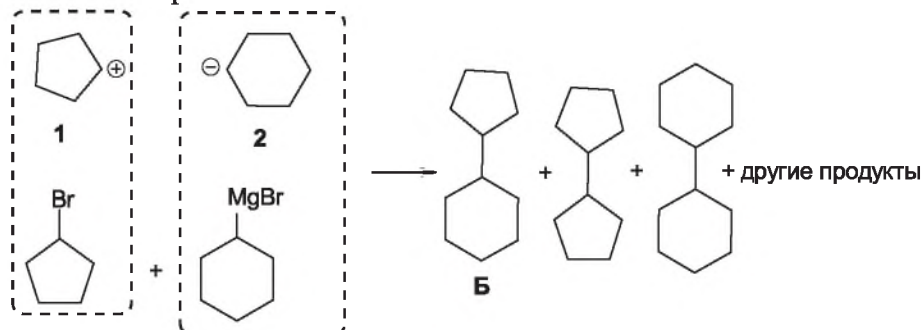
Рассмотрим синтез соединения **B** с привлечением понятия «синтон». «Особое» место в этой молекуле – это связь между кольцами. Следовательно, необходимо иметь два синтона, например **1** и **2**.



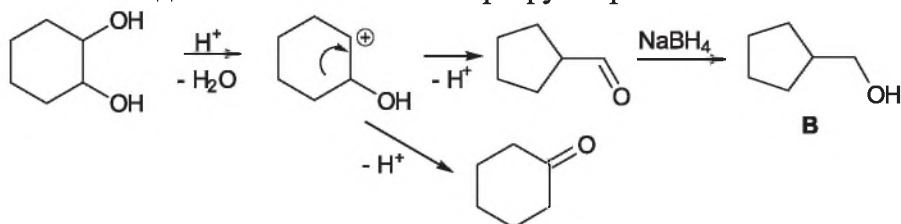
Синтетическим эквивалентом синтона **1** может быть циклопентанон, который мы получили ранее, а синтона **2** – циклогексилмагнийбромид, который легко получить из данного циклогексена. Направление дегидратации спирта нас не интересует – какой бы алкен не образовался, его гидрирование даст нам целевое соединение.

Для синтона **1** можно предложить и другой синтетический эквивалент – циклопентилгалогенид. Синтез этого соединения из циклопентанона не представляет сложностей, но вот его взаимодействие с циклогексилмагнийбромидом приведет к смеси продуктов, и

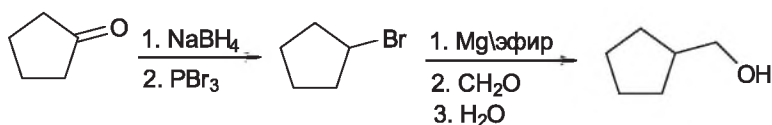
целевое соединение будет лишь одним из них. Поэтому такой путь является неприемлемым.



Учитывая, что нам не дали никаких органических соединений в качестве исходных, у нас есть два пути синтеза соединения В – либо с получением необходимых простых органических предшественников из неорганических реагентов, что, очевидно, не является оптимальным вариантом, либо предложить какую-либо перегруппировку, чтобы нам дополнительные органические реагенты не потребовались. Структура исходного соединения указывает на то, что речь опять идет о пинаколиновой перегруппировке.



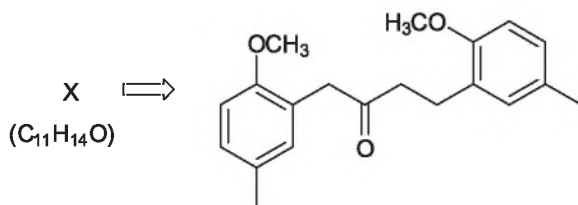
К сожалению, для пинаколиновой перегруппировки указанного гликоля есть и другое направление – с сохранением шестичленного цикла и образованием циклогексанона. Эту возможность надо иметь в виду, хотя знать реальное основное направление реакции не обязательно. В связи с этим полезно «запастись» и альтернативным и более однозначным методом синтеза спирта В. Правда, для этого нам придется синтезировать формальдегид из неорганических реагентов, что не является неразрешимой задачей.



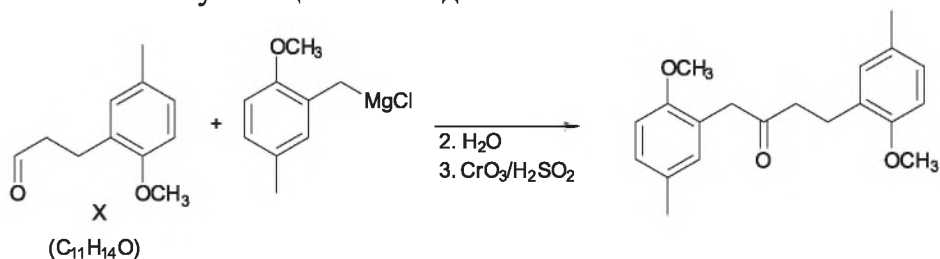
Задача 9.35 (в)

Условие этого задания содержит завуалированную подсказку – указана молекулярная формула ключевого предшественника X. Это именно подсказка, и цель ее – предложить наиболее рациональный путь синтеза целевого соединения.

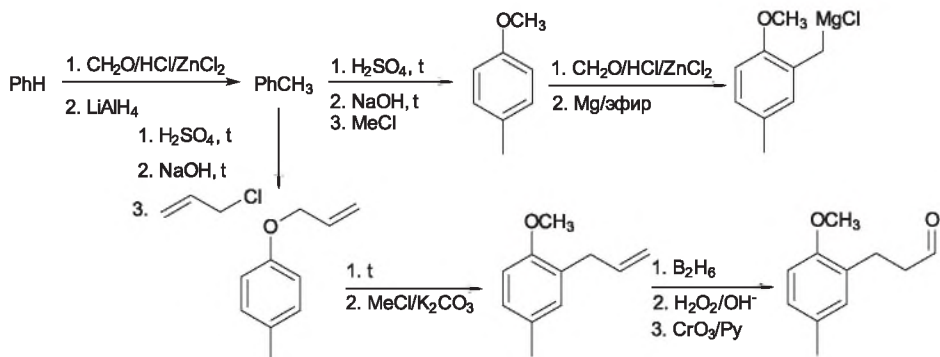
Исходя из структуры целевого соединения, можно определить, что в составе молекулы X присутствует фрагмент молекулы *n*-метилметоксифенола с заместителем в *орто*-положении относительно метоксигруппы, состава C_3H_4O .



Следовательно, наиболее вероятным претендентом на структуру X может быть альдегид. Действительно, его использование легко позволяет получить целевое соединение.

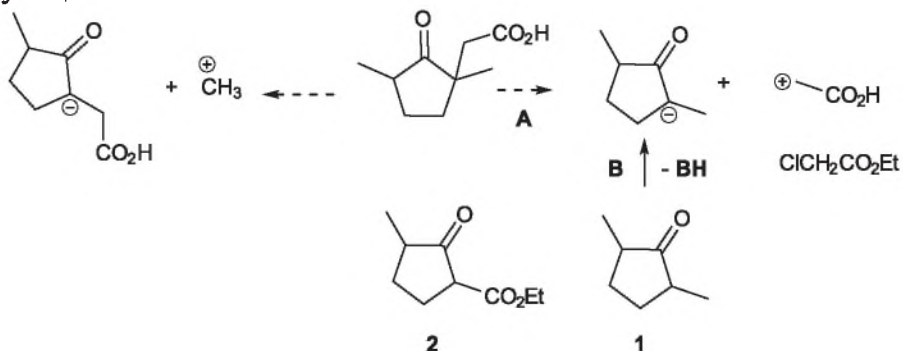


Теперь приведем синтез необходимых предшественников.



Задача 13.27 (n)

Заданная структура небольшая, но это не означает, что ее синтез тривиален – напротив, разбирая синтез структур, на первый взгляд более сложных, мы увидим, что составить план их синтеза значительно проще. Для решения этой задачи применим синтонный подход, поскольку придумать, из чего эту молекулу можно синтезировать в одну стадию (модификация карбоксильной группы не рассматривается), не так просто. Начинать следует с узлового четвертичного атома, пытаясь присоединить к нему один из заместителей. Более привлекательным выглядит путь А; синтетическим эквивалентом катиона может быть эфир хлоруксусной кислоты, а нужный анион – это, по сути, енолят-анион, который мог бы возникнуть при депротонировании соответствующего кетона 1.



Необходимо учитывать, что кетон 1 является относительно слабой СН-кислотой, которую едва ли удастся превратить в анион полностью при использовании таких типовых оснований, как щелочь или EtONa, а в этом случае неизбежно образование побочных продуктов конденсации кетона самого с собой, взаимодействие применяемого основания с хлорацетатом. Для того чтобы избежать образования побочных продуктов, можно использовать более сильные СН-кислоты, например β-кетоефиры типа 2 с последующим удалением сложноэфирной группы (гидролиз и декарбоксилирование). Но в данном случае такой подход неприменим – он не позволяет получить четвертичный атом углерода. Поэтому для генерирования целевого аниона нужно использовать сильные основания, такие как амиды или гидриды металлов (NaNH₂, LDA, NaNH), кроме того, можно использовать восстановление α,β-ненасыщенного кетона 3

На этом синтонный анализ получения целевого соединения не заканчивается – рассмотрим альтернативные возможности синтеза, основанные на образовании пятичленного цикла с необходимыми заместителями.

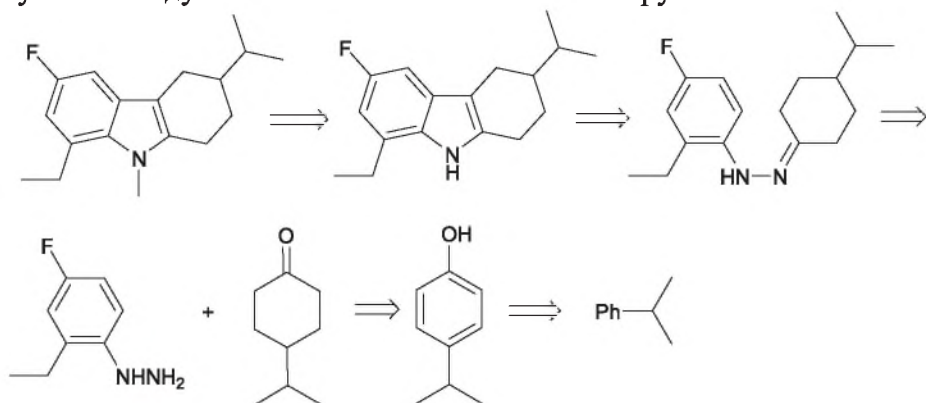


Синтетические эквиваленты предполагаемых синтонов **5** и **6** выглядят не очень обещающе – в составе молекул присутствует карбоксильная группа, которая не может сосуществовать с необходимыми реакционными центрами. Следовательно, для реализации такого синтетического плана потребуется применение защитных групп либо использование вместо карбоксильной группы какого-то ее предшественника, что существенно осложняет синтетическую последовательность. Кроме того, наиболее перспективным выглядит синтез молекулы, содержащей две разных функциональных группы на концах цепи, из циклического предшественника, в данном случае – из целевого соединения, как это указано в схеме. Таким образом, можно сделать вывод о том, что такая последовательность синтеза значительно сложнее, чем отмеченная выше, и не стоит тратить время на ее разработку.

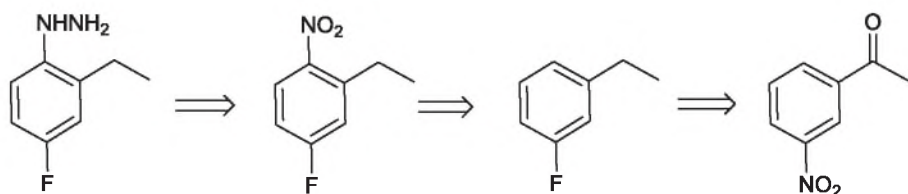
Теперь рассмотрим синтез структур существенно больших, но не представляющих особых проблем при использовании предлагаемых подходов для анализа возможных синтетических последовательностей.

Задача 17.20 (г)

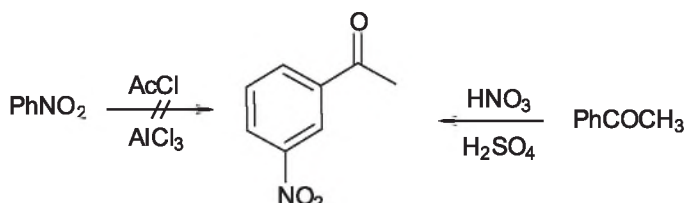
Целевое соединение – производное индола, и потому для его получения следует использовать синтез по Фишеру.



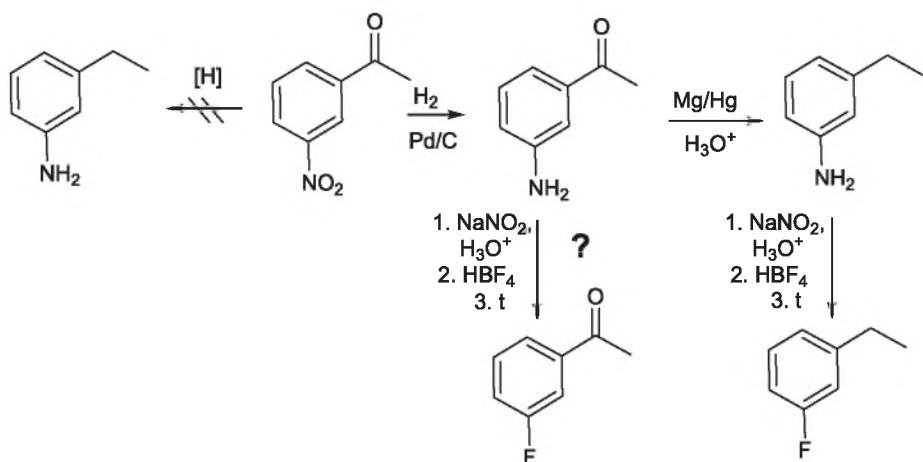
4-изопропилциклогексанон целесообразно получать из *пара*-изопропилфенола. Ретросинтетическая схема синтеза соответствующего фенилгидразина приведена ниже; последовательность соответствующих превращений достаточно тривиальна и не должна вызывать затруднений.



Тем не менее на всякий случай остановимся на некоторых деталях запланированных превращений, поскольку как гласит один из законов Мерфи, «части, которые просто невозможно собрать неправильно, всё же будут собраны неправильно». Так, получение мета-нитроацетофенона ацилированием нитробензола невозможно, реакция просто не идет – субстрат является сильно дезактивированным.



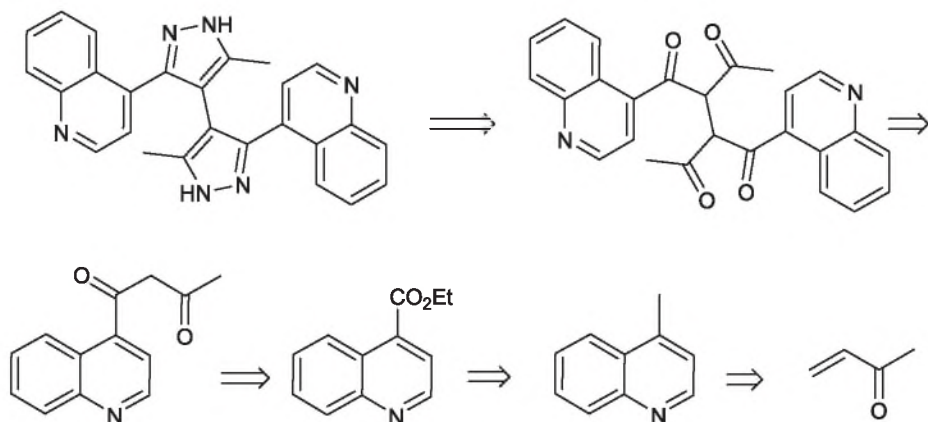
Не стоит пытаться восстанавливать карбонильную и нитрогруппу одновременно (в одну стадию) – эти реакции происходят в очень разных условиях, лучше этим заниматься отдельно и в правильной последовательности, один из возможных вариантов представлен в схеме.



Из *мета*-аминоацетофенона можно, разумеется, получить соль диазония и ее борфторид, но проводить с этой молекулой реакцию Больца – Шимана опять же не стоит – условия очень жесткие, и возможны побочные реакции с участием ацетильной группы. Поэтому более правильно вначале превратить ацильную группу в этильную, а потом замещать аминогруппу.

Задача 17.20 (х)

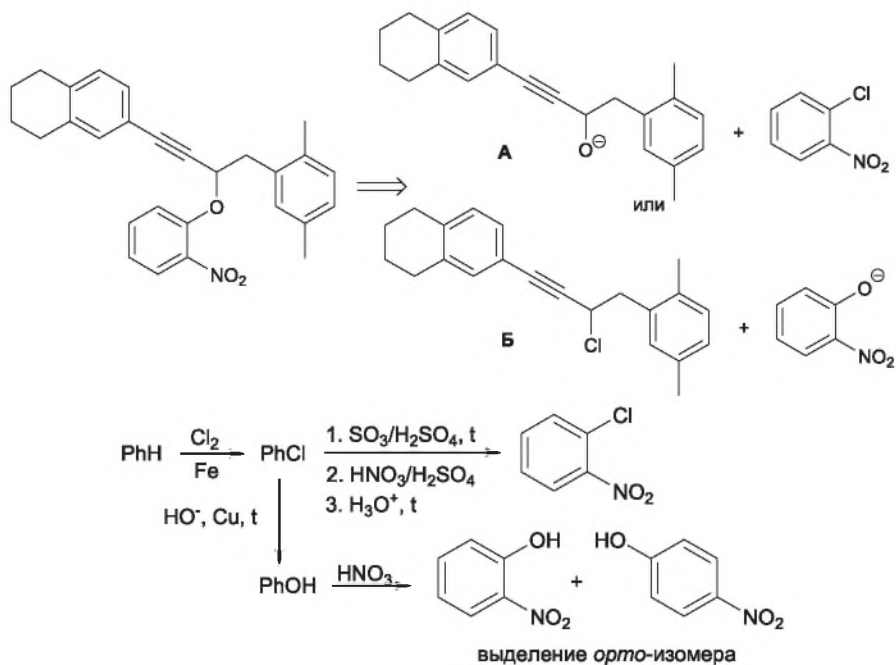
Приведенная структура содержит четыре гетероциклических ядра. В силу того, что сложно вводить различные заместители, содержащие функциональные группы в гетероциклическое кольцо, проще их иметь уже на стадии построения гетероцикла. Поэтому рационально строить центральную (топологически) гетероциклическую систему на последних стадиях. Таковыми гетероциклическими системами в данной задаче являются изоксазольные гетероциклы. При этом обращаем внимание на то, что молекула симметрична. Мы не сможем «сшить две половинки», следовательно, надо придумать ациклический предшественник целевого соединения, содержащий все необходимые функциональные группы. Есть несколько способов построения гетероцикла пиразола, но в данном случае наиболее простым выглядит взаимодействие соответствующего β -дикетона с гидразином, причем в действительности это должен быть тетракетон, что определяет и последующие шаги.



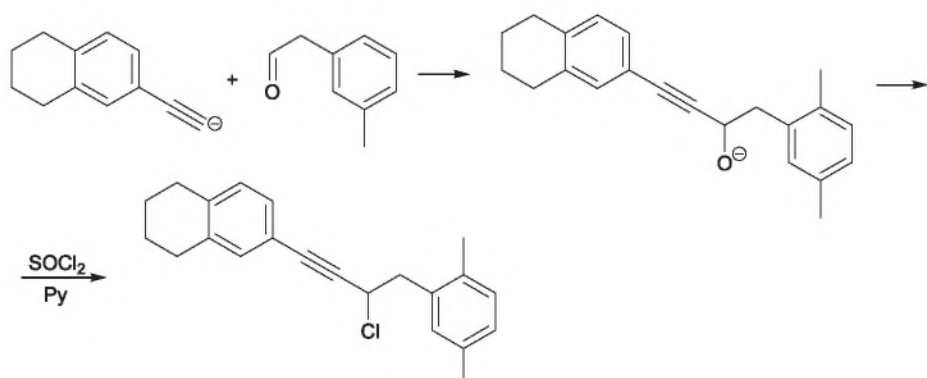
Задача 19.1 (ж)

Сначала проведем ретросинтетический анализ: «из чего целевое соединение может быть получено в одну стадию». Есть два приемлемых варианта, приводящих к целевому простому эфиру, выбирать следует по простоте выполнения предыдущих стадий.

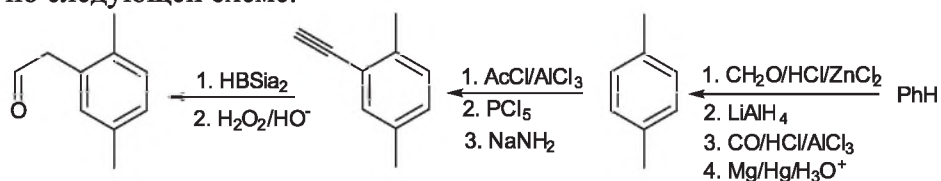
Видно, что количество стадий, ведущих к нитрофенолу меньше, чем к нитрохлорбензолу, да и последующая реакция с фенолятом натрия происходит легче, чем с нитрохлорбензолом.



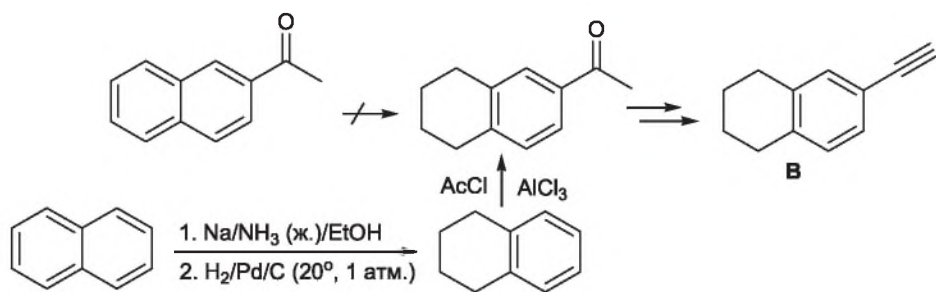
Теперь проанализируем синтез вторых компонентов заключительной стадии. Наиболее оптимальным является использование реакции Фаворского, которая приводит к необходимому ацетиленовому спирту А, а вот хлорпроизводное Б, необходимое для вовлечения в реакцию с нитрофенолятом, может быть получено только из спирта А, то есть у нас возникает дополнительная стадия.



Синтез альдегида для реакции Фаворского можно осуществить по следующей схеме.

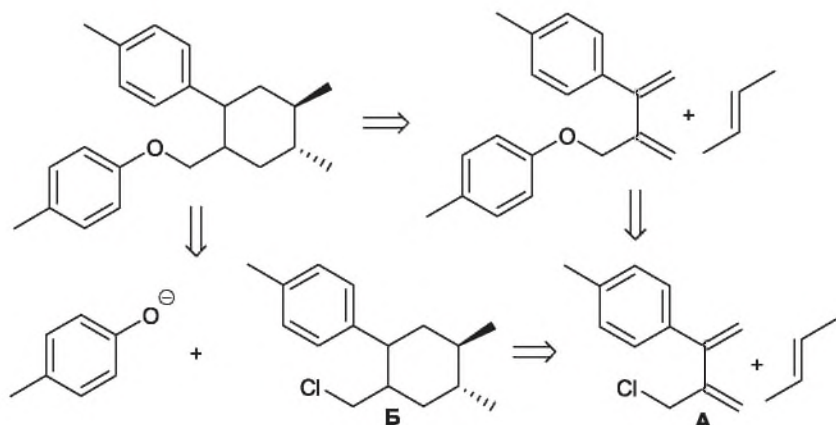


Необходимый алкин **В** проще синтезировать из соответствующего ацильного производного, но надо учесть, что селективно восстановить одно из бензольных колец ацетилнафталина, например с использованием восстановления по Берчу, не удастся. Во-первых, первым будет восстанавливаться кольцо, в котором имеется акцепторный заместитель (ацетильная группа), а во-вторых, неочевидно, что ацетильная группа в этих условиях не будет затрагиваться.

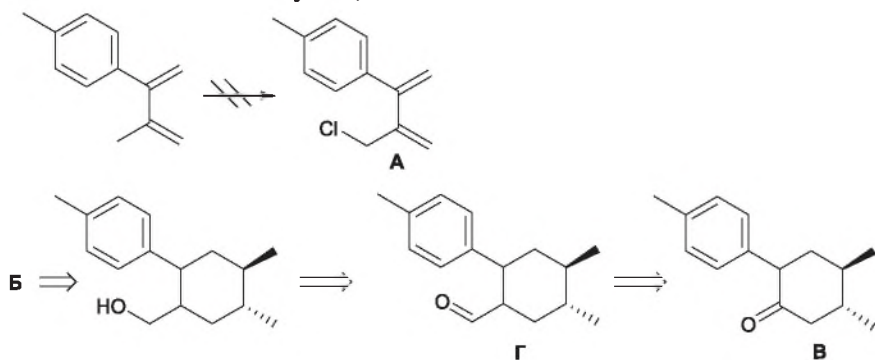


Поэтому вначале превращаем нафталин в тетралин, и далее проводим реакцию ацилирования, которая с высоким выходом приводит к нужному ацильному производному.

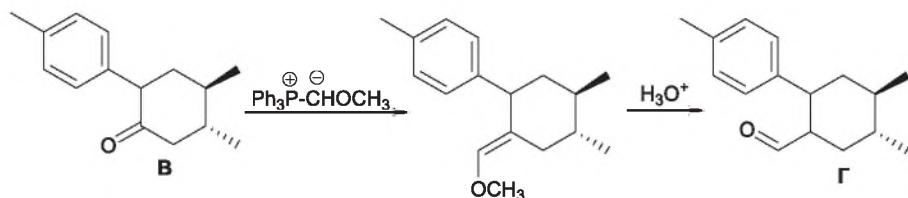
Задача 19.1 (э)



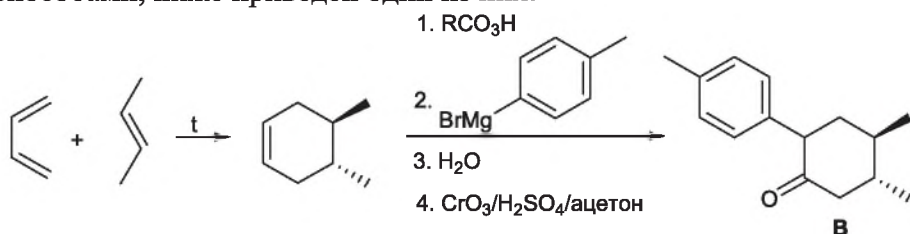
Поскольку метильные группы в молекуле целевого соединения расположены в *транс*-положении, единственный способ его синтеза это реакция Дильса – Альдера, в которой в качестве алкена выступает *транс*-бутен. Для синтеза *цис*-изомера можно предложить разные варианты, например гидрирование соответствующего производного циклогексена. Таким образом, есть всего два варианта синтеза целевого соединения, которые отличаются только последовательностью стадий введения феноксильного заместителя, если пытаться собрать всю молекулу быстро. Но быстро не получается, поскольку так или иначе потребуется хлорзамещенный бутадиен А, который невозможно получить реакцией радикального хлорирования, а собирать диен сразу с хлорметильной группой не удастся – слишком много функциональных групп надо будет иметь в одной молекуле. В связи с этим придется предпринять определенные усилия для упрощения структуры диена и пойти более длинным путем, чтобы выйти на соединение Б.



Стадия превращения кетона **В** в альдегид **Г** не совсем тривиальна и требует использования специфического реагента Виттига. В результате реакции образуется простой виниловый эфир, который легко гидролизуется в альдегид **Г**.

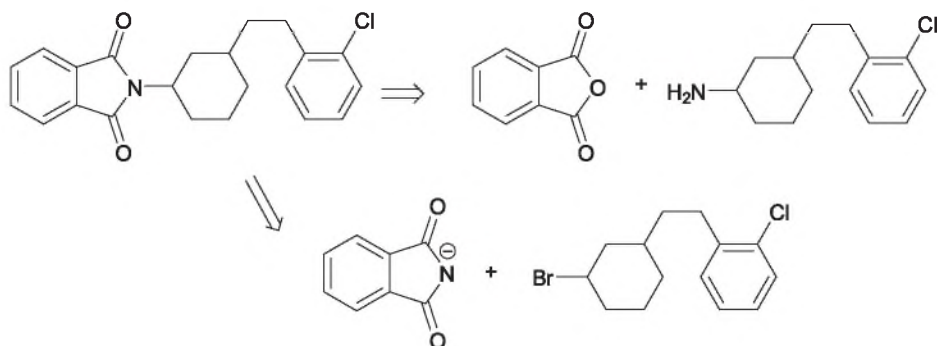


Синтез же указанного кетона **В** можно осуществить различными способами, ниже приведен один из них.



Задача 19.2 (в)

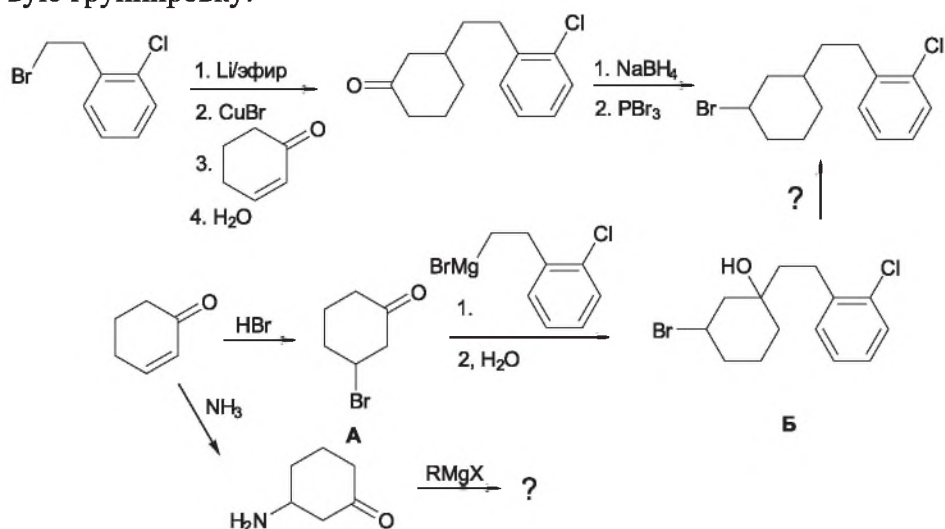
Целевое соединение может быть продуктом двух разных реакций, приведенных ниже, и выбор рационального решения зависит от простоты синтеза каждого из компонентов.



Синтез фталимида и фталевого ангидрида не является проблемой, правда, первый получается из второго – «лишняя стадия», но это в данном случае не принципиально.

Второй компонент – амин или галогенпроизводное. И в том и другом случае заместитель и используемая нами в синтезе функция

находятся в 1,3-положении циклогексана, и удобнее всего собрать такую молекулу с использованием химии α,β -ненасыщенных карбонильных соединений, в данном случае циклогексен-2-он в качестве исходного соединения. Мыслимо два варианта последовательности введения нужных заместителей, первый – сначала проводим реакцию 1,4-присоединения с соответствующим диалкилкупратом лития, а потом превращаем карбонильную группу в галогенпроизводное. Второй вариант – сначала присоединяем бромоводород, а потом реакцией полученного кетона **A** с соответствующим реагентом Гриньяра получаем спирт **Б** с тем, чтобы далее убрать спиртовую группировку.

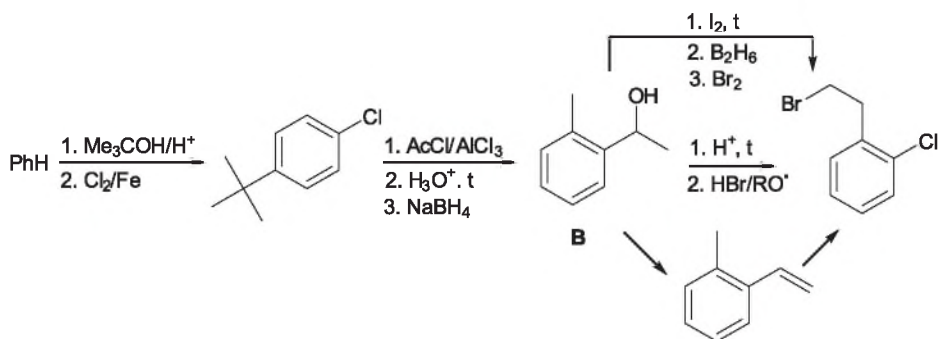


Второй путь явно хуже первого – вторичный бромид может реагировать с реагентом Гриньяра, а кроме того, если дегидратация спирта **Б** вопросов не вызывает (ее направление нам безразлично), то вот последующее каталитическое гидрирование может затронуть и связь C-Br. Правда, второй проблемы можно избежать, используя вместо гидрирования гидроборирование.

При такой стратегии у нас получается именно галогенпроизводное, которое можно по Габриэлю превратить в амин через то самое фталимидное производное, которое у нас является целевым продуктом...

В качестве альтернативного варианта можно попытаться сначала ввести аминогруппу взаимодействием того же самого циклогексенона с аммиаком, но этот вариант заметно хуже первых двух – уже при попытке получения аминокетона возможно образование целого ряда побочных продуктов. Да и последующее взаимодействие аминокетона с реактивом Гриньяра вызывает вопросы – протоны аминогруппы – кислые.

Не будем останавливаться на синтезе циклогексенона – он тривиален, пара слов о синтезе нужного нам галогенпроизводного – он тоже несложен, но включает довольно много стадий. Очевидно, введение заместителей в орто-положения бензольного кольца потребует использования защитных групп. Не вызывает сомнений необходимость восстановления полученного хлорацетофенона в спирт **B** для превращения в целевое галогенпроизводное, а вот как раз на этом последнем этапе можно допустить если и не совсем ошибки, то во всяком случае серьезные погрешности. Стандартные стадии на этом пути – реакция дегидратации и последующее радикальное присоединение бромоводорода, и в стандартных же условиях выход в этих условиях будет крайне мал. Продукт дегидратации – стирол, очень легко полимеризуется как в кислой среде, так и в присутствии свободных радикалов. Чтобы избежать этих осложнений, дегидратацию проводят в присутствии каталитических количеств иода при нагревании, а образующийся стирол превращают в бромид взаимодействием с бораном и последующим бромированием триалкилборана.

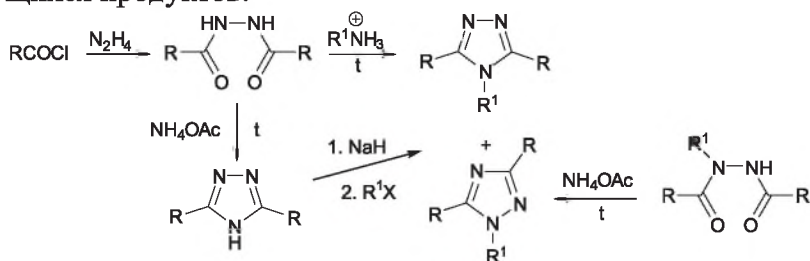


Задача 19.2 (э)

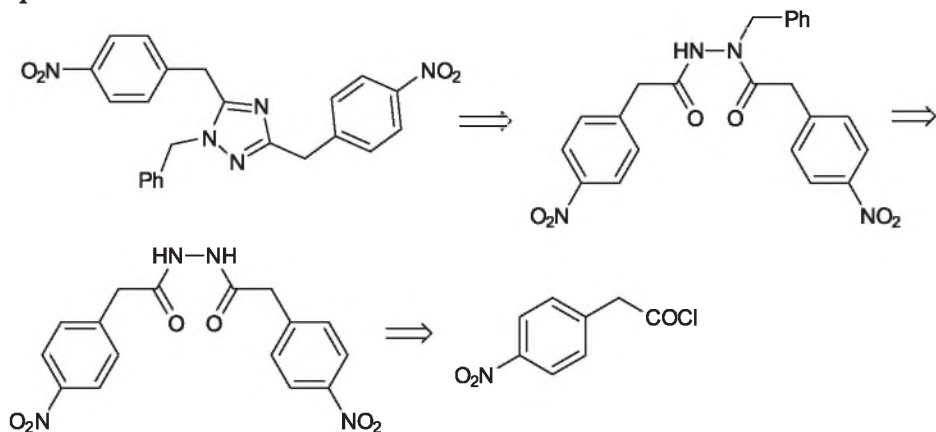
Стандартным способом получения симметричных триазолов является взаимодействие диацильных производных гидразина с соля-

ми аминов, чаще – ацетатами аммония, при нагревании. По этой схеме получают триазолы с одинаковыми заместителями у углеродных атомов цикла, структура же целевого соединения является несимметричной.

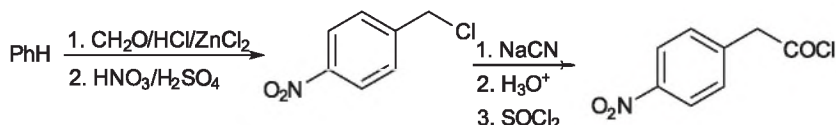
Можно, конечно, попробовать проалкилировать симметричный триазол, превратив его предварительно в анион, соответствующим алкилгалогенидом, но проблема заключается в том, что в депротонированном триазоле атомы азота являются эквивалентными, и в этой реакции целевое соединение будет одним из двух образующихся продуктов.



Следовательно, для решения поставленной задачи в реакцию циклизации необходимо вводить несимметричный гидразид, в молекуле которого у одного из атомов азота уже есть нужный нам заместитель. Такой несимметричный гидразид можно получить двумя путями – либо ацилированием монозамещенного гидразина, либо алкилированием симметричного дигидразида, предварительно превратив его в анион.



Таким образом, все, что осталось сделать, это предложить простой синтез хлорангирида *para*-нитрофенилуксусной кислоты, что можно сделать, например, по такой схеме.



20.e. Задачи повышенной сложности

Предлагаемые в этом разделе задачи делятся на две категории – первая – «призовые», а вторая – «профессорские». Призовые задачи имеют сравнительно короткое, но не всегда очевидное решение и предлагаются в качестве дополнительных на контрольных работах. Это означает, что студент для получения оценки «отлично» вовсе не обязан их решить, и потому они оцениваются по двухбалльной шкале – 100% или 0%, то есть принимаются только полные и безошибочные решения. Все они не являются типичными, и «рецептов» их решения приведено не будет. Чаще всего для решения этих задач не требуется знаний сверх даваемых в курсе лекций, эти задачи в каком-то смысле являются «олимпиадными».

Вторая категория задач из этого раздела, так называемые «профессорские», не является частью контрольных работ. Их решение может потребовать знаний сверх тех, которые студенту надо иметь для получения оценки «отлично». В условиях этих задач присутствует также элемент «олимпиадности», а их полное решение обычно достаточно трудоемко и требует хороших знаний базовой части курса. Поэтому эти задания даются только лучшим студентам, борющимся за высокие рейтинги на курсе, и они являются своеобразной контрольной работой сами по себе. Надо отметить, что в отличие от заданий других разделов задачника эти задачи, как правило, не придуманы – все упомянутые конкретные превращения основаны на достоверных литературных данных. Другое дело, что студент этих литературных данных почти наверняка не знает, и может только догадаться о том, как происходят упомянутые превращения, и о каких классах соединений речь идет вообще.

Удачи!

*Ярослав Викторович ЗОНОВ,
Елена Валерьевна ПАНТЕЛЕЕВА,
Владимир Анатольевич РЕЗНИКОВ*
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
СБОРНИК ЗАДАЧ И УПРАЖНЕНИЙ
Учебное пособие
Издание второе, стереотипное

Зав. редакцией
естественнонаучной литературы *Н. В. Столярова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб
Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com;
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, 1, лит. А.
Тел.: (812) 412-92-72, 336-25-09.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 18.08.20.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108^{1/32}.
Печать офсетная. Усл. п. л. 16,38. Тираж 30 экз.

Заказ № 941-20.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.