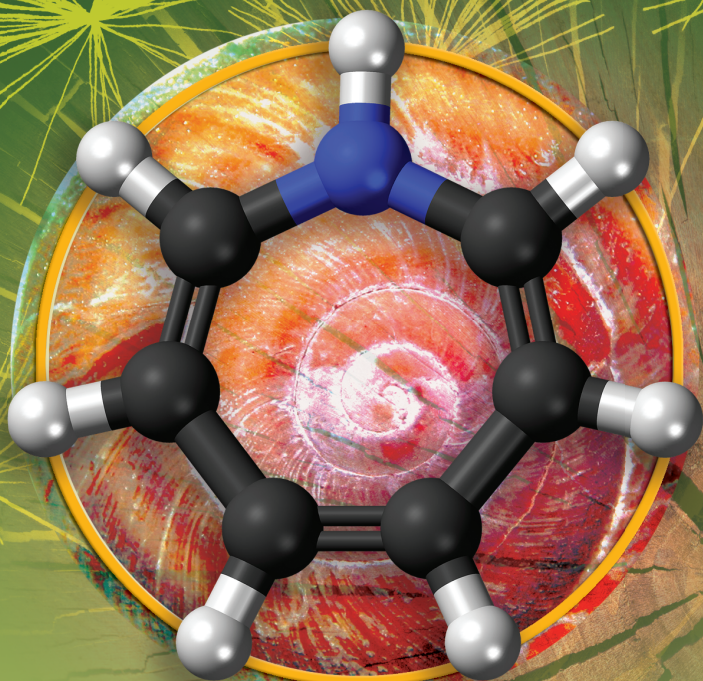


УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

В. Ф. Травень, А. Ю. Сухоруков, Н. А. Пожарская

ЗАДАЧИ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



ЛАБОРАТОРИЯ

ПИЛОТ

УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

В. Ф. Травень, А. Ю. Сухоруков, Н. А. Пожарская

ЗАДАЧИ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Электронное издание

Допущено

Учебно-методическим объединением
по классическому образованию в качестве учебного
пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по специальности 020201 –
фундаментальная и прикладная химия



Москва
Лаборатория знаний
2016

УДК 547 (075.8)
ББК 24.2я73
Т65

Серия основана в 2009 г.

Травень В. Ф.

Т65 Задачи по органической химии [Электронный ресурс] : учебное пособие / В. Ф. Травень, А. Ю. Сухоруков, Н. А. Пожарская. — Эл. изд. — Электрон. текстовые дан. (1 файл pdf : 267 с.). — М. : Лаборатория знаний, 2016. — (Учебник для высшей школы). — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10".

ISBN 978-5-00101-435-5

Данное учебное пособие подготовлено с учетом новых требований, предъявляемых к содержанию учебных изданий двухуровневой системы высшего образования. Задачи систематизированы по разделам в соответствии с главами учебника «Органическая химия» (Травень В. Ф., М. : Лаборатория знаний, 5-е издание, 2016 г.), который входит в комплект «Учебник — Задачник — Практикум». Каждый раздел задачника включает список основных терминов, примеры решения типовых задач, задачи для самостоятельной проработки материала и ответы на наиболее сложные из них. Это делает задачник адаптированным ко всем категориям учащихся, в том числе стремящимся к более глубокому изучению предмета.

Для студентов, аспирантов и преподавателей химических факультетов университетов и химико-технологических вузов.

**УДК 547 (075.8)
ББК 24.2я73**

Деривативное электронное издание на основе печатного аналога: Задачи по органической химии : учебное пособие / В. Ф. Травень, А. Ю. Сухоруков, Н. А. Пожарская. — М. : Лаборатория знаний, 2016. — 263 с. : ил. — (Учебник для высшей школы). — ISBN 978-5-906828-20-0.

В соответствии со ст. 1299 и 1301 ГК РФ при устранении ограничений, установленных техническими средствами защиты авторских прав, правообладатель вправе требовать от нарушителя возмещения убытков или выплаты компенсации

ISBN 978-5-00101-435-5

© Лаборатория знаний, 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	6
Сокращения и обозначения	7
Глава 1 ПРИРОДА КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ	9
1.1. Основные термины и концепции	9
1.2. Решения типовых задач	14
1.3. Задачи	18
1.4. Задачи для углубленного изучения	24
1.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	25
Глава 2 АЛКАНЫ	27
2.1. Основные термины и концепции	27
2.2. Решения типовых задач	29
2.3. Задачи	32
2.4. Задачи для углубленного изучения	34
2.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	36
2.6. Приложение	37
Глава 3 СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ	39
3.1. Основные термины и концепции	39
3.2. Решения типовых задач	40
3.3. Задачи	42
3.4. Задачи для углубленного изучения	46
3.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	47
Глава 4 ЦИКЛОАЛКАНЫ	48
4.1. Основные термины и концепции	48
4.2. Решения типовых задач	49
4.3. Задачи	53
4.4. Задачи для углубленного изучения	56
4.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	57
4.6. Приложения	57
Глава 5 АЛКЕНЫ	59
5.1. Основные термины и концепции	59
5.2. Решения типовых задач	60
5.3. Задачи	65
5.4. Задачи для углубленного изучения	71
5.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	72
Глава 6 АЛКИНЫ	74
6.1. Основные термины и концепции	74
6.2. Решения типовых задач	74
6.3. Задачи	77
6.4. Задачи для углубленного изучения	81
6.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	82
Глава 7 ДИЕНЫ	83
7.1. Основные термины и концепции	83
7.2. Решения типовых задач	84
7.3. Задачи	86
7.4. Задачи для углубленного изучения	91
7.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	93
Глава 8 АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. КРИТЕРИИ АРОМАТИЧНОСТИ	94
8.1. Основные термины и концепции	94
8.2. Решения типовых задач	94
8.3. Задачи	98
8.4. Задачи для углубленного изучения	101
8.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	102

Глава 9	ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ	103
	9.1. Основные термины и концепции	103
	9.2. Решения типовых задач	104
	9.3. Задачи	108
	9.4. Задачи для углубленного изучения	111
	9.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	112
Глава 10	АЛКИЛБЕНЗОЛЫ И АЛКЕНИЛБЕНЗОЛЫ	113
	10.1. Основные термины и концепции	113
	10.2. Решения типовых задач	113
	10.3. Задачи	115
	10.4. Задачи для углубленного изучения	118
	10.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	119
Глава 11	ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ	120
	11.1. Основные термины и концепции	120
	11.2. Решения типовых задач	120
	11.3. Задачи	121
	11.4. Задачи для углубленного изучения	123
	11.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	123
Глава 12	ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	124
	12.1. Основные термины и концепции	124
	12.2. Решения типовых задач	125
	12.3. Задачи	127
	12.4. Задачи для углубленного изучения	127
	12.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	128
Глава 13	ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ АЛКАНОВ	129
	13.1. Основные термины и концепции	129
	13.2. Решения типовых задач	130
	13.3. Задачи	133
	13.4. Задачи для углубленного изучения	139
	13.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	140
Глава 14	ГАЛОГЕНАЛКЕНЫ И ГАЛОГЕНАРЕНЫ	141
	14.1. Основные термины и концепции	141
	14.2. Решения типовых задач	141
	14.3. Задачи	143
	14.4. Задачи для углубленного изучения	146
	14.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	146
Глава 15	ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	147
	15.1. Основные термины и концепции	147
	15.2. Решения типовых задач	147
	15.3. Задачи	150
	15.4. Задачи для углубленного изучения	154
	15.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	155
Глава 16	СПИРТЫ	156
	16.1. Основные термины и концепции	156
	16.2. Решения типовых задач	156
	16.3. Задачи	159
	16.4. Задачи для углубленного изучения	166
	16.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	167
Глава 17	ФЕНОЛЫ	168
	17.1. Основные термины и концепции	168
	17.2. Решения типовых задач	168
	17.3. Задачи	172
	17.4. Задачи для углубленного изучения	175
	17.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	175

Глава 18	ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ. ЦИКЛИЧЕСКИЕ ЭФИРЫ	176
	18.1. Основные термины и концепции	176
	18.2. Решения типовых задач	176
	18.3. Задачи	178
	18.4. Задачи для углубленного изучения	181
	18.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	183
Глава 19	АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ	184
	19.1. Основные термины и концепции	184
	19.2. Решения типовых задач	185
	19.3. Задачи	190
	19.4. Задачи для углубленного изучения	198
	19.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	199
Глава 20	КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ	200
	20.1. Основные термины и концепции	200
	20.2. Решения типовых задач	202
	20.3. Задачи	207
	20.4. Задачи для углубленного изучения	215
	20.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	215
Глава 21	СУЛЬФОНОВЫЕ КИСЛОТЫ (СУЛЬФОКИСЛОТЫ)	216
	21.1. Основные термины и концепции	216
	21.2. Решения типовых задач	216
	21.3. Задачи	217
	21.4. Задачи для углубленного изучения	218
	21.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	219
Глава 22	НИТРОСОЕДИНЕНИЯ	220
	22.1. Основные термины и концепции	220
	22.2. Решения типовых задач	220
	22.3. Задачи	222
	22.4. Задачи для углубленного изучения	224
	22.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	225
Глава 23	АМИНЫ	226
	23.1. Основные термины и концепции	226
	23.2. Решения типовых задач	227
	23.3. Задачи	231
	23.4. Задачи для углубленного изучения	236
	23.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	237
Глава 24	ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ	238
	24.1. Основные термины и концепции	238
	24.2. Решения типовых задач	238
	24.3. Задачи	242
	24.4. Задачи для углубленного изучения	244
	24.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	244
Глава 25	ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	245
	25.1. Основные термины и концепции	245
	25.2. Решения типовых задач	245
	25.3. Задачи	249
	25.4. Задачи для углубленного изучения	250
	25.5. Ответы к задачам для углубленного изучения	251
Глава 26	УГЛЕВОДЫ	252
	26.1. Основные термины и концепции	252
	26.2. Решения типовых задач	253
	26.3. Задачи	258
Глава 27	АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ И ПРОТЕИНЫ (БЕЛКИ)	259
	27.1. Основные термины и концепции	259
	27.2. Решения типовых задач	260
	27.3. Задачи	263

ПРЕДИСЛОВИЕ

Комплект учебных пособий «Учебник — Задачник — Практикум» по органической химии предназначен для студентов и преподавателей химических факультетов университетов и химико-технологических вузов.

Главы задачника соответствуют классам органических соединений, рассматриваемых в учебнике. Каждая глава начинается с напоминания основных терминов и концепций, которые необходимо знать для освоения материала данной главы. Затем разбираются решения типовых задач и, в целях контроля усвоения материала, предлагается большое количество задач для самостоятельного решения.

Особенностью настоящего учебного комплекта является двухуровневое представление учебного материала. С этой целью практически в каждой главе задачника приведены задачи для углубленного изучения. Для решения предлагаемых задач требуется не только изучить соответствующий раздел учебника, но и возможно познакомиться с текстом оригинальной публикации, на данных которой составлена та или иная задача. Ответы к задачам для углубленного изучения содержат подсказки и комментарии. Двухуровневое представление учебного материала позволит адаптировать задачник к разным по глубине изучения курсам органической химии.

Решения типовых задач подготовлены к.х.н. Н. А. Пожарской, задачи для углубленного изучения — к.х.н. А. Ю. Сухоруковым.

Авторы будут глубоко признательны всем коллегам, которые сообщат им о своих замечаниях и предложениях.

СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

Группы:

Ac	— ацил
Alk	— алкил
Ar	— арил
Bn	— бензил
Bs	— брозильная
Ср	— циклопентадиенил
Et	— этил
Me	— метил
Ph	— фенильная
Tf	— трифлатная
Ts	— тозилная

Соединения и реагенты:

АУЭ	— ацетоуксусный эфир
ГМФТА	— гексаметилфосфортриамид
ДМСО	— диметилсульфоксид
ДМФА	— диметилформамид
ДМЭ	— диметоксиэтан
ДЦГКД	— дициклогексилкарбодиимид
ЛДА	— литийдиизопропиламид
ПФК	— полифосфорная кислота
ТГФ	— тетрагидрофуран
ТМС	— тетраметилсилан

Переменные, константы и единицы измерения:

A	— электронное сродство, эВ
D	— дебай
I	— потенциал ионизации, эВ
k	— константа скорости
K	— константа равновесия
K_a	— константа кислотности
K_b	— константа основности
n_D^{20}	— показатель преломления
ΔG	— изменение свободной энергии
ΔH	— изменение энтальпии
ΔS	— изменение энтропии
α	— кулоновский интеграл
$[\alpha]_\lambda^t$	— удельное вращение, град (°)
β	— резонансный интеграл
δ	— химический сдвиг, м. д.
η	— «жесткость» электронной оболочки молекулы
λ	— длина волны, нм
ν	— частота, см ⁻¹
μ	— дипольный момент, D
ρ	— реакционная константа

Условия проведения реакции:

p	— давление
t	— температура
Δ	— кипение

Сокращения:

АО	— атомная орбиталь
ВЗМО	— высшая занятая молекулярная орбиталь
ДАК	— донорно-акцепторный комплекс
ИК-спектроскопия	— инфракрасная спектроскопия
КПЗ	— комплекс с переносом заряда
МО	— молекулярная орбиталь
НСМО	— низшая свободная молекулярная орбиталь
НЭП	— неподеленная электронная пара
ПАВ	— поверхностно-активное вещество
ПМР-спектроскопия	— спектроскопия протонного магнитного резонанса

УФ-спектроскопия — ультрафиолетовая спектроскопия

ФПС — фактор парциальной скорости

^{13}C ЯМР-спектроскопия — спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах углерода ^{13}C

de — диастереомерный избыток

ee — энантиомерный избыток

Префиксы:

виц — вицинальный

гем — геминальный

м — мета

о — орто

п — пара

трет (t) — третичный

Глава 1 ПРИРОДА КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

1.1. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Анион-радикал — частица, образованная присоединением электрона к нейтральной молекуле.

Атомная орбиталь — квантово-механическое понятие, принятое для обозначения наиболее вероятной области нахождения электронов в атоме; АО может иметь 1, 2 или не иметь ни одного электрона; каждая АО задается определенным набором квантовых чисел и выражается математической функцией.

Базисная орбиталь — атомная орбиталь, включаемая в расчет молекулярной орбитали.

Ван-дер-ваальсов радиус элемента — минимальное расстояние, на которое могут сблизиться ковалентно несвязанные атомы или молекулы.

Вступающая группа — атом или группа атомов, замещающих атом водорода или какую-либо функциональную группу в субстрате в ходе реакции.

Высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) — занятая молекулярная орбиталь, обладающая высшей энергией.

Гетеролиз — способ разрыва ковалентной связи, при которой пара электронов остается с одним из продуктов реакции, что приводит (чаще всего) к образованию двух противоположно заряженных ионов.

Гибридизация — модельное представление, заключающееся в «смешении» (взаимодействии) атомных орбиталей, которое дает возможность объяснить геометрию молекулы, обусловленную отталкиванием электронных пар валентной оболочки.

Главное квантовое число n — это целое число, обозначающее номер оболочки, энергию и число орбиталей (определяемое как n^2) в данном слое. Например, для элементов второго периода второй слой является внешним (валентным): число орбиталей в нем равно $n^2 = 4$.

Гомолиз связи — тип разрыва связи, при котором электронная пара связи разрывается с образованием радикалов.

Граничные молекулярные орбитали — высшая занятая и низшая свободная молекулярные орбитали реагента; именно эти орбитали определяют поведение органических молекул во многих химических реакциях.

Делокализованная ковалентная связь — связь, образуемая при перекрывании более чем двух атомных орбиталей.

Диагональная гибридизация — вид гибридизации, при которой две эквивалентные sp -орбитали располагаются под углом 180° (т. е. линейно).

Дипольный момент связи — величина, равная произведению заряда на расстояние между центрами тяжести зарядов противоположных знаков:

$$\mu = qr,$$

где μ — дипольный момент в дебаях, D ; q — заряд электрона в эл.-ст. ед.; r — расстояние между центрами тяжести зарядов в см.

Длина связи — среднее расстояние между двумя ковалентно связанными ядрами.

Донорно-акцепторный комплекс — продукт кислотно-основной реакции Льюиса, в котором кислота (акцептор) и основание (донор) связаны координационной связью.

«Жесткость» молекулы — величина, определяемая как полуразность первого значения потенциала ионизации и первого значения электронного сродства:

$$\eta = (I_1 - A_1)/2 = -(\epsilon_{\text{ВЗМО}} - \epsilon_{\text{НСМО}})/2.$$

Замещение — реакция, в ходе которой атом водорода (или функциональная группа) замещается на функциональную группу (или другой атом водорода).

Заряд атома определяется по формуле

$$Z_{\mu} = m_{\mu} - \rho_{\mu},$$

где m_{μ} — число π -электронов, подаваемых μ -м атомом в π -систему, ρ_{μ} — полная электронная плотность.

Зарядовый контроль — ситуация, когда направление реакции определяется электростатическим взаимодействием частиц.

Индуктивный эффект — перераспределение электронной плотности внутри σ -связей, которое возникает вследствие разности электроотрицательностей атомов, участвующих в этих связях; индуктивный эффект обозначается буквой I .

Ионная пара — продукт кислотно-основной реакции, в котором ионы удерживаются электростатическими силами друг относительно друга на расстоянии 5–6 Å.

Карбанион — продукт кислотной диссоциации СН-кислоты; частица, в которой ключевым является отрицательно заряженный sp^3 -гибридизованный атом углерода.

Карбокатион — частица, в которой в качестве ключевого атома выступает положительно заряженный sp^2 -гибридизованный атом углерода.

Катион-радикал — частица, образованная при удалении электрона из нейтральной молекулы.

Кинетически контролируемая реакция — реакция, состав продуктов в которой определяется активационными параметрами ($\Delta G^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$) конкурирующих скоростylimитирующих элементарных стадий.

Кислота Брёнстеда — любое соединение, способное отдать протон.

Кислота Льюиса — любая частица, имеющая вакантную орбиталь и являющаяся акцептором электронов.

Ковалентная связь — область относительно высокой электронной плотности между ядрами, которая образуется при перекрывании атомных орбиталей и обобществления имеющихся на них электронов и характеризуется возникновением силы притяжения и характерным межъядерным расстоянием.

Ковалентный радиус элемента — половина длины ковалентной связи в симметричной молекуле (типа H_2 , Cl_2 и т. д.).

π -Комплекс — продукт кислотно-основной реакции Льюиса, в котором координационная связь (по типу водородной) образована за счет частичного перекрывания вакантной орбитали акцептора и занятой π -орбитали донора. Образование π -комплекса сопровождается переносом заряда. Такие комплексы называют комплексами с переносом заряда.

Кулоновский интеграл, α — величина, оценивающая энергию электрона в поле атома

$$H_{\mu\mu} = \int \phi H \phi d\tau = \alpha.$$

Механизм реакции — подробное (стадия за стадией) описание пути, по которому реагенты превращаются в продукты. Это описание включает перемещение электронов, которое ведет к образованию и разрыву связей, а также пространственные отношения между атомами в ходе реакции.

Молекулярная орбиталь — орбиталь, образованная в результате перекрывания двух или более атомных орбиталей.

Молекулярность реакции — это число частиц, участвующих в образовании активированного комплекса; молекулярность определяется нашим представлением о механизме реакции, а не из кинетических данных.

Низшая свободная молекулярная орбиталь (НСМО) — свободная молекулярная орбиталь, обладающая низшей энергией.

Нуклеофил — реагент, который в ходе реакции отдает свою электронную пару для образования ковалентной связи с субстратом.

Основание Брёнстеда — любое соединение, способное присоединить протон.

Основание Льюиса — любая частица, способная выступать донором пары электронов (либо неподеленной, либо находящейся на π - или σ -орбитали).

σ -Орбиталь — орбиталь, образованная при перекрывании атомных орбиталей, симметричных относительно линии, соединяющей центры атомов.

π -Орбиталь — орбиталь, образованная боковым перекрыванием атомных орбиталей (p - или d -типа), антисимметричных относительно линии связи.

Орбитальный контроль — ситуация, когда направление реакции определяется энергиями и условиями перекрывания граничных орбиталей атомов реагентов.

Перегруппировка — реакция, в ходе которой структура субстрата меняется с образованием продукта, изомерного исходному, т. е. без изменения молекулярной формулы.

Переходное состояние (активированный комплекс) — состояние системы, соответствующее максимуму на энергетическом профиле реакции; перегруппировка атомов, находящаяся в переходном состоянии.

Полная электронная плотность, ρ_μ — сумма электронных плотностей по занятым МО:

$$\rho_\mu = \sum_{i=1}^{\text{зан.}} 2g_i c_{i\mu}^2.$$

Полная π -электронная энергия молекулы, $E_{\pi(\text{полн.})}$ — сумма энергий занятых МО с учетом их заселенности:

$$E_{\pi(\text{полн.})} = \sum_{i=1}^{\text{зан.}} g_i \varepsilon_i,$$

где ε_i — собственная энергия МО, g_i — заселенность МО.

Поляризуемость — способность связи к поляризации под влиянием внешнего магнитного поля, химического реагента или растворителя.

Полярность связи — мера смещения электронной плотности к одному из атомов вследствие различий в их электроотрицательности.

Порядок реакции — показатель степени при концентрации вещества в кинетическом уравнении реакции.

Потенциал ионизации — энергия, необходимая для отрыва электрона от молекулы; первый потенциал ионизации I_1 соответствует энергии отрыва электрона с ВЗМО.

Присоединение — реакция, в ходе которой реагент присоединяется по кратной связи молекулы субстрата.

Промежуточное соединение — частица, энергия которой соответствует минимуму энергии, расположенному на энергетической кривой между двумя максимумами; промежуточными соединениями часто выступают карбокатионы, карбанионы, радикалы.

Разрыхляющая молекулярная орбиталь — молекулярная орбиталь, имеющая более высокую энергию, чем исходные атомные орбитали.

Реагенты — исходные соединения в органических реакциях.

Резонанс — представление реальной структуры молекулы с помощью гипотетических «канонических» структур.

Резонансный интеграл, β — величина, оценивающая энергию электрона в поле двух соседних атомов:

$$H_{\mu\nu} = \int \phi \mathbf{H} \phi d\tau = \beta \quad (\nu = \mu + 1).$$

Сверхсопряжение (гиперконъюгация) — делокализация электронной плотности, осуществляемая за счет взаимодействия σ -орбиталей С–Н-связей с соседними p - или π -орбиталями и приводящая к дополнительной стабилизации системы; эффект сверхсопряжения обозначается M_h .

Свободная энергия активации $\Delta G^\ddagger$ — минимальное количество энергии, необходимое для превращения исходных веществ (или вещества) в активированный комплекс.

Связывающая молекулярная орбиталь — молекулярная орбиталь, имеющая более низкую энергию, чем исходные атомные орбитали.

π -Связь — ковалентная связь, формируемая π -орбиталями.

σ -Связь — ковалентная связь, формируемая σ -орбиталями.

Семиполярные (донорно-акцепторные) связи — ковалентные связи, образование которых сопровождается возникновением противоположных по знаку зарядов на соседних атомах.

Синхронные реакции — реакции, протекающие без промежуточного образования ионов и радикалов: разрыв старых и образование новых связей протекает одновременно.

Скоростьлимитирующая стадия — наиболее медленная стадия реакции, скорость которой лимитирует протекание всего процесса.

Сопряжение — делокализация электронов, осуществляемая за счет бокового перекрывания π - или p -орбиталей заместителя с π -орбиталями связей цепи или ароматического цикла; эффект сопряжения обозначается буквой M .

Сопряженная кислота — катион или нейтральная молекула, образующаяся в результате присоединения протона к основанию Брэнстеда.

Сопряженное основание — анион или нейтральная молекула, образующаяся в результате отщепления протона от кислоты Брэнстеда.

Структурные изомеры — изомеры, имеющие различную последовательность связывания атомов.

Субстрат — один из органических реагентов, имеющий, как правило, более сложное строение, который под действием реагента превращается в продукт реакции.

Теорема Купманса — утверждение, устанавливающее соотношение между потенциалом ионизации молекулы и энергией занятой МО, а также между электронным сродством и энергией свободной МО. Согласно этой теореме значение потенциала ионизации приравнивают значению энергии соответствующей занятой МО, взятому с обратным знаком. Значение электронного сродства приравнивают значению энергии соответствующей свободной МО, взятому с обратным знаком.

Термодинамически контролируемая органическая реакция — такая реакция, конечный состав продуктов в которой определяется разностью свободных энергий образующихся и исходных веществ.

Тетраэдрическая гибридизация — вид гибридизации, при которой четыре эквивалентные sp^3 -орбитали направлены к углам правильного тетраэдра под углом $109^\circ 28'$.

Тригональная гибридизация — вид гибридизации, при которой три эквивалентные sp^2 -орбитали располагаются в одной плоскости под углом 120° .

Уходящая группа — замещаемая группа в молекуле субстрата.

Функциональная группа — атом или группа определенным образом связанных атомов, наличие которой в молекуле органического вещества придает ему характерные свойства и определяет его принадлежность к тому или иному классу.

Электронная плотность — плотность вероятности обнаружения электрона в данной точке конфигурационного пространства; определяется как произведение

$$\rho_{i\mu} = g_i c_{i\mu}^2,$$

где $c_{i\mu}$ — собственный коэффициент i -й МО на μ -м атоме, g_i — заселенность i -й МО.

Электронное сродство — энергия присоединения электрона к молекуле; первое значение электронного сродства A_1 соответствует энергии электрона, присоединяющегося к НСМО.

Электроакцепторные группы (заместители) — группы (заместители), притягивающие к себе электроны.

Электродонорные группы (заместители) — группы (заместители), отталкивающие от себя электроны.

Электроотрицательность — количественная характеристика, описывающая способность атома смещать к собственной электронной оболочке общие электронные пары.

Электрофил — реагент, который в ходе реакции принимает электронную пару для образования ковалентной связи с субстратом.

Элиминирование — реакция, в ходе которой от субстрата отщепляется молекула или частица.

Энергетическая диаграмма (профиль) реакции — график зависимости энергии реагирующей системы (ордината) от некоторого параметра (абсцисса), измеряющего развитие изучаемого процесса и называемого «координата реакции».

Энергия связи — средняя величина энергии, требуемой для гомолитического расщепления связи (энергия диссоциации).

Эффект сопряжения (мезомерный эффект) — эффект смещения электронной плотности с участием электронов сопряженных кратных связей.

pK_a — количественная мера кислотности соединения:

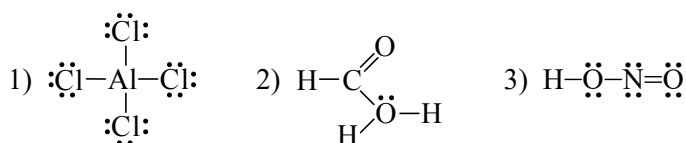
$$pK_a = -\lg K_a.$$

pK_b — количественная мера основности соединения:

$$pK_b = -\lg K_b.$$

1.2. РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1.1. Какие из структур 1–3 являются ионами?



Ответ.

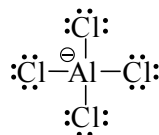
Структура 1 — анион:

$$Z_{\text{Al}} = 3 - 0 - 4 = -1$$

$$Z_{\text{Cl}} = 7 - 6 - 1 = 0$$

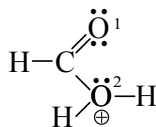
Сумма зарядов в структуре:

$$-1 + 4 \cdot 0 = -1.$$



Структура **2** — катион:

$$\begin{aligned}Z_C &= 4 - 0 - 4 = 0 \\Z_{O_1} &= 6 - 4 - 2 = 0 \\Z_{O_2} &= 6 - 2 - 3 = +1 \\Z_{H_1} = Z_{H_2} = Z_{H_3} &= 1 - 0 - 1 = 0\end{aligned}$$

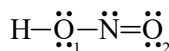


Сумма зарядов в структуре

$$0 + 0 + 1 + 0 = +1.$$

Структура **3** не является ионом:

$$\begin{aligned}Z_N &= 5 - 2 - 3 = 0 \\Z_{O_1} &= 6 - 4 - 2 = 0 \\Z_{O_2} &= 6 - 4 - 2 = 0 \\Z_H &= 1 - 0 - 1 = 0\end{aligned}$$



Сумма зарядов в структуре **3** равна нулю.

Пояснение. Заряды (Z) на атомах рассчитываются по эмпирическому соотношению:

$$Z = G - N - B,$$

где G — число валентных электронов (номер группы) у атома, N — число неподеленных электронов у атома, B — число двухэлектронных связей у атома.

Задача 1.2. Предскажите геометрическую форму следующих частиц:

- а) BF_3 б) CHCl_3 в) $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ г) HCN
 д) NH_4^+ е) CH_3^+ ж) CH_3^-

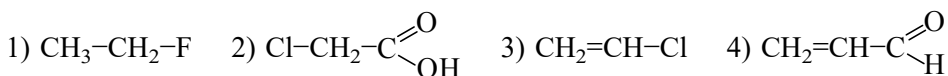
Ответ.

- а) плоская (тригональная ориентация электронных пар В-атома);
 б) пирамида (тетраэдрическая ориентация электронных пар С-атома);
 в) плоская (тригональная ориентация электронных пар С-атома);
 г) линейная (диагональная ориентация электронных пар С-атома);
 д) пирамида (тетраэдрическая ориентация электронных пар N-атома);
 е) плоская (тригональная ориентация электронных пар С-атома);
 ж) пирамида (тетраэдрическая ориентация электронных пар С-атома).

Пояснение. Теория отталкивания валентных электронных пар (Р. Гиллеспи, 1972 г.) устанавливает зависимость между геометрией молекулы и отталкиванием пар электронов как неподеленных (НЭП), так и участвующих в образовании связей: молекула стремится принять форму, в которой отталкивание электронных пар связей и НЭП является минимальным.

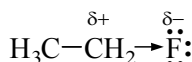
Если число связей и НЭП у атома в молекуле или частице равно четырем, то атом стремится к их тетраэдрической ориентации; если трем — к тригональной; двум — к диагональной.

Задача 1.3. Условными символами покажите направление индуктивного эффекта и эффекта сопряжения в соединениях 1–4.

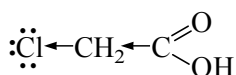


Какие заместители в этих соединениях являются электронодонорными, а какие — электроноакцепторными?

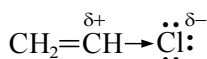
Ответ. В соединении 1 фтор проявляет только отрицательный индуктивный эффект ($-I$) по σ -связи углерод–фтор и является электроноакцепторным заместителем.



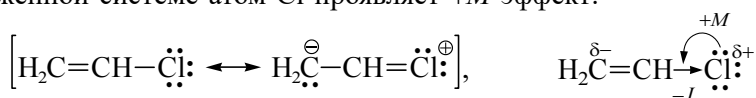
В соединении 2 атом хлора и карбоксильная группа не сопряжены. Хлор является электроноакцепторным заместителем с $-I$ -эффектом:



В соединении 3 хлор проявляет $-I$ -эффект:

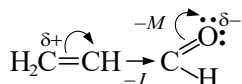


Кроме того орбиталь НЭП хлора сопряжена с орбиталью π -связи. В этой сопряженной системе атом Cl проявляет $+M$ эффект:



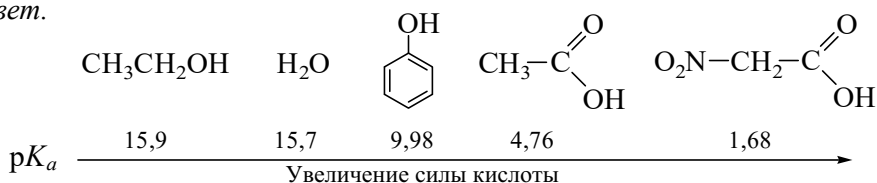
Поскольку $|-I| > |+M|$, атом хлора — электроноакцептор.

В акролеине (соединение 4) формильная группа проявляет $-M$ -эффект, а по σ -связи углерод–углерод оказывает $-I$ -эффект; она является электроноакцепторным заместителем.



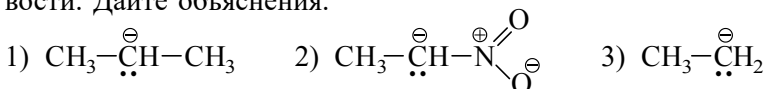
Задача 1.4. Расположите в порядке возрастания кислотных свойств следующие соединения: этанол, фенол, вода, нитроуксусная кислота, уксусная кислота. Дайте объяснение.

Ответ.

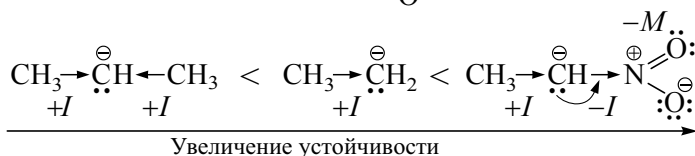


Пояснение. Этанол и вода — наиболее слабые кислоты, поскольку отрицательный заряд в этоксид- и гидроксид-ионах полностью локализован на О-атомах; фенол и уксусная кислота — более сильные кислоты, поскольку отрицательный заряд в феноксид- и ацетат-ионах делокализован по механизму сопряжения; нитроуксусная кислота — наиболее сильная в этом ряду, поскольку отрицательный заряд в нитроацетат-ионе делокализован с участием и $-M$, и $-I$ -эффектов.

Задача 1.5. Расположите частицы 1–3 в порядке возрастания их устойчивости. Дайте объяснения.

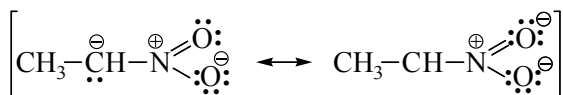


Ответ.



Пояснение. Электронодонорные метильные группы дестабилизируют анион вследствие большей локализации электронной плотности на отрицательно заряженном С-атоме.

В третьей частице нитрогруппа проявляет $-I$ и $-M$ -эффекты, оттягивая на себя электронную плотность с С-атома, что делает частицу более устойчивой:



Задача 1.6. Стабилизация карбокатионов $\text{X}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2$ заместителями X оценивается следующими значениями энергии стабилизации $E_{\text{ст.}}$ (ккал/моль):

X	F	CH ₃	OH	NH ₂
$E_{\text{ст.}}$	14,2	30,2	53,8	87,3

Объясните указанную последовательность.

Ответ.

	$\text{:}\ddot{\text{F}}\text{:} \xrightarrow{\oplus} \text{CH}_2$	$\text{CH}_3 \xrightarrow{\oplus} \text{CH}_2$	$\text{H}\ddot{\text{O}}\text{:} \xrightarrow{\oplus} \text{CH}_2$	$\text{H}_2\ddot{\text{N}}\text{:} \xrightarrow{\oplus} \text{CH}_2$
эффекты	$-I < +M$	$+I, +M_h$	$-I < +M$	$-I < +M$
хар-р заместителя	Э. Д.	Э. Д.	Э. Д.	Э. Д.

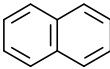
Увеличение устойчивости карбокатионов $\rightarrow$

Пояснение. Заместители, проявляющие донорные эффекты относительно $\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2$ -группы, стабилизируют карбокатион, а электроноакцепторные — дестабилизируют. Метильная группа проявляет донорные $+I$ и $+M_h$ -эффекты, которые увеличивают стабильность карбокатиона. В трех других случаях индуктивный эффект оказывает акцепторное влияние, но

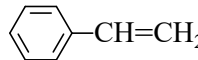
над ним превалирует донорный эффект сопряжения $+M$, влияние которого увеличивается в ряду $F < OH < NH_2$.

1.3. ЗАДАЧИ

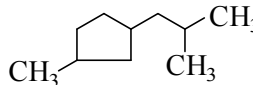
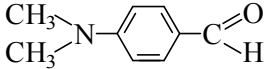
Задача 1.7. Определите принадлежность к классу следующих соединений:

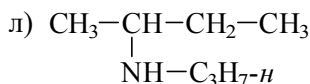
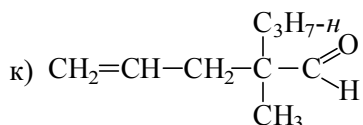
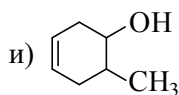
- а) $CH_3-CH_2-C \begin{smallmatrix} O \\ // \\ H \end{smallmatrix}$ б) CH_3-CH_2-Br в) CH_3-CH_2-OH
 г) $CH_3-CH=CH-CH_3$ д) $CH_3-C \equiv C-CH_3$ е) $CH_3-CH_2-NH_2$
 ж) $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$ з) $CH_3-C \begin{smallmatrix} O \\ // \\ O \end{smallmatrix}-CH_3$ и) 
 к) $CH_3-C \begin{smallmatrix} O \\ // \\ H \end{smallmatrix}$

Задача 1.8. Определите функциональные группы в следующих веществах:

- а)  б) $CH_3-C \begin{smallmatrix} O \\ // \end{smallmatrix}-CH_2-CH_3$ в) $CH_3-C \begin{smallmatrix} OH \\ | \\ CH_3 \end{smallmatrix}-CN$
 стирол метил(этил)кетон циангидрин ацетона
 г) $CH_3-CH \begin{smallmatrix} C=O \\ // \\ OH \end{smallmatrix}-C \begin{smallmatrix} O \\ // \\ OH \end{smallmatrix}$ д) $CH_3-C \begin{smallmatrix} O \\ // \end{smallmatrix}-CH_3$ е) $CH_2=CH-Cl$
 молочная кислота ацетон винилхлорид
 ж) $CH_3-C \begin{smallmatrix} O \\ // \\ OC_2H_5 \end{smallmatrix}$
 этилацетат

Задача 1.9. Назовите следующие соединения по систематической номенклатуре:

- а) $CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-C \begin{smallmatrix} O \\ // \\ OH \end{smallmatrix}$ б) $NH_2-CH_2-CH_2-C \begin{smallmatrix} O \\ // \\ NH_2 \end{smallmatrix}$
 в) $CH_3-CH=CH-C \begin{smallmatrix} O \\ // \\ OH \end{smallmatrix}$ г) $(CH_3)_2\overset{\overset{I}{|}}{C}-CH_2-CH_2-C \equiv CH$
 д) $(CH_3)_2CH-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{CH=CH_2}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-CH_3$ е) 
 ж)  з) $CH_3-CH_2-C \begin{smallmatrix} O \\ // \\ O-CH(CH_3)_2 \end{smallmatrix}$



Задача 1.10. По названию напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) диметилдиизопропилметан; б) 4-метил-2-пропил-4-гексен-1-ол;
 в) 5-иод-5-метил-1-гексин; г) 4,4-диметил-2-пентен;
 д) 1-хлор-2-бутанол; е) 3-бутеналь;
 ж) 2-метил-7-нитро-5-фтор-2-гептеневая кислота;
 з) α -хлормасляная кислота; и) 2-бром-3-метилциклопентанол;
 к) 4-хлортолуол; л) 2-гидроксibenзойная кислота.

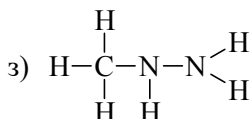
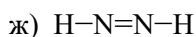
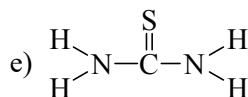
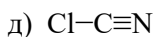
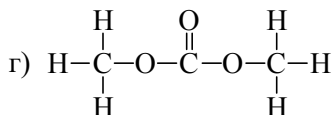
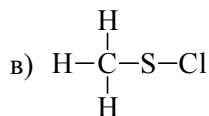
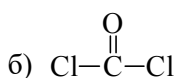
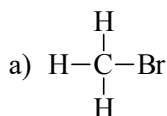
Задача 1.11. Изобразите структуры Льюиса для следующих соединений:

- а) SiH_4 , б) SiCl_4 , в) C_2H_6 , г) CH_3NH_2 , д) MgCl_2 ,
 е) Br_2 , ж) CS_2 , з) H_2CO_3 , и) C_3H_6 , к) HF ,
 л) NaF , м) MgO , н) CH_3Cl , о) CH_3CN , п) CH_3OH .

Задача 1.12. Определите формальные заряды фрагментов молекул (каждая черточка представляет собой ковалентную связь с какой-либо группой):

- а) $\text{--}\ddot{\text{S}}\text{--}$ б) $\text{--}\overset{|}{\text{S}}\text{--}$ в) $\text{--}\overset{|}{\text{N}}\text{--}$ г) $\text{--}\overset{|}{\text{N}}\text{--}$ д) $\text{--}\overset{|}{\text{C}}\text{--}$ е) $\text{--}\ddot{\text{C}}\text{--}$ ж) $\text{--}\overset{|}{\text{C}}\text{--}$
 з) $\text{--}\ddot{\text{O}}\text{--}$ и) H: к) $\text{--}\ddot{\text{S}}\text{--}$ л) $\text{--}\ddot{\text{Br}}\text{--}$ м) $\text{--}\ddot{\text{Br}}\text{--}$ н) $\text{--}\ddot{\text{N}}\text{--}$
 о) $\text{--}\ddot{\text{O}}\text{--}$ п) $\text{--}\ddot{\text{O}}\text{--}$ р) $\text{--}\overset{|}{\text{C}}\text{--}$ с) $\text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:}$ т) $\text{--}\ddot{\text{N}}\text{--}$

Задача 1.13. Запишите приведенные ниже формулы в виде структур Льюиса:



Ни один атом не должен иметь формального заряда.

Задача 1.14. Изобразите структуры Льюиса: все атомы (кроме H) должны иметь октет электронов. Какие из них имеют семиполярную связь?

- а) CH_3OH , метанол; б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, этанол; в) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$, кетен;
г) CH_3NO_2 , нитрометан; д) HCOOH , муравьиная кислота.

Задача 1.15. Изобразите структуры Льюиса для каждого из следующих органических соединений:

- а) CH_3CH_2^+ , этил-катион; б) CH_3CH_2^- , этил-анион;
в) $\text{CH}_3\text{CH}_2^\bullet$, этил-радикал; г) CH_3-O^- , метоксид-ион;
д) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$, винилхлорид; е) CH_3NH_3^+ , ион метиламмония;
ж) CH_3OH_2^+ , ион метилоксона; з) CHO^+ , формил-катион;
и) $\text{ClCH}_2^\bullet$, хлорметил-радикал; к) $\text{CH}_3\text{OCH}_2^\bullet$, метоксиметил-радикал.

Задача 1.16. Укажите число σ - и π -связей в каждой молекуле:

- а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, б) $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$, в) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCH}_3$,
г) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$, д) 

Задача 1.17. Дайте трехмерное изображение каждого соединения.

- а) CH_3Cl , б) CH_2Cl_2 , в) CHCl_3 , г) CCl_4 , д) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$,
е) $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, ж) $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$, з) BrCN , и) $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$.

Определите, какие молекулы будут иметь суммарный дипольный момент, отличный от нуля, и куда он будет направлен.

Задача 1.18. Для каждой из молекул обозначьте типы орбиталей (s , p , sp , sp^2 или sp^3), которые образуют их связи. Укажите σ - и π -связи.

- а) $\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ б) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CHBr}$ в) $\text{H}-\text{C}(=\text{O})\text{H}$

Задача 1.19. Укажите тип гибридизации атомов углерода в следующих молекулах:

- а) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ б) $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ в) 

Задача 1.20. Укажите σ - и π -связи в следующих молекулах:

- а) $\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{Cl}$ б) $\text{N}\equiv\text{N}$ в) $\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{N}-\text{H}$ г) $\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{H}$

Объясните, как образованы эти связи.

Задача 1.21. Расположите следующие соединения в порядке возрастания длины связи с участием sp^3 -гибридизованного С-атома:

- а) $\text{CH}_3\text{—CH}_3$, этан; б) $\text{CH}_3\text{—CH=CH}_2$, пропен; в) $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{CH}$, пропин.

Поясните свой ответ.

Задача 1.22. Расположите следующие соединения в порядке возрастания длины связи С—О:

- а) $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$, диметилвый эфир; б) CH_3COCH_3 , ацетон;
в) $\text{CH}_3\text{CO}_2^\ominus$, ацетат-ион; г) CO , монооксид углерода.

Объясните свой ответ.

Задача 1.23. Расположите следующие соединения в порядке возрастания длины связи С—N:

- а) CH_3CN , ацетонитрил; б) CH_3NH_2 , метиламин;
в) $(\text{CH}_3)_2\text{C=N—OH}$, оксим ацетона; г) HCN , циановодород.

Объясните свой ответ.

Задача 1.24. Какие из следующих пар структур являются резонансными?

- а) $\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\cdot\cdot}{\parallel}}\text{C—}\overset{\ominus}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}$ и $\text{CH}_3\text{—}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}=\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}^\ominus$ б) $\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\cdot\cdot}{\parallel}}\text{C—}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\text{H}$ и $\text{CH}_3\text{—}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}=\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\text{H}$
в) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ и $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{CH}$ г) $\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\cdot\cdot}{\parallel}}\text{C—CH}_3$ и $\text{CH}_3\text{—}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}=\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\text{H}$
е) $\text{CH}_3\text{—}\overset{\oplus}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}=\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}^\ominus$ и $\text{CH}_3\text{—}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}^\oplus=\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}$ ж) $\text{CH}\equiv\text{N}^\oplus\text{H}$ и $^\oplus\text{CH}=\text{N}^\cdot\text{H}$
з) $\text{CH}_3\text{—}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}^\oplus\text{—CH}_2$ и $\text{CH}_3\text{—}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}=\text{CH}_2^\oplus$
и) $\text{CH}_2=\text{CH—CH}=\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}^\oplus$ и $^\oplus\text{CH}_2=\text{CH—CH}=\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}^\ominus$
к) $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}_3$ и $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$
л) $\text{CH}_3\text{—CH—CH}_3$ и $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\text{H}$
м) $\text{CH}_3\text{—}\ddot{\text{N}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}:$ и $\text{CH}_3\text{—}\ddot{\text{O}}\text{—C}\equiv\ddot{\text{N}}$

Задача 1.25. Для каждой пары показанных в задаче 1.24 резонансных структур укажите, какая из резонансных структур стабильнее.

Задача 1.26. В соединениях д, е, ж, показанных в задаче 1.24, изобразите распределение электронной плотности набором резонансных структур.

Задача 1.27. Назовите атомные орбитали, которые следует включать для расчета следующих молекул в валентном базисе: метан, этан, метанол, бромметан, формальдегид, нитрометан, этилен, ацетилен, бутадиен. Предскажите общее число МО, номера ВЗМО и НСМО, которые будут получены в результате расчета.

Задача 1.28. Назовите атомные орбитали, которые следует включать для расчета следующих молекул в π -приближении: этилен, бутадиен, бензол, нафталин, фуран, стирол, пиррол, пиридин, тиофен. Предскажите общее число π -орбиталей, а также номера ВЗМО и НСМО, которые будут получены в результате расчета.

Задача 1.29. По данным расчета методом молекулярных орбиталей Хюккеля молекул этилена, бутадиена, бензола, нафталина, стирола, фурана, пиридина, бензальдегида и анилина определите собственные коэффициенты и собственные энергии их ВЗМО и НСМО. Приведите графическое изображение граничных МО. Оцените участие отдельных атомов в формировании этих молекулярных π -орбиталей.

Задача 1.30. Названные ниже основания расположите в порядке возрастания основных свойств. Приведите объяснения.

- а) метанол, метиламин, анилин; б) метанол, 2-пропанол, фенол;
в) аммиак, этиламин, диэтиламин, ацетамид.

Задача 1.31. Запишите уравнение кислотной диссоциации для каждого из следующих соединений:

- а) этан; б) толуол (CH_3 -группа); в) нитрометан;
г) ацетилен; д) тринитрометан.

Расположите эти соединения в порядке возрастания кислотности. Отнесите следующие значения $\text{p}K_a$ к указанным соединениям: 0; 50; 41; 25; 10,2. Изобразите там, где это возможно, структуры сопряженных оснований перечисленных соединений в терминах теории резонанса.

Задача 1.32. Расположите нижеперечисленные карбоновые кислоты в порядке возрастания кислотности. Для этого отнесите данные значения $\text{p}K_a$ (2,47; 4,76; 2,85; 4,31; 2,57; 1,68) к указанным соединениям:

- а) $\text{NO}_2\text{—CH}_2\text{COOH}$, б) $\text{Cl—CH}_2\text{COOH}$, в) $\text{Ph—CH}_2\text{COOH}$,
г) $\text{F—CH}_2\text{COOH}$, д) $\text{NC—CH}_2\text{COOH}$, е) CH_3COOH .

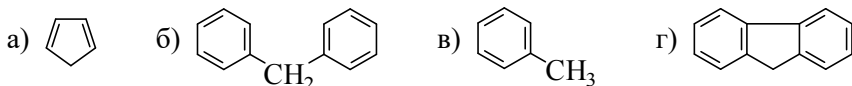
Объясните ряд возрастания кислотности обозначением электронных эффектов в сопряженных основаниях.

Задача 1.33. Расположите нижеперечисленные карбоновые кислоты в порядке возрастания кислотности. Для этого отнесите значения $\text{p}K_a$ (4,31; 4,76; 4,87; 1,84; 4,25) к указанным соединениям:

- а) $\text{H—CH}_2\text{COOH}$, б) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{COOH}$, в) $\text{Ph—CH}_2\text{COOH}$,
г) $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$, д) $\text{CH}\equiv\text{CCOOH}$.

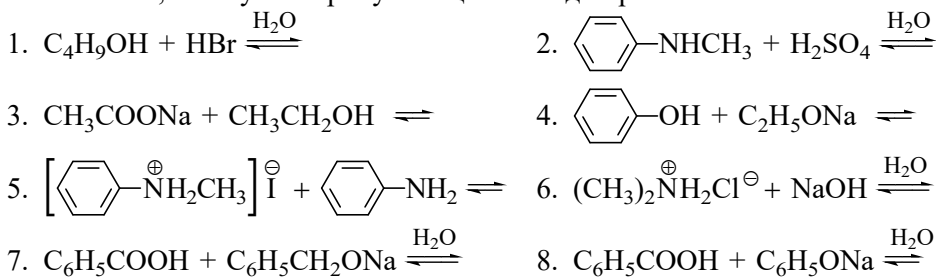
Объясните ряд возрастания кислотности обозначением электронных эффектов в сопряженных основаниях.

Задача 1.34. Припишите значения pK_a (41,0; 16,0; 33,0; 28,6) следующим соединениям:



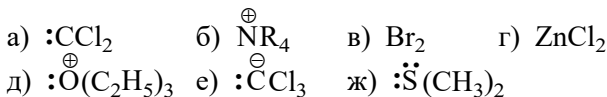
Объясните кислотные свойства указанных соединений написанием резонансных структур их сопряженных оснований.

Задача 1.35. Допишите следующие кислотно-основные равновесия с указанием того, в какую сторону смещено каждое равновесие:

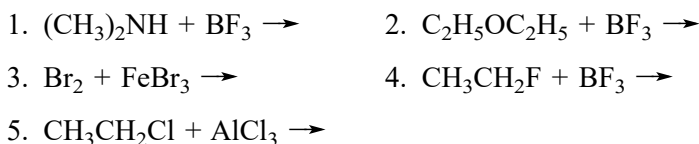


Дайте объяснения. Назовите все соединения.

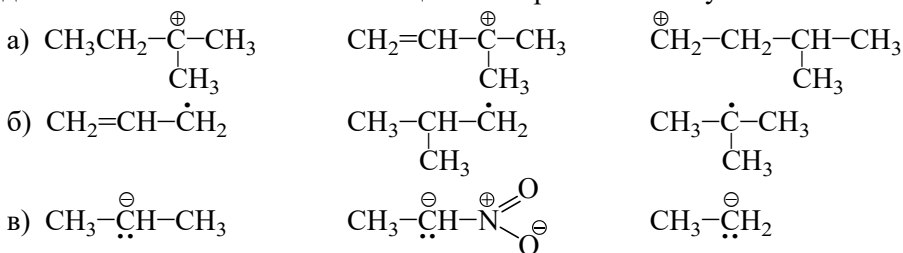
Задача 1.36. Выберите из нижеперечисленных частиц кислоты Льюиса и основания Льюиса:



Задача 1.37. Допишите уравнения следующих реакций, проставив неподделенные электронные пары и указав заряды на атомах в продуктах:



Задача 1.38. Расположите частицы по возрастанию их устойчивости.



Дайте объяснения.

Задача 1.39. Названные ниже соединения классифицируйте как кислоту или основание в соответствии с теориями Брёнстеда и Льюиса:

- а) этиламин, б) хлорид алюминия, в) хлорид аммония, г) метанол,
 д) FeCl_3 , е) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, ж) фенол, з) анилин,
 и) ацетон, к) нитрометан, л) ацетилен.

Задача 1.40. Завершите следующие уравнения реакций, проставив неподеленные электронные пары, указав заряды на атомах в донорно-акцепторных комплексах:



Задача 1.41. Расположите следующие частицы в порядке возрастания их устойчивости, обосновав полученную последовательность:

- а) $\text{CH}_3-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ б) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2$ в) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2$

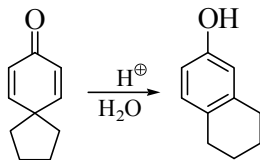
Задача 1.42. Покажите заполнение электронами МО катион-радикалов и анион-радикалов следующих соединений:

- а) пропилен, б) винилхлорид, в) бутадиен,
 г) толуол, д) стирол, е) нафталин,
 ж) хлорбензол, з) анилин, и) фуран.

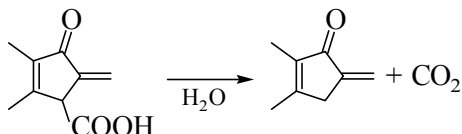
Какая МО определяет взаимодействие указанных соединений с нуклеофилами, какая — с электрофилами в орбитально-контролируемых реакциях? Определите значения «жесткости» молекул названных соединений.

1.4. ЗАДАЧИ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

Задача 1.43. Напишите механизм следующего превращения:

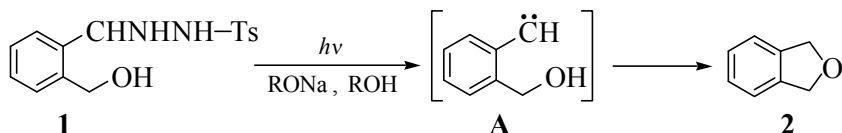


Задача 1.44. Объясните, почему следующая реакция декарбоксилирования протекает самопроизвольно:

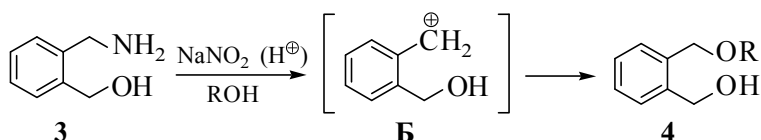


Задача 1.45. Объясните следующие экспериментальные результаты.

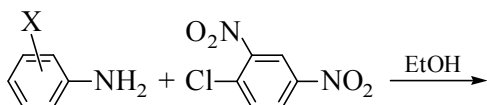
1. Фотолиз Na-соли *para*-тозилгидразина **1** протекает с преимущественным образованием бензилкарбена **A** и бензофурана **2** в качестве конечного продукта:



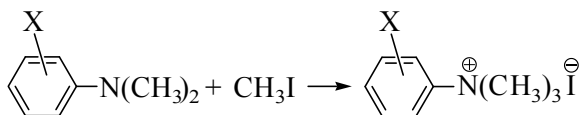
2. Дезаминирование 2-(аминометил)бензинового спирта (**3**) протекает с преимущественным образованием бензил-катиона **Б** и эфира **4** в качестве единственного конечного продукта:



Задача 1.46. Предскажите и объясните знак константы реакции ρ для следующей реакционной серии:



Задача 1.47. Предскажите и объясните знак константы реакции ρ для следующей реакционной серии:



В каком растворителе (метанол или ацетон) реакционная константа ρ выше по абсолютной величине?

1.5. ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

1.43. см. статью В. Hagenbrunch, S. Hunig // *Chem. Ber.*, 1983, 116, 3884.

1.44. см. статью J. Jernow, W. Tantz, P. Rosen, J. F. Blount // *J. Org. Chem.*, 1979, 44, 4212.

1.45. см. статью W. Kiruse, K. Kund, E. Ritzer, A. E. Dorigo, K. N. Houk // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1986, 108, 6045.

1.46. Реакционная константа $\rho = -3,976$.

Подсказка.

- 1) электронодонорные заместители повышают нуклеофильность *para*-замещенного анилина и увеличивают скорость реакции нуклеофильного ароматического замещения;

- 2) метанол является полярным растворителем и обеспечивает более высокие скорости реакций S_N2 с незаряженными нуклеофилами. По этой причине эффективность влияния заместителя на скорость (абсолютная величина ρ) в нуклеофиле снижается.

1.47. Реакционные константы ρ в метаноле и ацетоне равны $-2,142$ и $-3,303$ соответственно.

Подсказка. Отрицательный знак реакционной константы для этой серии объясняется тем, что реакции нуклеофильного замещения у алифатического атома углерода ускоряются при повышении электронной плотности на ключевом атоме атакующего реагента. Электронодонорные заместители в замещенных N,N-диметиланилинах повышают электронную плотность на атоме азота и ускоряют реакцию.

Глава 2 АЛКАНЫ

2.1. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

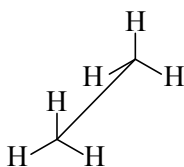
Алканы — ациклические углеводороды линейного или разветвленного строения, содержащие только простые связи и образующие гомологический ряд общей формулы C_nH_{2n+2} .

Алкильная группа — фрагмент, который остается после удаления атома водорода от молекулы алкана. Общим символом для обозначения алкильной группы принята латинская буква R.

Барьер вращения — энергия, требуемая для превращения одной конформации в другую.

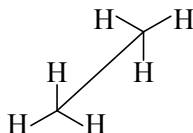
Вторичная алкильная группа — фрагмент молекулы вида R_2CH , образованный удалением атома водорода от вторичного атома углерода в молекуле алкана R_2CH_2 . Вторичный атом углерода связан в молекуле с двумя углеродными атомами.

Заслоненная конформация — конформация, в которой группы у соседних атомов находятся одна за другой. В заслоненной конформации двугранный угол равен 0° . Она отличается высокой энергией. Например, C–H связи в показанной ниже конформации этана — заслонены.



заслоненная конформация этана

Заторможенная конформация — конформация, в которой группы у соседних атомов максимально удалены одна от другой. В заторможенной конформации двугранный угол равен 60° .



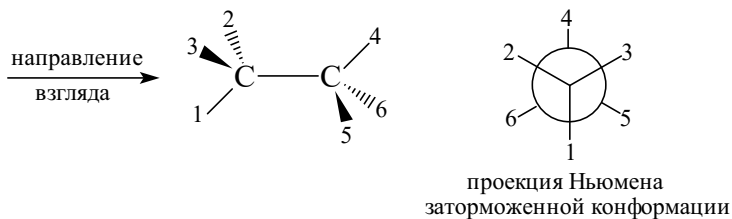
заторможенная конформация этана

Конформации — структуры молекулы, отличающиеся степенью поворота относительно одной или нескольких простых связей.

Конформер — конформация, соответствующая энергетическому минимуму на энергетической кривой (стабильная конформация).

Первичная алкильная группа — фрагмент молекулы вида RCH_2 , образованный удалением атома водорода от первичного атома углерода в молекуле алкана RCH_3 . Первичный атом углерода в молекуле связан лишь с одним С-атомом алкана.

Проекция Ньюмена — способ отображения расположения групп вокруг связи, который используется для того, чтобы выделить двугранный угол между различными заместителями. Проекцию Ньюмена можно построить, рассматривая геометрию молекулы вдоль любой $\text{C}-\text{C}$ -связи. При этом атомы, находящиеся у концов связи, не изображают. Находящийся ближе к наблюдателю С-атом (конец связи) обозначают точкой пересечения ковалентных связей у этого атома, а дальний конец связи — кружком.



Постулат Хэммонда — двум точкам, близко расположенным в энергетической диаграмме на координате рисунка, отвечает близкое строение; геометрия переходного состояния похожа на геометрию тех веществ, к которым оно ближе по энергии (исходное вещество или продукт).

Региоселективная реакция — реакция, в ходе которой химическим изменениям подвергается преимущественно одно из двух (или более) положений молекулы субстрата. При определении региоселективности следует учитывать статистический фактор, а сравниваемые реакционные центры должны иметь одинаковую химическую природу (например, различная скорость реакции гидроксид-иона по двум электрофильным центрам метилхлор-ацетата характеризует его **хемоселективность**, а не региоселективность). Реакции называются *полностью* (100%) региоселективными, если изменению подвергается только одно положение. Реакции называются *частично* (X%) региоселективными, если изменение по одному положению преобладает над остальными положениями. Различие можно проводить и на полуколичественном уровне и различать высокую и низкую региоселективность. Ранее для 100%-ной региоселективности предлагался термин «региоспецифичность». В настоящее время он не рекомендуется из-за противоречий с терминами «стереоселективность» и «стереоспецифичность».

Теплота образования соединения — изменение энтальпии (тепловой эффект), которое происходит при образовании 1 моль этого соединения из простых веществ.

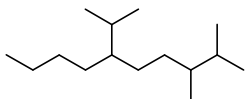
Третичная алкильная группа — фрагмент молекулы вида R_3C , образованный удалением атома водорода от третичного атома углерода в молекуле алкана R_3CH . Третичный атом углерода связан в молекуле с тремя углеродными атомами.

2.2. РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

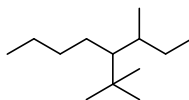
Задача 2.1. Изобразите структурные формулы следующих соединений:

- а) 6-изопропил-2,3-диметилдекан; б) 4-*трет*-бутил-3-метилоктан.

Ответ.



6-изопропил-2,3-диметилдекан

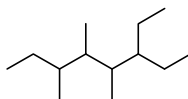


4-*трет*-бутил-3-метилоктан

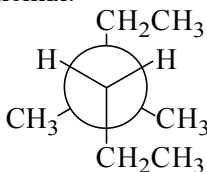
Задача 2.2. Назовите по номенклатуре ИЮПАК соединения:



2)



3)

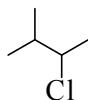
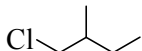
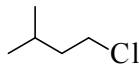


Ответ.

- 1) 3,3,4-триэтилгексан; 2) 4,5,6-триметил-3-этилоктан; 3) 3,3-диметилгексан.

Задача 2.3. Алкан формулы C_5H_{12} может быть получен обработкой четырех различных алкилхлоридов $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$ цинком в водной кислоте. Дайте структурные формулы алкана C_5H_{12} и всех алкилхлоридов $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$.

Ответ.

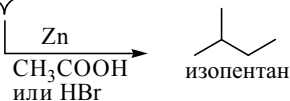


3-метил-1-хлорбутан

2-метил-1-хлорбутан

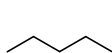
3-метил-2-хлорбутан

2-метил-2-хлорбутан



изопентан

Пояснение. Среди изомеров пентана только изопентан (2-метилбутан) имеет 4 типа С–Н-связей и может иметь 4 изомера монохлорпроизводных.



n-пентан



изопентан
(2-метилбутан)

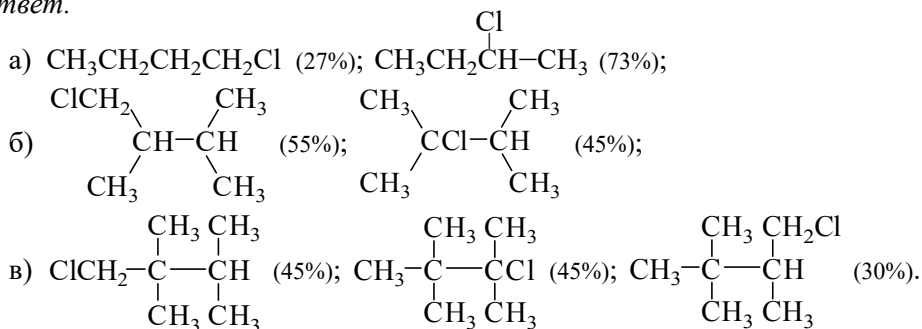


неопентан
(2,2-диметилпропан)

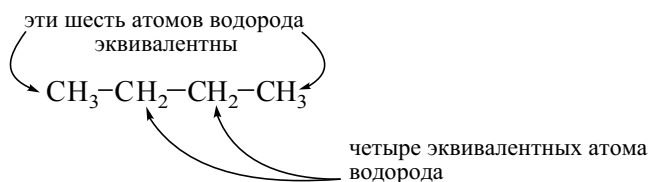
Задача 2.4. Для каждого из следующих алканов напишите структуры всех возможных продуктов монохлорирования и предскажите относительные количества, в которых они получаются:

- а) бутан; б) 2,3-диметилбутан; в) 2,2,3-триметилбутан.

Ответ.



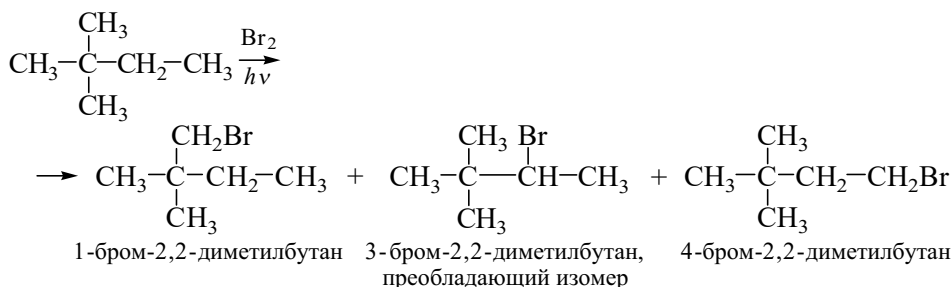
Пояснение. Известно, что в реакциях хлорирования относительные активности первичных, вторичных, третичных водородов соответственно 1 : 4 : 5.



Продукт	Статистический фактор		Относительная реакционная способность		Относи- тельное содержание	Процентный состав
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$	6	×	1	=	6	$6/22 = 27\%$
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CHClCH}_3$	4	×	4	=	16	$16/22 = 73\%$
					$\Sigma = 22$	$\Sigma = 100\%$

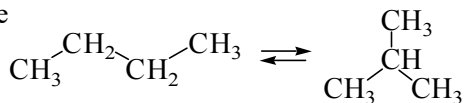
Задача 2.5. Дайте качественный состав изомеров, образующихся при монобромировании 2,2-диметилбутана. Укажите преобладающий изомер.

Ответ.



Задача 2.6. Равновесие $\text{бутан} \rightleftharpoons \text{2-метилпропан}$ характеризуется следующими данными: $\Delta H^\circ = -8,6$ кДж/моль ($-2,05$ ккал/моль), а $\Delta G^\circ = -3,7$ кДж/моль ($-0,89$ ккал/моль). Рассчитайте изменение энтропии для этой реакции и дайте объяснение. Найдите значение $K_{\text{равн}}$ при 25°C .

Ответ. Равновесие



представляет собой реакцию изомеризации.

Согласно формуле $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S$, энтропийный фактор можно считать как $T\Delta S = \Delta H^\circ - \Delta G^\circ$.

$$T\Delta S = -8,6 - (-3,7) = -4,9 \text{ кДж/моль.}$$

Таким образом, при 25 °С изменение энтропии будет

$$\Delta S = \frac{-4,9}{25 + 273} = 0,0164 \text{ кДж/моль.}$$

Константа равновесия может быть найдена из соотношения $\Delta G = -2,303RT \lg K_{\text{равн}}$, где $R = 8,31 \cdot 10^{-3}$ кДж/моль, а T — температура в градусах Кельвина.

$$\begin{aligned} -3,7 &= -2,303 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \cdot \lg K_{\text{равн}}, \\ \lg K_a &= 0,649, \quad \text{отсюда } K_{\text{равн}} = 4,45. \end{aligned}$$

Полученное значение константы равновесия больше единицы.

Задача 2.7. Применяя соответствующие значения энергий связей $E_{\text{дис}}$, рассчитайте ΔH° для каждой из следующих реакций:

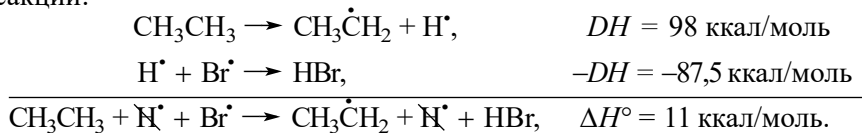
- 1) $\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}^\bullet$ 2) $\text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{Br}^\bullet \rightarrow \text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{HBr}$
- 3) $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{Br}^\bullet$

Ответ. 1) $\Delta H^\circ = 46$ ккал/моль; 2) $\Delta H^\circ = 11$ ккал/моль; 3) $\Delta H^\circ = -11$ ккал/моль.

Пояснение. Значение энтальпии для реакций диссоциации связи обычно называют энергией диссоциации связи и обозначают DH° (ккал/моль).

- а) 1) $\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}^\bullet$, $\Delta H^\circ = DH^\circ = 2\Delta H_f^\circ(\text{Br}^\bullet) - \Delta H_f^\circ(\text{Br}_2) = 46$ ккал/моль.
- 2) $\text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{Br}^\bullet \rightarrow \text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{HBr}$.

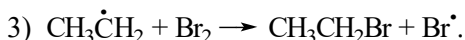
Для использования значения DH° , необходимо разделить процесс на две реакции:



Использование теплот образования (см. приложение 1 к гл. 2) дает аналогичный ответ:



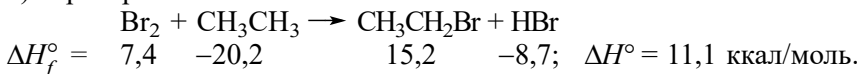
$$\Delta H_f^\circ = \begin{array}{cccc} -20,2 & 26,7 & 26 & -8,7; \end{array} \quad \Delta H^\circ = 11 \text{ ккал/моль.}$$



$$\Delta H^\circ = DH^\circ(\text{Br}-\text{Br}) - DH^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{Br}) = 46 - 68 = -22 \text{ ккал/моль.}$$

б) $(2) + (3) = \Delta H^\circ$ для общей реакции = $11 + (-22) = -11$ ккал/моль.

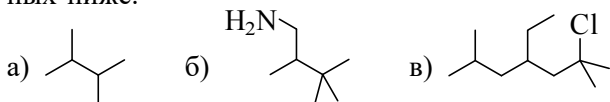
в) Проверяем:



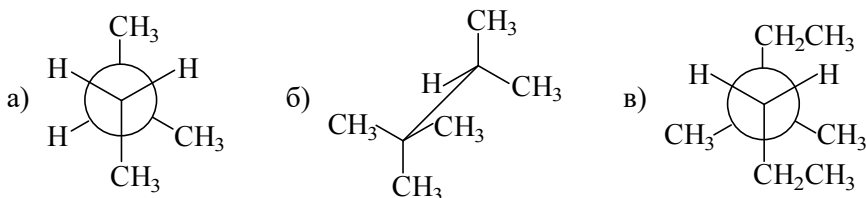
Полученное значение оказывается приблизительно таким же (с учетом небольшой погрешности); ΔH_f° для радикалов, в отличие от обычных соединений, не известно.

2.3. ЗАДАЧИ

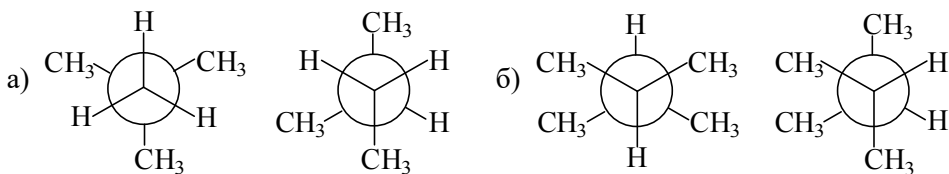
Задача 2.8. Дайте полные структурные формулы для соединений, показанных ниже.



Задача 2.9. Назовите по номенклатуре ИЮПАК алканы, формулы которых показаны ниже.

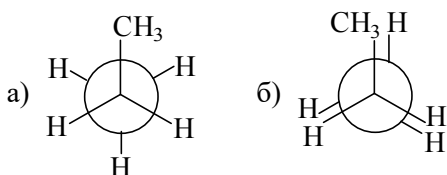


Задача 2.10. В каждой из следующих пар структур определите, являются ли они структурными, конфигурационными или конформационными изомерами:



Задача 2.11. Один из углов C—C—C в молекуле 2,2,4,4-тетрамethylпентана значительно больше, нежели другие. Укажите в структурной формуле, который из них наибольший. Дайте объяснения.

Задача 2.12. Укажите, какая из двух показанных ниже конформаций пропана более устойчива. Дайте объяснения.



Задача 2.13. Изобразите диаграмму потенциальной энергии для вращения относительно C(2)–C(3)-связи в молекуле 2,3-диметилбутана.

Задача 2.14. Три различных алкена дают 2-метилбутан при их гидрировании в присутствии Ni в этаноле. Напишите структурные формулы алкенов.

Задача 2.15. Изобразите диаграмму потенциальной энергии для вращения относительно C–C-связи в пропане. Четко отнесите максимумы и минимумы на диаграмме к структурам соответствующих конформеров.

Задача 2.16. Завершите написание следующих уравнений, указав пропущенное исходное соединение, продукт реакции или реагент:

а) *транс*-4-метил-2-пентен $\xrightarrow{?}$ 2-метилпентан

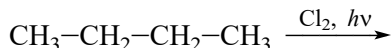
б) 2-метилпентан + 4-бром-3,4-диэтилгептан $\xrightarrow{\text{Zn, HBr}}$?

в) ? $\xrightarrow{\text{Zn, HX}}$ 2,2-диметилпропан

г) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} \xrightarrow{?} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

д) *цис*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{—CH=CH—C}_3\text{H}_7 \xrightarrow{\text{H}_2/\text{Ni}}$?

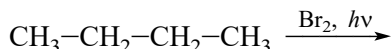
Задача 2.17. Завершите уравнение реакции монохлорирования бутана. Дайте механизм и объясните состав продуктов реакции.



Укажите стереохимический результат реакции.

Задача 2.18. Напишите структурные формулы продуктов монохлорирования *n*-пентана. Укажите процентное содержание каждого продукта, имея в виду, что вторичный атом водорода замещается в 3,9 раза легче, чем первичный.

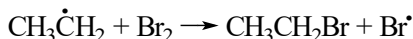
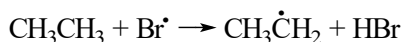
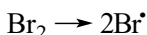
Задача 2.19. Завершите уравнение реакции монобромирования бутана. Дайте механизм и объясните состав продуктов реакции.



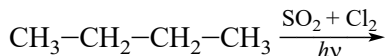
Укажите стереохимический результат реакции.

Задача 2.20. Предскажите стереохимический результат бромирования при облучении светом (*R*)-3-метилгексана по C(3)-атому. Каков механизм реакции? Какие еще продукты монобромирования при этом образуются? Правила определения конфигураций органических соединений даны в гл. 3.

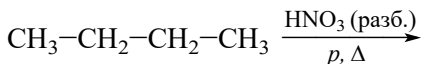
Задача 2.21. Применяя соответствующие значения энергий связей $E_{\text{дис.}}$, рассчитайте ΔH° для каждой из следующих реакций:



Задача 2.22. Завершите уравнение реакции. Дайте механизм. Приведите конфигурацию преобладающего продукта реакции по *R,S*- и *D,L*-номенклатуре (правила определения конфигураций органических соединений даны в гл. 3):



Задача 2.23. Завершите уравнение реакции. Дайте механизм. Приведите конфигурацию преобладающего продукта реакции по *R,S*- и *D,L*-номенклатуре (правила определения конфигураций органических соединений даны в гл. 3):



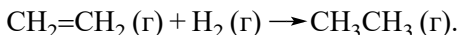
Задача 2.24. Продуктами радикального хлорирования бутиронитрила являются только β -хлорбутиронитрил (69%) и γ -хлорбутиронитрил (31%). Дайте объяснение.

Задача 2.25.

А. Имея в своем распоряжении следующие данные:

- (1) $\text{H}_2 (\text{г}) + 1/2 \text{O}_2 (\text{г}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{ж}), \Delta H^\circ = -286 \text{ кДж/моль (68 ккал/моль)}$;
- (2) $\text{C}_2\text{H}_6 + 7/2 \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}, \Delta H^\circ = -1560 \text{ кДж/моль (373 ккал/моль)}$;
- (3) $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}, \Delta H^\circ = -1410 \text{ кДж/моль (337 ккал/моль)}$.

рассчитайте ΔH° для гидрирования этилена



Б. Если теплота сгорания ацетилена составляет $-1300 \text{ кДж/моль (311 ккал/моль)}$, какова величина ΔH° гидрирования ацетилена до этилена? До этана?

В. Каково значение ΔH° для гипотетической реакции

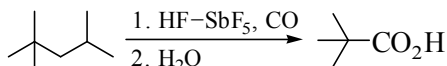


2.4. ЗАДАЧИ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

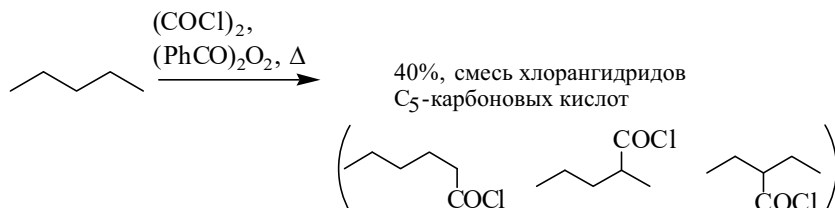
Задача 2.26. Изобутан в D_2SO_4 обменивает только девять из десяти атомов водорода, давая изобутан- d_9 , причем оставшийся протон оказывается у третичного атома углерода. Объясните этот факт.



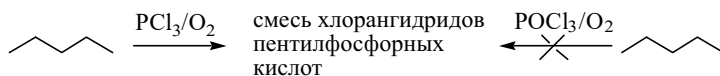
Задача 2.27. Реакция изооктана с «магической кислотой» в атмосфере CO с последующей водной обработкой приводит к пивалевой кислоте в качестве единственного продукта. Напишите механизм превращения.



Задача 2.28. Напишите механизм хлоркарбонилирования пентана. В чем состоит роль бензоилпероксида в реакции?

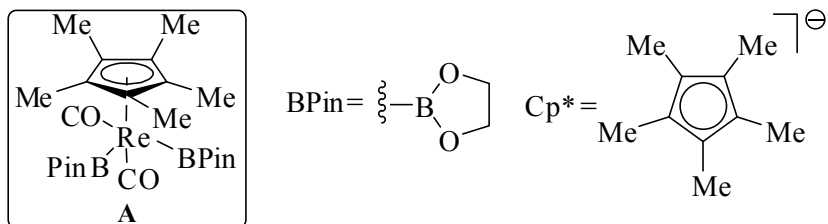


Задача 2.29. В реакции хлорфосфонилирования алканов в качестве фосфорилирующего агента используется PCl_3 . При его замене на POCl_3 конверсии исходного алкана не наблюдается. Почему?

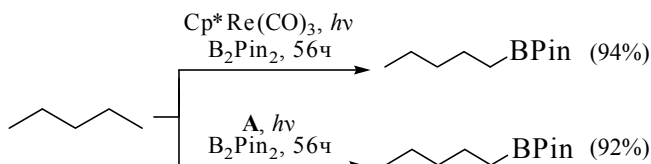


Задача 2.30. Сделайте предположение относительно механизма каталитического борирования пентана, если экспериментально установлено, что:

1. Взаимодействие B_2Pin_2 с $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_3$ дает стабильный комплекс **A**.



2. Комплекс **A** успешно катализирует фотохимическое борирование пентана:



2.5. ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

- 2.26. J. Sommer, R. Jost // *Pure Appl. Chem.*, 2000, 72, 12, 2309.

Пояснение. Изобутан в сильноокислой среде способен давать *трет*-бутил-катион, который при отщеплении протона может равновесно переходить в изобутилен.

- 2.27. N. Yoneda, Y. Takahashi, T. Fukuhara, A. Suzuki // *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1986, 59, 2819.

Пояснение. Суперкислоты могут протонировать не только С–Н-связи алканов, но и обратимо протонировать связи С–С. При этом происходит деструкция углеродного скелета и образование карбокатионов меньшего размера.

- 2.28. M. S. Kharash, H. C. Brown // *J. Org. Chem.*, 1942, 64, 329.

Подсказка. Сравните реакцию с другими радикальными процессами в химии алканов, например, хлорсульфированием.

- 2.29. Л. З. Соборовский, Ю. М. Зиновьев, М. А. Энглин // *Докл. Акад. Наук СССР*, 1947, 67, 293.

- 2.30. H. Chen, J. F. Hartwig // *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1999, 38(22) 3391.

2.6. ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица. Теплоты образования ΔH_f° (газ, 25 °C), ккал/моль

Алканы			
метан	-17,9	2-метилпропан	-32,4
этан	-20,2	пентан	-35,1
пропан	-24,8	2-метилбутан	-36,9
бутан	-30,4	гексан	-39,9
Циклоалканы			
циклопропан	12,7	циклопентан	-18,4
циклобутан	6,8	циклогексан	-29,5
Алкены			
этилен	12,5	1-пентен	-5,3
пропен	4,9	<i>цис</i> -2-пентен	-7,0
1-бутен	-0,2	<i>транс</i> -2-пентен	-7,9
<i>цис</i> -2-бутен	-1,9	циклобутен	37,5
<i>транс</i> -2-бутен	-3,0	циклопентен	8,2
2-метилпропен	-4,3	циклогексен	-1,1
Алкины и полиены			
ацетилен	54,3	аллен	45,6
пропин	44,4	1,2-бутадиен	38,8
1-бутин	39,5	1,3-бутадиен	26,1
2-бутин	34,7	1,3-циклогексадиен	25,4
Ароматические углеводороды			
бензол	19,8	нафталин	36,1
толуол	12,0	антрацен	55,2
стирол	35,3	фенантрен	49,5
Спирты			
метанол	-48,1	1-пропанол	-61,2
этанол	-56,2	изопропанол	-65,1
аллиловый спирт	-29,6	циклогексанол	-68,4
Эфиры			
диметиловый эфир	-44,0	диэтиловый эфир	-60,3
тетрагидрофуран	-44,0	анизол	-17,3
Альдегиды и кетоны			
формальдегид	-26,0	ацетон	-51,9
ацетальдегид	-39,7	циклогексанон	-54,0
Другие кислородсодержащие соединения			
уксусная кислота	-103,3	уксусный ангидрид	-137,1
этилацетат	-106,3	фуран	-8,3
бензойная кислота	-70,1	фенол	-23,0
Азотсодержащие соединения			
метиламин	-5,5	пиридин	34,6
диметиламин	-4,7	пиперидин	-11,8

Окончание табл.

триметиламин	-5,7	анилин	20,8
этиламин	-11,4	диметилформамид	-45,8
ацетонитрил	17,6	ацетанилид	-30,8
пиррол	25,9	нитрометан	-17,9
Галогенпроизводные			
метилхлорид	-20,6	винилхлорид	8,6
метиленхлорид	-23,0	ацетилхлорид	-58,4
хлороформ	-24,6	метилбромид	-9,1
бромбензол	25,2	этилбромид	-15,2
хлорбензол	12,2	метилфторид	-56,8
бензилхлорид	4,5	метилиодид	3,4
Неорганические соединения			
CO ₂	-94,05	NH ₃	-10,9
H ₂ O	-57,80	CO	-26,42
HCl	-22,1	H ₂ NNH ₂	22,7
Br ₂	7,4	HF	-65,0
HBr	-8,7	HNO ₃	-32,1
I ₂	14,9	HNO ₂	-18,4
HI	6,3	HCN	31,2
Атомы и радикалы			
H	52,1	CH ₃ •	35
C	170,9	C ₂ H ₅ •	26
N	113,0	(CH ₃) ₂ CH•	18
O	59,6	(CH ₃) ₃ C•	9
F	18,9	CH ₂ =CH•	70
Cl	28,9	CH ₂ =CHCH ₂ •	39
Br	26,7	C ₆ H ₅ CH ₂ •	48
I	25,5	C ₆ H ₅ •	79
CN•	104	CH ₃ O•	4
HO•	9,4	C ₂ H ₅ O•	-4
Na	25,8	циклопропил•	67
Катионы и анионы			
CH ₃ [⊕]	262	HO [⊖]	-32,7
C ₂ H ₅ [⊕]	219	F [⊖]	-59,5
(CH ₃) ₂ CH [⊕]	187	Cl [⊖]	-54,5
(CH ₃) ₃ C [⊕]	163	Br [⊖]	-50,9
CH ₂ =CHCH ₂ [⊕]	225	I [⊖]	-45,1
C ₆ H ₅ CH ₂ [⊕]	213	CN [⊖]	16,0
H [⊕]	365,7	CH ₃ CO ₂ [⊖]	-120,5
H [⊖]	34,7	NO ₂ [⊖]	-27,1

Глава 3 СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ

3.1. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Абсолютная конфигурация — трехмерное расположение атомов (или групп) у хирального центра (стереогенного центра). Абсолютную конфигурацию обозначают по правилам *R,S*-номенклатуры.

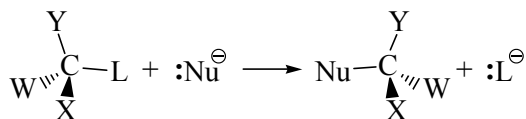
Ахиральная молекула — молекула, совместимая со своим зеркальным изображением.

Диастереомеры — стереоизомеры, которые не являются энантиомерами (стереоизомеры, которые не являются зеркальными изображениями друг друга).

мезо-Форма — модификация ахиральной молекулы, имеющей хиральные центры; чаще всего имеется у молекулы с двумя хиральными центрами, которая обладает плоскостью симметрии.

Наблюдаемое оптическое вращение — характеристика, описывающая оптическое вращение, измеряемое поляриметром и выражаемое в градусах.

Обращение конфигурации — изменение конфигурации на противоположную, например, в ходе реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения:



Оптическая активность — способность вещества вращать плоскость поляризованного света; чтобы обладать оптической активностью, вещество должно быть хиральным и содержать один из энантиомеров в избытке.

Относительная конфигурация — определяет расположение заместителей у хирального центра по отношению к стандартному соединению с известной абсолютной конфигурацией. Относительная конфигурация устанавливается по правилам *D,L*-номенклатуры.

Плоскополяризованный свет — монохроматический свет, колебания волн которого совершаются только в одной из возможных плоскостей.

Плоскость симметрии — плоскость, проходящая через молекулу таким образом, что половина молекулы по одну сторону плоскости является зеркальным изображением другой.

Прохиральный атом — например, атом углерода, который становится хиральным при замещении одного из двух имеющихся у него идентичных атомов или групп на ахиральный заместитель. Замещаемый атом называется **энантиотопным**.

Рацемическая модификация (рацемическая форма) — образец, содержащий эквимольные количества обоих энантиомеров.

трео-Форма — диастереомер с двумя стереогенными центрами, который имеет два одинаковых заместителя по разные стороны в проекционной формуле Фишера.

Удельное вращение — угол вращения плоскости поляризации, измеренный при 25 °С при прохождении света через раствор, содержащий 1 г вещества в 1 см, толщиной в 1 дм:

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot c}.$$

Хиральный атом — атом (например, атом углерода), связанный с четырьмя различными заместителями. Такой атом называют также асимметрическим атомом, или стереогенным центром (stereogenic center).

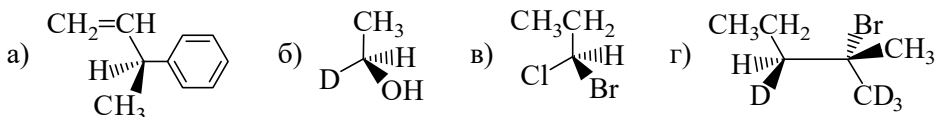
Центр симметрии — точка внутри молекулы, характеризующаяся тем, что проведенная через нее прямая от любого элемента при продолжении на равное расстояние от этой точки встречает идентичный элемент.

Энантиомеры — стереоизомеры, являющиеся несовместимыми зеркальными изображениями.

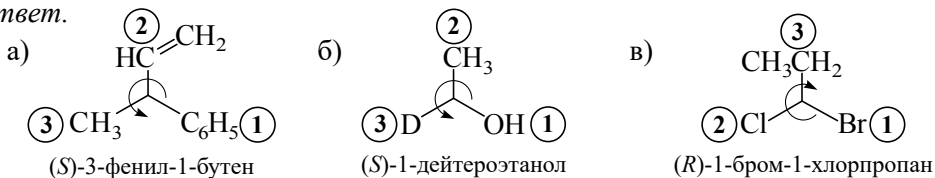
эритро-Форма — диастереомер, который имеет два стереогенных центра и существует в виде пары энантиомеров; *эритро*-форма имеет два одинаковых заместителя по одну сторону в проекционной формуле Фишера.

3.2. РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

задача 3.1. Определите конфигурацию соединения, имеющего стереоцентр, по *R,S*-номенклатуре. Назовите соединение.

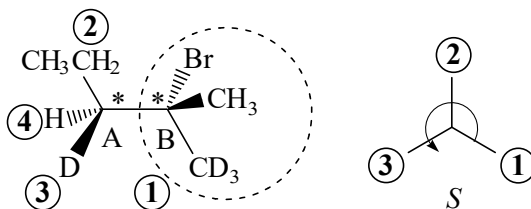


Ответ.

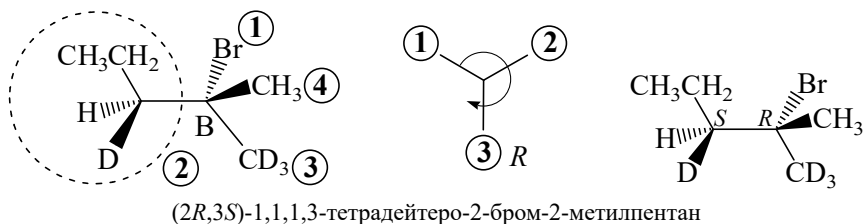


г) В данном соединении два хиральных центра. Конфигурацию каждого из них определяем независимо.

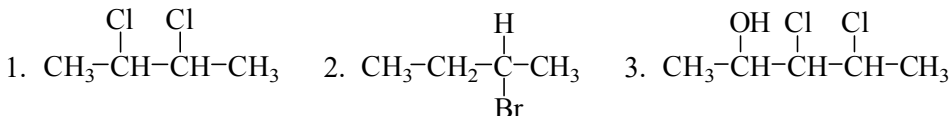
Определяем конфигурацию хирального центра А:



Определяем конфигурацию хирального центра **B**:



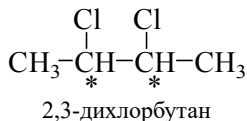
Задача 3.2. Сколько стереоизомеров могут существовать для каждого соединения?



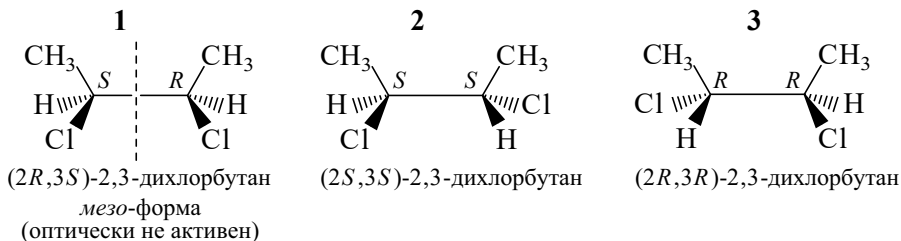
Ответ. Для соединения **1** возможно 3 стереоизомера; для соединения **2** возможно 2 стереоизомера; для соединения **3** возможно 8 стереоизомеров.

Пояснение. Число оптических изомеров (N) соединения, имеющего n хиральных центров, в общем случае равно $N = 2^n$.

Структура **1** имеет два хиральных центра:

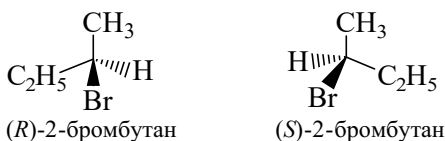


И, следовательно, число стереоизомеров этого соединения должно быть равно $2^2 = 4$. Однако присутствие двух хиральных центров с одинаковым набором заместителей приводит к тому, что *эритро*-ряд представлен только одним стереоизомером, имеющим плоскость симметрии. Этот стереоизомер — оптически неактивная *мезо*-форма.



Стереоизомеры *трео*-ряда **2** и **3** являются энантиомерами.

Структура **2** имеет один хиральный атом, а следовательно, это соединение может существовать в виде двух стереоизомеров, являющихся энантиомерами:

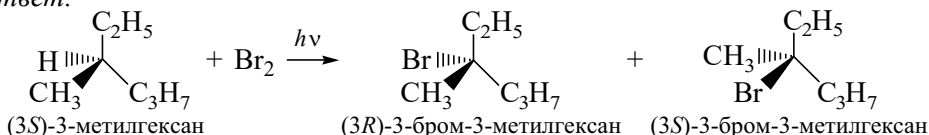


Для структуры **3** с тремя хиральными центрами возможно $2^3 = 8$ оптических изомеров.

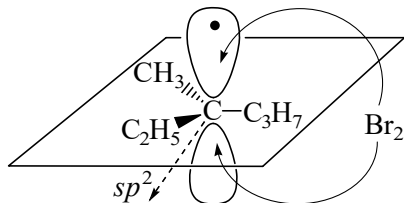
(2*R*,3*R*,4*R*)-3,4-дихлорпентанол-2, (2*R*,3*R*,4*S*)-3,4-дихлорпентанол-2,
 (2*R*,3*S*,4*R*)-3,4-дихлорпентанол-2, (2*S*,3*R*,4*R*)-3,4-дихлорпентанол-2,
 (2*R*,3*S*,4*S*)-3,4-дихлорпентанол-2, (2*S*,3*R*,4*S*)-3,4-дихлорпентанол-2,
 (2*S*,3*S*,4*R*)-3,4-дихлорпентанол-2, (2*S*,3*S*,4*S*)-3,4-дихлорпентанол-2.

Задача 3.3. Изобразите конфигурацию продукта бромирования при облучении светом (*R*)-3-метилгексана по C₃-атому. Каков механизм реакции? Какие еще продукты монобромирования при этом образуются?

Ответ.



Бромирование алканов протекает по радикальному цепному механизму. Замещение водорода на бром идет через образование углеводородного радикала, имеющего плоское строение:



В результате реакции образуется смесь изомеров *R* и *S*, поскольку оба возможных направления атаки Br₂ являются равновероятными.

В качестве побочных продуктов при монобромировании могут образовываться и продукты замещения водорода при вторичном углероде. Например: 2-бром-3-метилгексан, 3-бром-4-метилгексан, 2-бром-4-метилгексан (также в виде рацемата).

3.3. ЗАДАЧИ

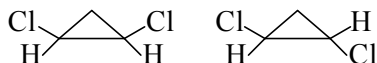
Задача 3.4. Установите наличие или отсутствие хиральных атомов в молекулах:

- | | |
|-------------------------|-------------------------|
| а) 2-хлорпентан; | б) 3-хлорпентан; |
| в) 1-хлор-2-метилбутан; | г) 2-хлор-2-метилбутан. |

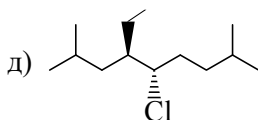
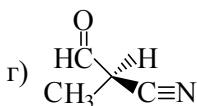
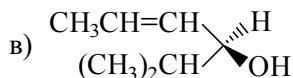
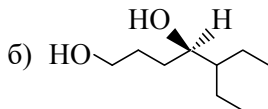
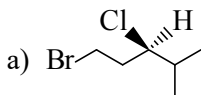
Задача 3.5. Установите наличие или отсутствие хиральных атомов в молекулах:

- | | |
|------------------------------|------------------------------|
| а) 2-метилциклопентан-1-ол; | б) 3-метилциклопентан-1-ол; |
| в) 1,1,2-триметилциклобутан; | г) 1,1,3-триметилциклобутан. |

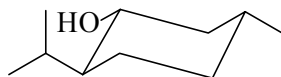
Задача 3.6. Установите наличие или отсутствие элементов симметрии в следующих соединениях. Какое из них хирально? Какое — ахирально?



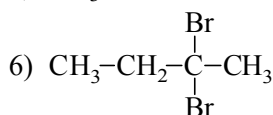
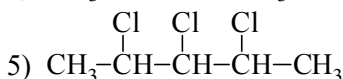
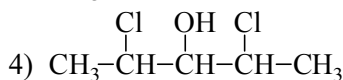
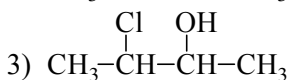
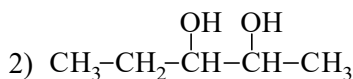
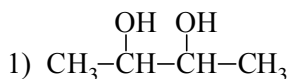
Задача 3.7. Определите конфигурацию по *R,S*-номенклатуре следующих соединений. Назовите их.



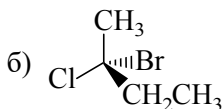
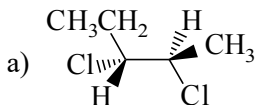
Задача 3.8. Сколько хиральных атомов имеется в молекуле ментола? Какова конфигурация каждого из них по *R,S*-номенклатуре? Назовите ментол по систематической номенклатуре ИЮПАК.



Задача 3.9. Сколько стереоизомеров могут существовать для каждого соединения?



Задача 3.10. Определите конфигурацию каждого стереоцентра по *R,S*-номенклатуре. Назовите соединения по систематической номенклатуре.



Задача 3.11. Изобразите энантиомеры и обозначьте их конфигурацию по *R,S*-номенклатуре для следующих соединений:

а) бромфторхлорметан;

б) молочная кислота $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$;

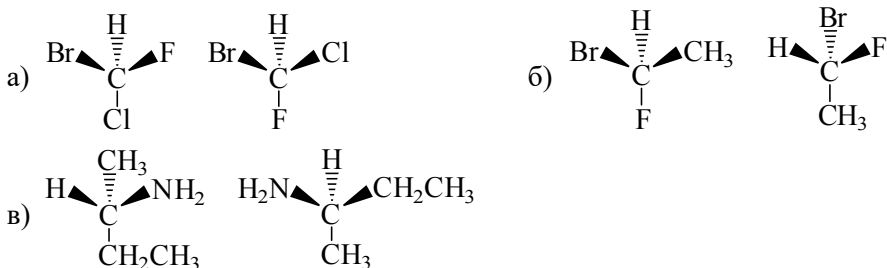
в) аланин $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$;

г) глицериновый альдегид $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$.

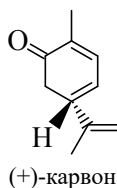
Задача 3.12. Расположите следующие заместители в порядке снижения их старшинства:

- а) $-\text{Cl}$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{H}$;
 б) $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{Br}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$;
 в) $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$;
 г) $-\text{H}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$.

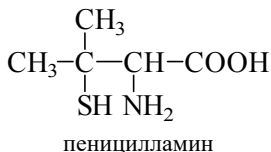
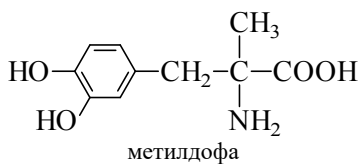
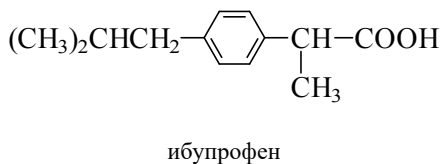
Задача 3.13. Определите, представляют ли собой следующие пары соединений энантиомеры или различные изображения одного и того же стереоизомера.



Задача 3.14. Ниже показана структурная формула (+)-карвона. Изобразите формулу (-)-карвона. Определите конфигурацию обоих энантиомеров по *R,S*-номенклатуре.



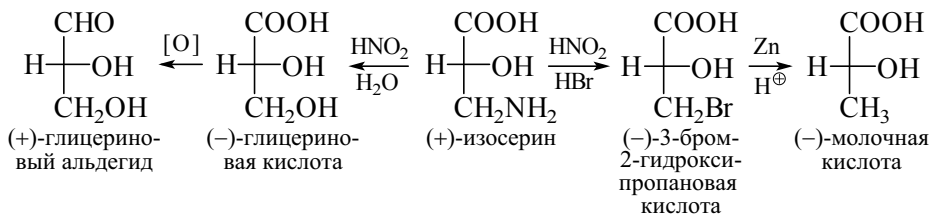
Задача 3.15. Дайте трехмерное изображение *R*- и *S*-изомеров ибупрофена (ibuprofen), метилдофа (methyldopa) и пеницилламина (penicillamine).



Задача 3.16. Изобразите трехмерные формулы для всех стереоизомеров каждого из следующих соединений. Укажите пары энантиомеров и *мезо*-формы. Определите их конфигурации по *R,S*-номенклатуре.

- а) $\text{CH}_3\text{CHClCHClCH}_3$ б) $\text{CH}_3\text{CHONCH}_2\text{CHONCH}_3$
 в) $\text{CH}_2\text{BrCHFCHFCH}_2\text{Br}$ г) $\text{CH}_3\text{CHONCH}_2\text{CHBrCH}_3$ д) $\text{CH}_3\text{CHFCHClCH}_3$

Задача 3.17. (+)-Глицериновый альдегид и (-)-молочная кислота соотносятся друг с другом через следующую цепь превращений:

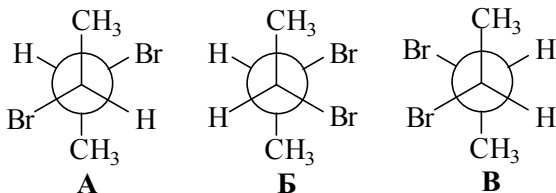


Дайте трехмерные изображения всех указанных соединений. Определите их конфигурации по *R,S*-номенклатуре.

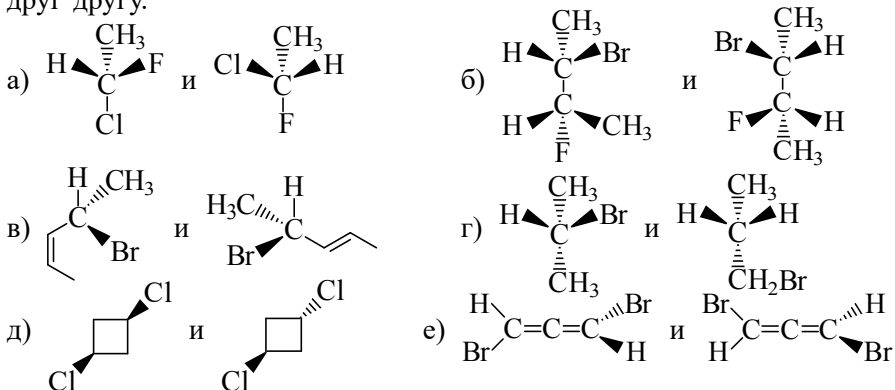
Задача 3.18. Какие из следующих соединений хиральны и могут существовать в виде энантиомеров?

- | | |
|--------------------------------|--------------------------------|
| а) 1,3-дибромбутан; | б) 1,2-дихлорпропан; |
| в) 1,5-дифторпентан; | г) 3-метилпентан; |
| д) 2-хлорбицикло[1.1.0]бутан; | е) 2-фторбицикло[2.2.2]октан; |
| ж) 2-бромбицикло[2.1.1]гексан; | з) 5-фторбицикло[2.1.1]гексан. |

Задача 3.19. Установите конфигурацию хиральных центров в стереоизомерах дибромбутана. Какой из них является *мезо*-формой?



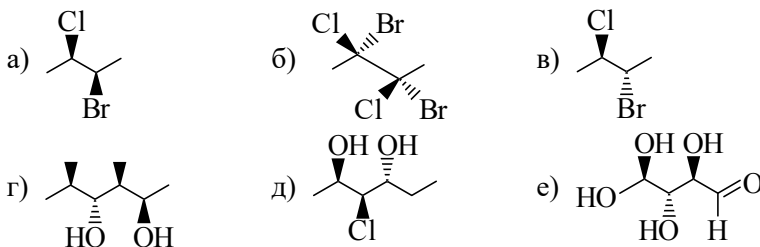
Задача 3.20. Определите, являются ли следующие пары структур энантиомерами, диастереомерами, структурными изомерами или идентичными друг другу.



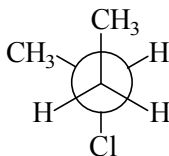
Задача 3.21. Объясните стереоизомерию следующих соединений:

- а) $\text{BrCH}=\text{C}=\text{CHBr}$; б) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHBr}$; в) $\text{BrCH}=\text{C}=\text{C}=\text{CBr}_2$.

Задача 3.22. Определите конфигурацию каждого стереоцентра в следующих соединениях:



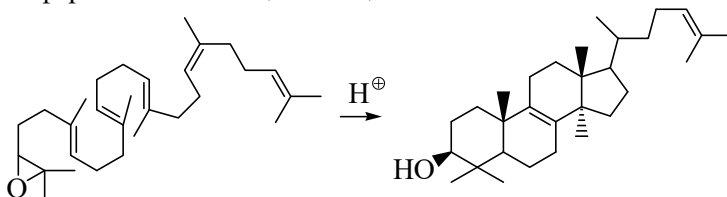
Задача 3.23. Ниже показана проекция Ньюмена 2-хлорбутана.



Определите ее конфигурацию по *R,S*-номенклатуре.

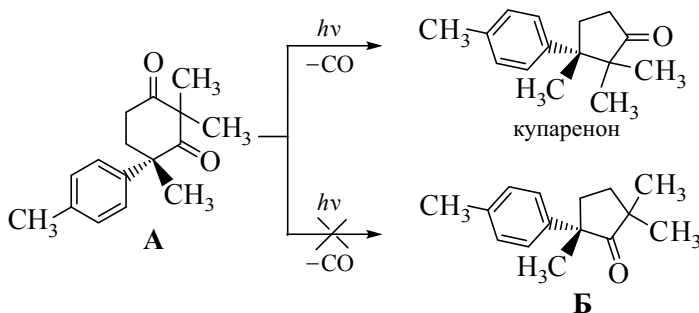
3.4. ЗАДАЧИ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

Задача 3.24. В природе биосинтез стероида ланостерина (предшественник холестерина) осуществляется из скваленоксида посредством каскадной кислотно-ферментативной циклизации:

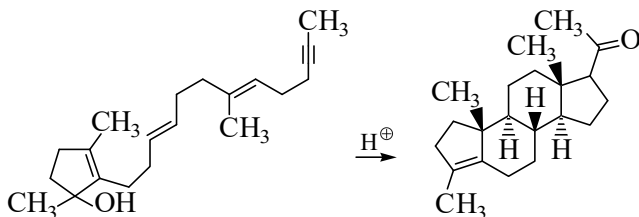


Предложите разумную последовательность стадий в ходе этого превращения.

Задача 3.25. Почему реакция фотолиза 1,3-дикетона **A** приводит к купаренону, а не к изомерному циклопентанону **B**?



Задача 3.26. Напишите механизм кислотно-катализируемой реакции, моделирующей биосинтез стероидов:



3.5. ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

3.24. Подсказка. Считайте, что реакция начинается с протонирования оксиранового цикла исходного полиена.

3.25. см. статью A. Natarajan, D. Ng, Z. Yang, M. A. Garcia-Garibay // *Angew Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 6485.

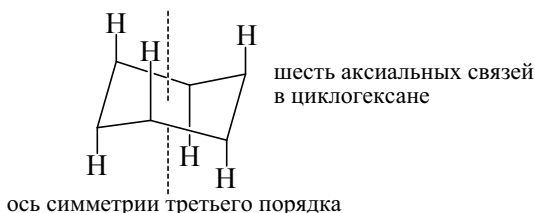
Подсказка. Рассмотрите относительную стабильность радикальных интермедиатов в каждом из процессов и сделайте вывод об относительных скоростях генерации этих интермедиатов.

3.26. см. статью M. B. Gravestock, W. S. Johnson, B. E. McCarry, R. J. Parry, B. E. Ratcliffe // *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100, 4274.

Глава 4 ЦИКЛОАЛКАНЫ

4.1. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Аксиальная связь — связь в молекуле циклогексана (например, в конформации «кресло»), направленная параллельно оси симметрии третьего порядка.



Байера напряжение (угловое напряжение) — увеличение энергии в циклической молекуле, вызванное разницей между величиной внутреннего угла правильного многоугольника и величиной тетраэдрического угла, равной $109,5^\circ$.

Банановая связь (τ -связь) — связь σ -типа, не имеющая максимального перекрывания составляющих эту связь атомных орбиталей, поскольку они не направлены вдоль межъядерной оси. Такая связь имеется, в частности, между атомами углерода в циклопропане.

Бициклоалканы — циклоалканы, имеющие в молекуле два цикла с двумя общими углеродными атомами.

Спироалканы — циклоалканы, имеющие в молекуле два цикла, связанные общим углеродным атомом (узловым атомом).

Торсионное напряжение (напряжение Питцера) — увеличение энергии молекулы, вызванное заслоненным положением σ -связей; это напряжение составляет около 1 ккал/моль для каждой пары заслоненных C–H-связей.

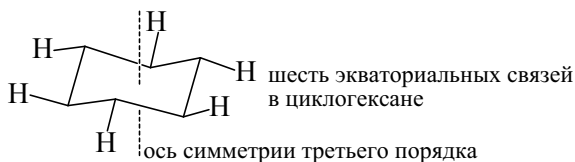
Трансаннулярное напряжение (напряжение Прелога) — увеличение энергии молекулы, вызванное отталкиванием атомов (или функциональных групп) через пространство.

транс-Изомер — изомер, в котором два заместителя, находящиеся в молекуле циклоалкана у различных атомов углерода, расположены по разные стороны от плоскости цикла.

Циклоалканы — углеводороды с циклическим скелетом, содержащие атомы углерода в цикле только в sp^3 -гибридизованном состоянии.

цис-Изомер — изомер, в котором два заместителя, находящиеся в молекуле циклоалкана у различных атомов углерода, расположены по одну сторону от плоскости цикла.

Экваториальная связь — связь в молекуле (например, циклогексана в конформации «кресло»), направленная почти перпендикулярно к оси симметрии третьего порядка как показано ниже.



4.2. РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 4.1. Напишите структурные формулы для следующих соединений:

- а) бицикло[2.2.1]гептан б) бицикло[1.1.0]бутан
в) цикlopентилциклопентан г) спиро[2.6]нонан

Ответ. а)  б)  в)  г) 

Задача 4.2. Расположите соединения:



- в порядке роста их стабильности;
- в порядке повышения их теплот сгорания.

Ответ. а)  <  < 

→

 увеличение стабильности

б)  >  > 

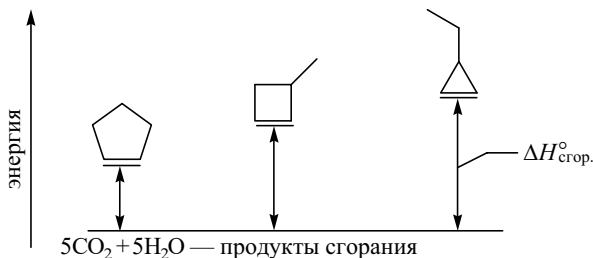
←

 увеличение теплоты сгорания

Пояснение. Теплота сгорания может быть определена по уравнению:

$$\Delta H_{\text{сгор.}}^{\circ} = \Sigma \Delta H_{f(\text{продукты реакции})}^{\circ} - \Delta H_{f(\text{исходные вещества})}^{\circ}.$$

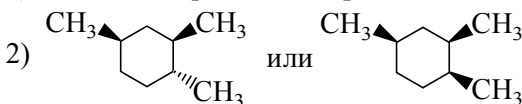
Указанные соединения являются структурными изомерами. Они имеют одну и ту же молекулярную формулу C_5H_{10} , одинаковый состав продуктов сгорания, а следовательно — одно и то же значение суммы теплот образования продуктов $\Sigma \Delta H_{f(\text{прод.})}^\circ$. Различия в их теплотах сгорания должны определяться только различиями в стабильности, т. е. значениями их теплот образования $\Delta H_{f(\text{исх.})}^\circ$.



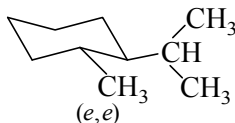
См. приложение к гл. 2.

Задача 4.3. Определите, какой из стереоизомеров более стабилен в парах:

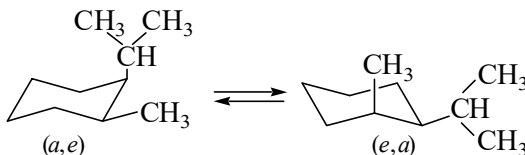
1) *цис*- или *транс*-1-изопропил-2-метилциклогексан;



Ответ. 1) *транс*-1-изопропил-2-метилциклогексан, способный находиться в (e,e)-конформации.

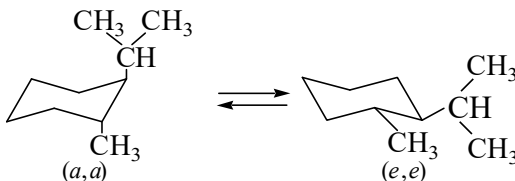


Пояснение.

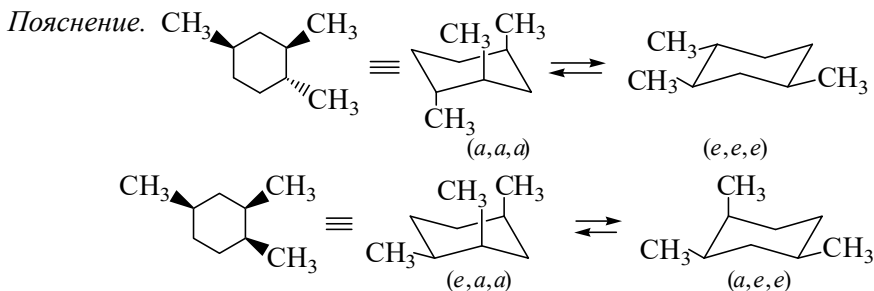


В случае *цис*-1-изопропил-2-метилциклогексана оба конформера относятся к (e,a)-типу. *Цис*-конформер более стабилен в конформации (e,a), когда более объемный заместитель находится в экваториальном положении.

В случае *транс*-1-изопропил-2-метилциклогексана возможен (e,e)-конформер, в котором оба заместителя находятся в экваториальной ориентации.



2) Первый стереоизомер, способный находиться в наиболее энергетически выгодной (e,e,e)-конформации.

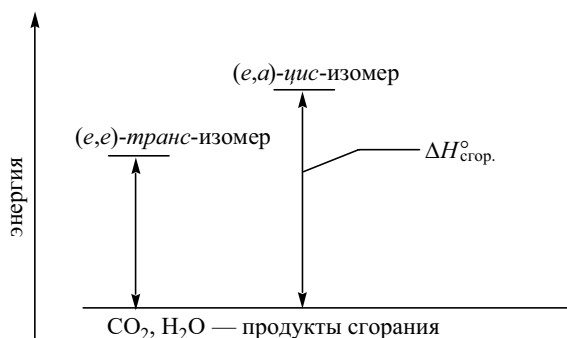
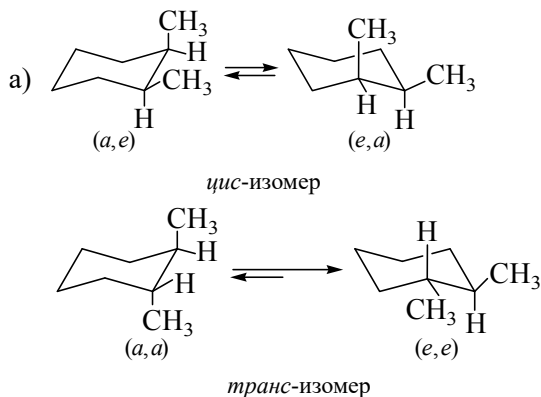


Задача 4.4. Выберите одно соединение в каждой паре, которое обладает большей теплотой сгорания. Дайте объяснение.

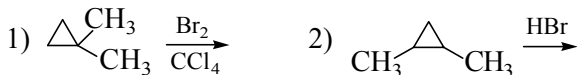
- цис*- или *транс*-1,2-диметилциклогексан;
- цис*- или *транс*-1,3-диметилциклогексан;
- цис*- или *транс*-1,4-диметилциклогексан.

Ответ. а) *цис*-1,2-диметилциклогексан; б) *транс*-1,3-диметилциклогексан;
в) *цис*-1,4-диметилциклогексан.

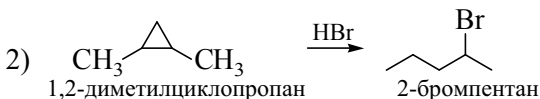
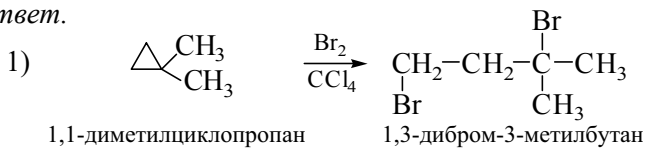
Пояснение. (См. также пояснение к задаче 4.3)



Задача 4.5. Завершите реакции и назовите продукты реакций.



Ответ.

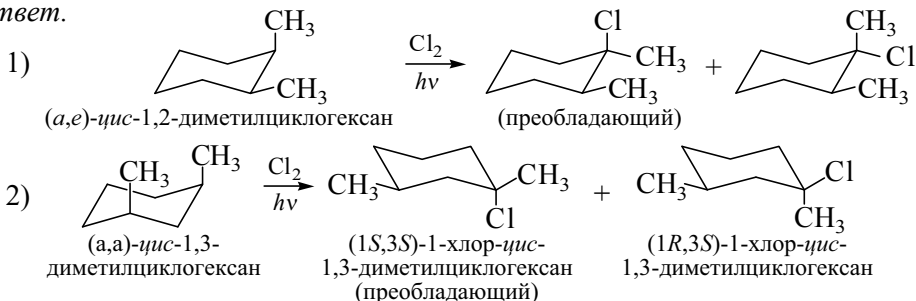


Задача 4.6. Запишите реакции монохлорирования 1,2-диметилциклогексана по стереоцентру, отмеченному звездочкой. Определите конфигура-

цию преобладающих продуктов монохлорирования по *R,S*-номенклатуре и дайте полное название по номенклатуре ИЮПАК:



Ответ.

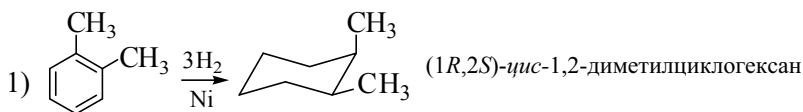


Пояснение. Энантиомерные переходные состояния в органических реакциях характеризуются одинаковым значением энергии, поскольку энантиомеры не различаются по физическим и химическим свойствам (за исключением оптического вращения). Энергии диастереомерных переходных состояний в органических реакциях не равны, поскольку диастереомеры различаются и физическими, и химическими свойствами. Метильные группы по сравнению с атомами хлора вносят наибольший стабилизирующий вклад в свободные энергии экваториальных конформеров, а следовательно, и в соответствующие им переходные состояния.

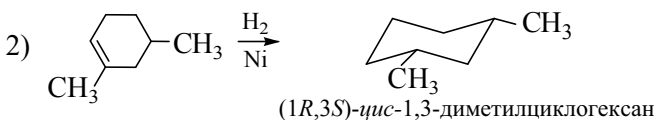
Задача 4.7. Завершите реакции. Определите конфигурацию преобладающих продуктов по *R,S*-номенклатуре и дайте их полное название по номенклатуре ИЮПАК. Изобразите продукты в наиболее устойчивой конформации.



Ответ.



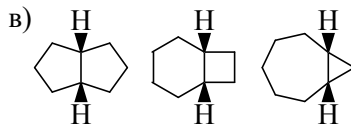
Пояснение. Реакция проходит на поверхности твердого катализатора, поэтому преобладает продукт в *цис*-конфигурации, несмотря на то, что более устойчивым является (*e,e*)-*транс*-изомер.



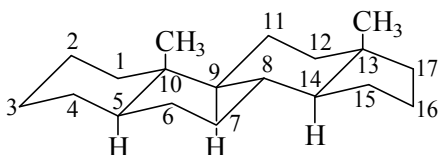
4.3. ЗАДАЧИ

Задача 4.8. В каждой из следующих групп соединений определите соединение с максимальной теплотой сгорания и соединение с минимальной теплотой сгорания:

- а) циклопропан, циклобутан, цикlopентан;
 б) *цис*-1,2-диметилциклопентан,
 метилциклогексан,
 1,1,2,2-тетраметилциклопропан;



Задача 4.9. Типичный стероидный скелет показан ниже. Определите в каждом случае, какой из заместителей является аксиальным, а какой — экваториальным:



- а) заместитель при C-2, *транс*- к метильным группам;
 б) заместитель при C-3, *транс*- к метильным группам;
 в) заместитель при C-6, *цис*- к метильным группам;
 г) заместитель при C-11, *цис*- к метильным группам;
 д) заместитель при C-12, *транс*- к метильным группам.

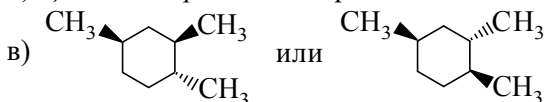
Задача 4.10. Изобразите наиболее устойчивые конформеры конфигурационных изомеров 1,1,3,5-тетраметилциклогексана. Расположите эти стереоизомеры в порядке повышения их стабильности. Дайте объяснения.

Задача 4.11. Изобразите наиболее устойчивые конформации следующих соединений:

- а) *цис*-1-изопропил-3-метилциклогексан;
 б) *транс*-1-изопропил-3-метилциклогексан;
 в) *цис*-1-*трет*-бутил-4-этилциклогексан;
 г) *цис*-1,1,3,4-тетраметилциклогексан.

Задача 4.12. Объясните, какой из стереоизомеров более стабилен в каждой из следующих пар:

- а) *цис*- или *транс*-1-изопропил-3-метилциклогексан;
 б) *цис*- или *транс*-1-изопропил-4-метилциклогексан;

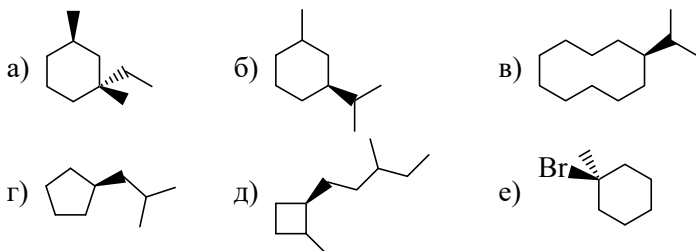


Задача 4.13. Напишите структурные формулы для следующих соединений:

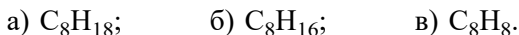
- а) спиро[2.4]гептан; б) спиро[2.2]пентан; в) спиро[2.6]нонан.

Задача 4.14. Какое соединение, по вашему мнению, является более стабильным: *цис*-1,2-диметилциклопропан или *транс*-1,2-диметилциклопропан? Предложите объяснение.

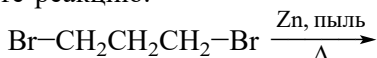
Задача 4.15. Определите конфигурации хиральных центров в следующих соединениях и назовите их по номенклатуре ИЮПАК:



Задача 4.16. Каждый из следующих углеводов не содержит ни двойных, ни тройных связей и дает при хлорировании единственное монохлорпроизводное. Напишите структурные формулы углеводов и их монохлорпроизводных:

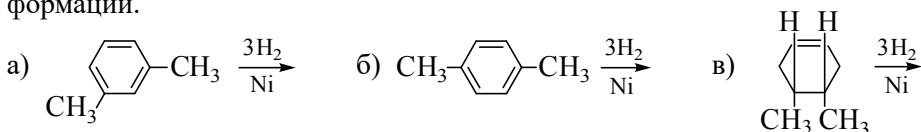


Задача 4.17. Завершите реакцию.

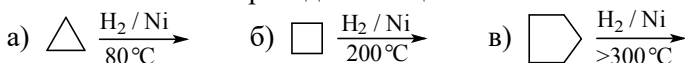


Назовите исходное соединение и продукт реакции.

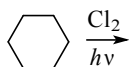
Задача 4.18. Завершите реакции. Определите конфигурацию продуктов реакций по *R,S*-номенклатуре. Дайте их названия по систематической номенклатуре ИЮПАК. Изобразите продукты в наиболее устойчивой конформации.



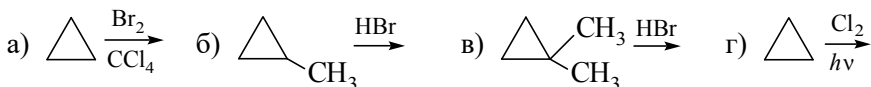
Задача 4.19. Завершите реакции. Дайте объяснение различной реакционной способности приведенных циклоалканов.



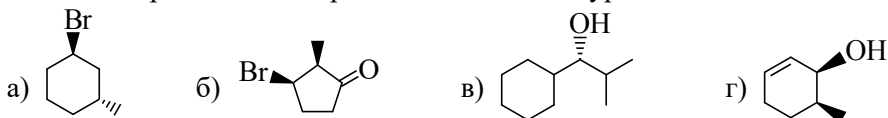
Задача 4.20. Завершите реакцию. Предложите механизм и назовите продукт по номенклатуре ИЮПАК:



Задача 4.21. Завершите реакции и назовите продукты реакций.



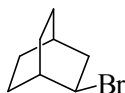
Задача 4.22. В показанных ниже соединениях определите конфигурацию каждого хирального центра по *R,S*-номенклатуре.



Задача 4.23. Изобразите структуры для каждого из следующих соединений:

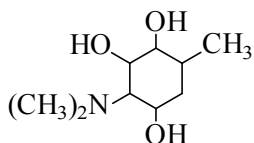
- (1*R*,3*R*)-1,3-дибромциклогексан;
- (3*S*,4*R*)-3-бром-4-метилциклогексан;
- мезо*-форма 1,3-диметилциклопентана;
- оптически активный изомер 1,2-диметилциклобутана.

Задача 4.24. Изобразите все возможные дибромиды, которые образуются при свободнорадикальном бромировании следующего соединения:



Определите конфигурации хиральных центров в дибромиды по *R,S*-номенклатуре, дайте их названия по систематической номенклатуре. Какие из дибромидов оптически активны?

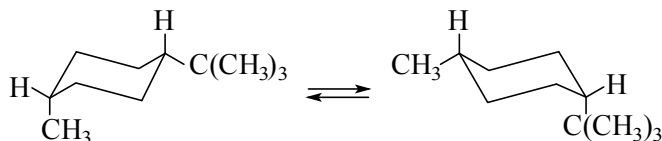
Задача 4.25. Изобразите следующее соединение в наиболее устойчивой конформации:



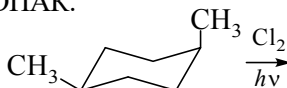
Определите абсолютную конфигурацию каждого хирального центра, дайте полное название по систематической номенклатуре.

Задача 4.26. Среди продуктов, образующихся при фотолитическом разложении пероксида *трет*-бутила в среде метилциклопропана, обнаружен 1,7-октадиен. Дайте объяснение. Напишите соответствующие реакции.

Задача 4.27. Используя данные, указанные в разделе 4.6 (табл. 3), оцените константу следующего равновесия:



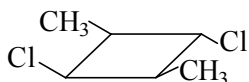
Задача 4.28. Завершите реакцию. Определите конфигурацию преобладающего продукта монохлорирования по *R,S*-номенклатуре. Дайте его полное название по номенклатуре ИЮПАК.



Задача 4.29. Приведите структурные формулы всех стереоизомеров 1,3-диметилциклопентана. Укажите пары энантиомеров и *мезо*-формы (если таковые имеются).

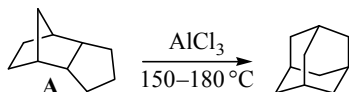
Задача 4.30. Изобразите структуру 2,2-диметилбицикло[2.2.1]гептана. Сколько хиральных атомов он содержит? Существование скольких стереоизомеров предсказывает правило 2^n ? Почему указанное соединение существует лишь в виде одной пары энантиомеров?

Задача 4.31. Сколько стереоизомеров имеет 1,3-дихлор-2,4-диметилциклобутан? Изобразите их структуры. Какие из них являются хиральными и какие ахиральными? Обозначьте все плоскости и точки симметрии в различных структурах.



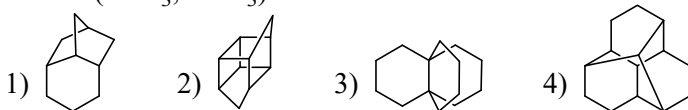
4.4. ЗАДАЧИ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

Задача 4.32. Предложите механизм перегруппировки эндо-триметиленнорборнана **A** в адамантан:



Задача 4.33. Предложите способ синтеза триметиленнорборнана **A** (см. предыдущую задачу) из доступных соединений.

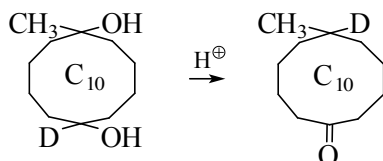
Задача 4.34. Сделайте предположения относительно структуры продуктов изомеризации следующих циклоалканов под действием галогенидов алюминия (AlCl_3 , AlBr_3):



Задача 4.35. Напишите структуру конечных и промежуточных продуктов гидрирования кубана и баскетана:



Задача 4.36. Объясните необычный результат следующей реакции:



4.5. ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

4.32, 4.33. см. статьи а) P. R. Schleyer, M. M. Donaldson // *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, 82, 4645; б) G. A. Olah, O. Farooq // *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 5410.

4.34. см. статьи а) M. Farcasiu, E. W. Hagaman, E. Wenkert, P. Ragué Schleyer // *Tetr. Lett.*, 1981, 22, 1501; б) G. A. Olah, A. Wu, O. Farooq, G. K. S. Prakash // *J. Org. Chem.*, 1989, 54, 1450; в) J. Altman, E. Cohen, T. Maymon, J. B. Petersen, N. Reshef, D. Ginsburg // *Tetrahedron*, 1969, 25, 5115; г) M. Nakazaki, K. Naemura, H. Chikamatsu, M. Iwasaki, M. Hashimoto // *J. Org. Chem.*, 1981, 46, 2300.

Подсказка. В каждом из примеров образуется наиболее термодинамически устойчивый углеродный каркас.

4.35. см. статью R. Stober, H. Musso, E. Osawa // *Tetrahedron*, 1986, 42, 1757.

4.36. см. статью V. Prelog, W. Kueng // *Helvetica Chimica Acta*, 1956, 39, 1394.

Подсказка. Изобразите пространственную структуру интермедиата в процессе, сделайте предположение о том, насколько удалены друг от друга реакционные центры.

4.6. ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Таблица 1. Физические свойства циклоалканов

Название соединения	Молекулярная формула	Т. пл., °C	Т. кип., °C
Циклопропан	C ₃ H ₆	–127	–32,9
Циклобутан	C ₄ H ₈	–90	13,0
Циклопентан	C ₅ H ₁₀	–94	49,5
Циклогексан	C ₆ H ₁₂	6,5	80,8
Циклогептан	C ₇ H ₁₄	–13,0	119,0
Циклооктан	C ₈ H ₁₆	13,5	149,0
Циклононан	C ₉ H ₁₈	11,0	171,0
Циклодекан	C ₁₀ H ₂₀	9,6	201,0

Приложение 2

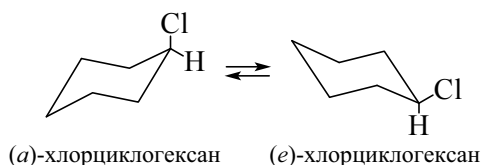
Таблица 2. Оценка энергий связей C–C и C–H в циклоалканах по данным их потенциалов ионизации

Соединение	Потенциал ионизации, эВ	
	высшая занятая (C–C) МО	высшая занятая (C–H) МО
Циклопентан	11,82	11,01
Циклобутан	10,7	11,7
Циклопропан	10,5	13,2

Приложение 3

Предпочтительность экваториальной ориентации заместителя в монозамещенных циклогексанах

Например:



$\Delta G^\circ = -2,1$ кДж/моль ($-0,5$ ккал/моль), тогда $K_{\text{равн}} = 2,33$, поскольку $\Delta G^\circ_{298\text{K}} = -\Delta RT \ln K_{\text{равн}}$.

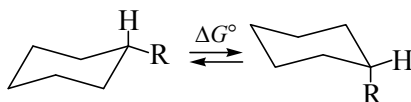
Таблица 3. Значения ΔG° и $K_{\text{равн}}$ для ряда циклогексанов $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{R}$

Заместитель R	Ориентация		$K_{\text{равн}}$	$\Delta G^\circ_{298\text{K}}$, кДж/моль (ккал/моль)
	аксиальная, %	экваториальная, %		
F	40	60	1,5	-1,0 (-0,24)
CH_3	5	95	19	-7,3 (-1,70)
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	3	97	32,3	-8,6 (-2,10)
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	<0,01	>99,99	>9999	-22,8 (-5,50)

Для других монозамещенных циклогексанов разности свободных энергий экваториального и аксиального конформеров приведены в табл. 4.

Таблица 4. Разности свободных энергий экваториального и аксиального конформеров ряда циклогексанов $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{R}$

Заместитель R	ΔG° , кДж/моль (ккал/моль)	Заместитель R	ΔG° , кДж/моль (ккал/моль)
Cl	-2,1 (-0,5)	CH_2CH_3	-7,5 (-1,8)
Br	-2,1 (-0,5)	C_6H_5	-13,0 (-3,1)
I	-1,9 (-0,45)	COOH	-5,9 (-1,4)
OH	-4,2 (-1,0)	CN	-0,8 (-0,2)



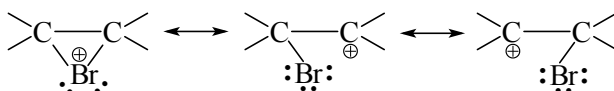
5.1. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Алкены — ненасыщенные углеводороды, содержащие двойную связь и образующие гомологический ряд общей формулы C_nH_{2n} .

анти-Присоединение — присоединение фрагментов реагента с противоположных сторон π -связи.

Атактический полимер — полимер, в котором заместители расположены беспорядочно по обе стороны основной полимерной цепи; нестереорегулярный полимер.

Бромония ион — катион циклического строения, имеющий положительный заряд на атоме брома. Ион бромония можно рассматривать как одну из резонансных структур катиона, образующегося в процессе присоединения брома к алкенам. Структура бромониевого иона наиболее устойчива, поскольку в ней каждый атом имеет по 8 внешних электронов.



E-, Z-Изомеры алкенов — стереоизомеры, отличающиеся расположением заместителей относительно двойной связи.

E-Изомеры — геометрические изомеры, в которых старшие заместители у углеродных атомов двойной связи находятся по разные стороны относительно двойной связи.

Z-Изомеры — геометрические изомеры, в которых старшие заместители у углеродных атомов двойной связи находятся по одну сторону относительно двойной связи.

Изотактический полимер — полимер, в котором заместители расположены по одну сторону полимерной цепи; стереорегулярный полимер.

Карбен — представитель класса соединений, содержащих нейтральный двухвалентный (секстетный) атом углерода.

Правило Зайцева — в реакциях элиминирования галогеналканов и спиртов протон отщепляется преимущественно от наименее гидрированного атома углерода.

Правило Марковникова — в реакциях электрофильного присоединения алкенов протон реагента преимущественно присоединяется к более гидрированному атому углерода.

Региоселективная реакция — реакция, в которой преимущественно образуется один из потенциально возможных двух (или более) структурных изомеров.

син-Присоединение — присоединение фрагментов реагента с одной и той же стороны π -связи.

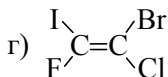
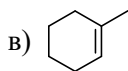
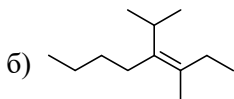
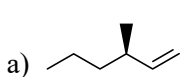
Стереоспецифичная реакция — реакция, в которой исходные соединения, отличающиеся только конфигурацией, превращаются в стереоизомерные продукты. Согласно этому определению, *стереоспецифичный* процесс обязательно является и *стереоселективным*, однако не все *стереоселективные* процессы *стереоспецифичны*.

Электрофильное присоединение (Ad_E) — реакции присоединения, в которых в скоростьлимитирующей стадии атакующей частицей является электрофил.

Эффект Хараши — присоединение HBr к несимметричным алкенам в присутствии пероксидов против правила Марковникова.

5.2. РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

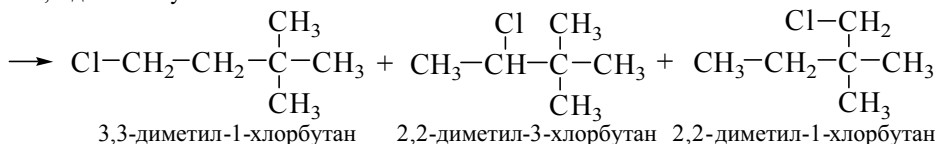
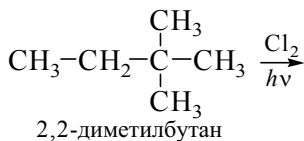
Задача 5.1. Назовите следующие соединения по систематической номенклатуре, используя при необходимости *E,Z*- и *R,S*-номенклатуры:



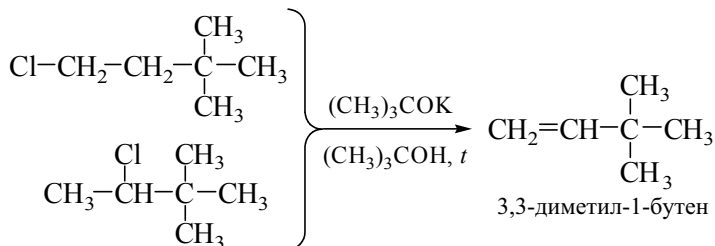
Ответ. а) (*R*)-3-метилгексен-1; б) (*Z*)-4-изопропил-3-метил-3-октен;
в) 1-метилциклогексен; г) (*Z*)-1-бром-2-иод-2-фтор-1-хлорэтен.

Задача 5.2. Соединение **I** (C_6H_{14}) дает три различных монохлорида при фотохимическом хлорировании. Один из монохлоридов инертен к *E2*-элиминированию. Два других дают один и тот же алкен **II** (C_6H_{12}) при нагревании с $(\text{CH}_3)_3\text{СОК}-(\text{CH}_3)_3\text{СОН}$. Напишите структуры соединений **I**, **II** и трех монохлоридов.

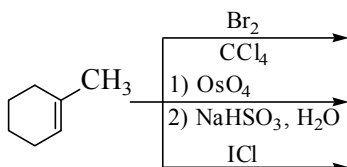
Ответ.



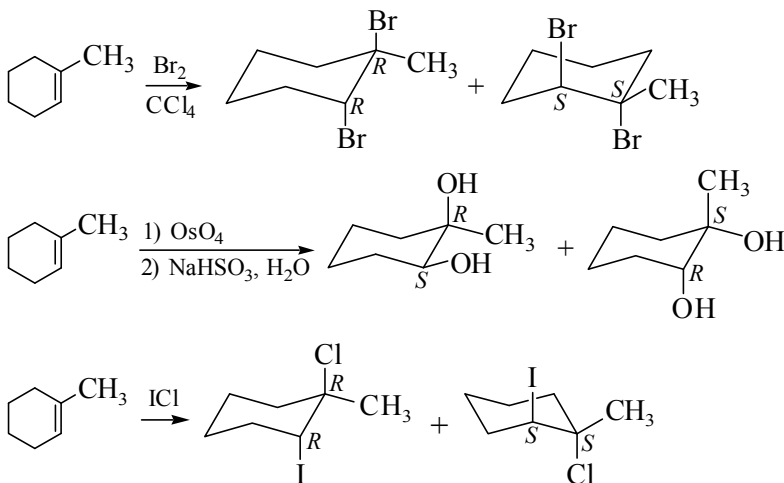
2,2-Диметил-1-хлорбутан инертен к элиминированию. Два других монохлорида дают при нагревании с *трет*-бутилатом калия в *трет*-бутаноле алкен C_6H_{12} — единственный продукт 3,3-диметил-1-бутен:



Задача 5.3. Завершите реакции, определив конфигурацию хиральных центров в продуктах:

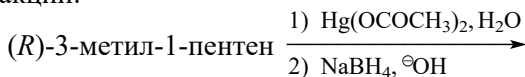


Ответ.

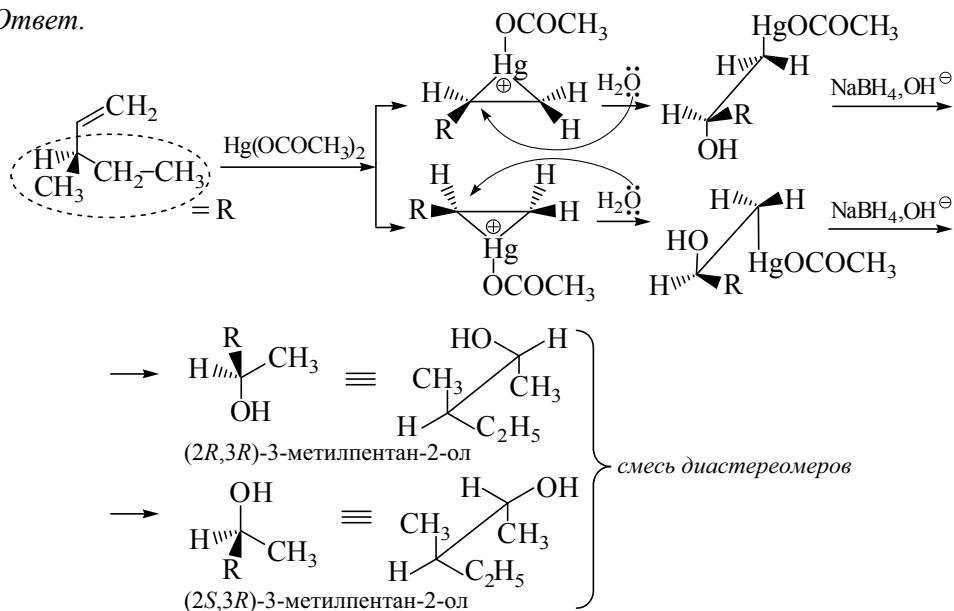


Обратите внимание, что электрофильное присоединение к алкенам происходит равновероятно по разным сторонам относительно плоскости двойной связи.

Задача 5.4. Завершите превращение, указав строение образующихся продуктов. Дайте объяснение. Установите конфигурацию хиральных центров в продуктах реакции.



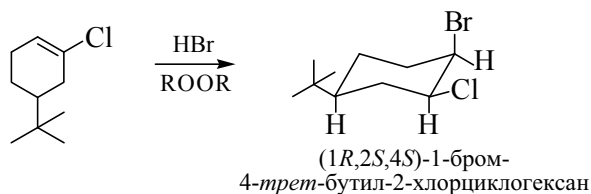
Ответ.



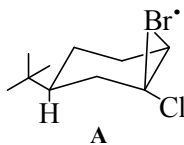
На первой стадии (оксимеркурирование) образование промежуточного катиона — меркуриниевого иона — равновероятно по разным сторонам относительно плоскости двойной связи. Присоединение молекулы воды проходит по правилу Марковникова с противоположной стороны относительно циклического меркуриниевого иона (*анти*-присоединение).

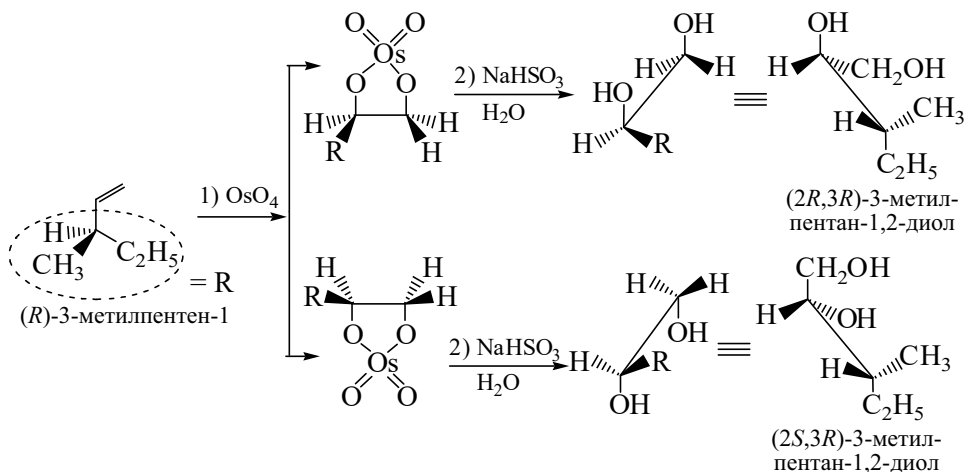
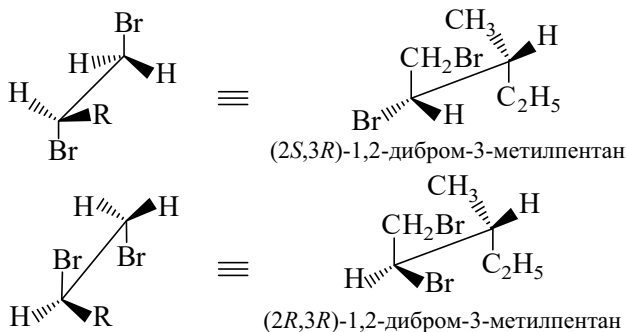
Задача 5.5. Преимущественным стереохимическим путем радикального присоединения HBr к 5-*трет*-бутил-1-хлорциклогексену является *анти*-присоединение. Дайте структурную формулу продукта этой реакции. Определите конфигурацию хиральных центров по *R,S*-номенклатуре. Запишите полное название продукта по номенклатуре ИЮПАК.

Ответ.

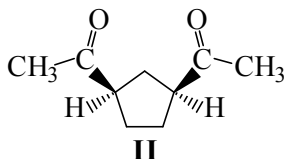


Пояснение. Вероятно, реакция идет с промежуточным образованием радикального интермедиата **A**, который раскрывается атакой HBr снизу.

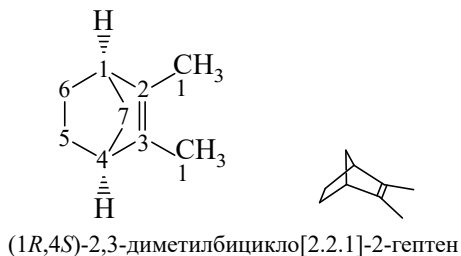




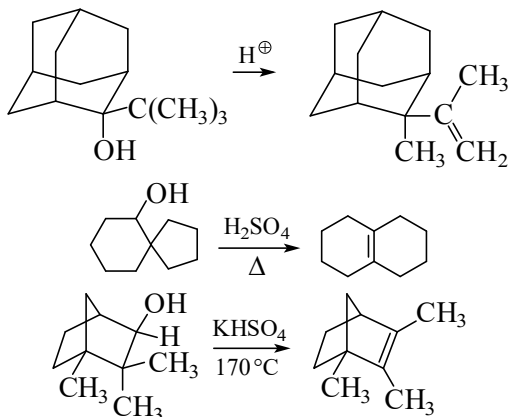
Задача 5.8. Озонирование углеводорода **I** (C_9H_{14}) и последующий гидролиз озонида дает дикетон **II**. Какова структура углеводорода **I**?



Ответ.

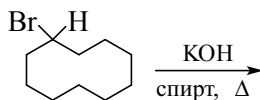


Задача 5.15. Напишите механизмы следующих превращений:

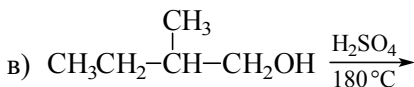
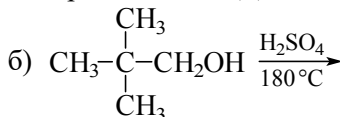
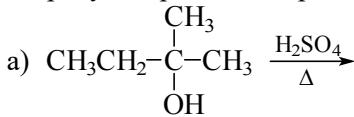


Задача 5.16. Соединение **I** (C_4H_{10}) дает при фотохимическом хлорировании два различных монохлорида. Обработка каждого монохлорида $(CH_3)_3COK$ в Me_2SO дает **II** как единственный продукт. Напишите структуры исходного соединения **I**, двух монохлоридов и соединения **II**.

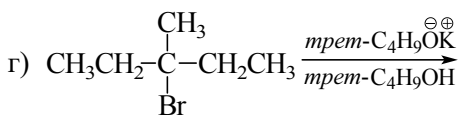
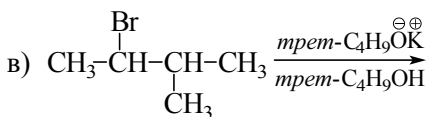
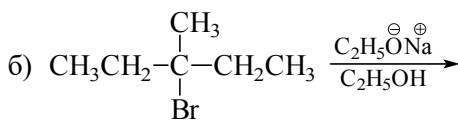
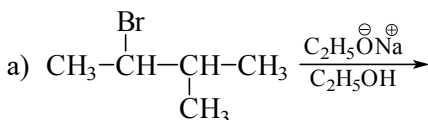
Задача 5.17. Напишите структуры циклодецен, которые могут образоваться при дегидробромировании бромциклодекана. Какой изомер будет преобладающим?



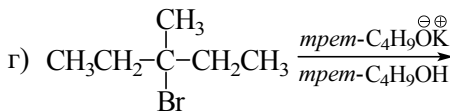
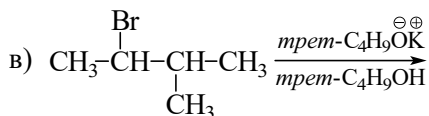
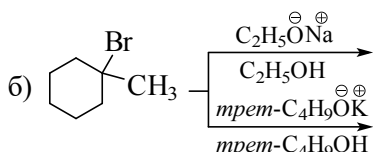
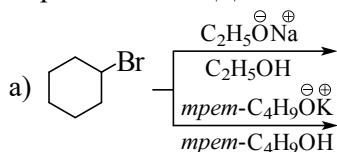
Задача 5.18. Завершите следующие реакции. Назовите исходные соединения и продукты реакций. Предскажите изомерный состав. Дайте объяснения.



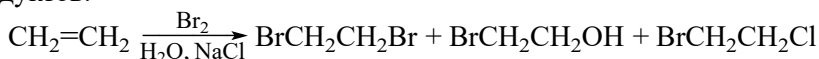
Задача 5.19. Завершите реакции. Назовите исходные соединения и продукты реакций. Предскажите изомерный состав. Дайте объяснения.



Задача 5.20. Завершите реакции. Назовите их продукты. Предскажите изомерный состав. Дайте объяснения.



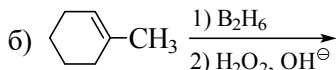
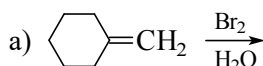
Задача 5.21. Приведите механизм, объясняющий образование следующих продуктов:



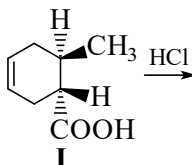
Задача 5.22. Отметьте каждый алкен соответствующей теплотой сгорания. Теплоты сгорания (ккал/моль): 1264,9; 1113,4; 1111,4; 1108,6; 1107,1.

- а) 1-гептен; б) (Z)-4,4-диметил-2-пентен;
в) 2,4-диметил-1-пентен; г) 2,4,4-триметил-2-пентен;
д) 2,4-диметил-2-пентен.

Задача 5.23. Завершите реакции. Определите конфигурации хиральных центров. Дайте названия исходных соединений и продуктов реакций по систематической номенклатуре.



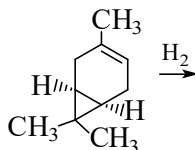
Задача 5.24. Производное циклогексена **I** в реакции с HCl дает смесь изомеров. Изобразите строение продуктов реакции. Дайте названия с указанием стереохимии соединений.



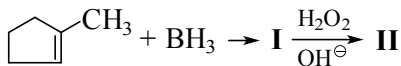
Задача 5.25. Будучи нагретым с раствором EtONa–EtOH, соединение **A** ($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Br}$) дает смесь двух алкенов: **B** (преобладает) и **B** (минорный продукт) (C_7H_{14}). Оба алкена при гидрировании дают 3-этилпентан. Укажите структурные формулы соединений **A**, **B** и **B**.

Задача 5.26. Реакция 3,3-диметил-1-бутена с HI дает два соединения **A** и **B** ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{I}$) в соотношении 90 : 10. Соединение **A** при нагревании с KOH в $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ дает единственный алкен **B**, а соединение **B** в тех же условиях дает смесь двух алкенов **Г** и **Д**. Напишите структурные формулы соединений **A**, **B**, **B**, **Г** и **Д**.

Задача 5.27. Гидрирование 3-карена теоретически может дать два стереоизомера. Напишите их структуры. В действительности образуется лишь один. Какой?



Задача 5.28. Изобразите строение соединений **I** и **II**, образующихся в результате следующего превращения:

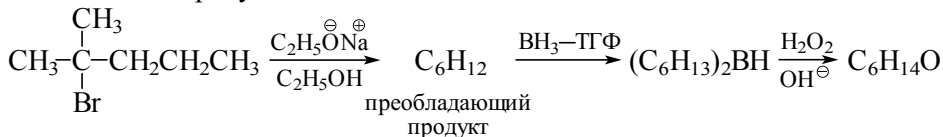


Назовите их по систематической номенклатуре и по *R,S*-номенклатуре.

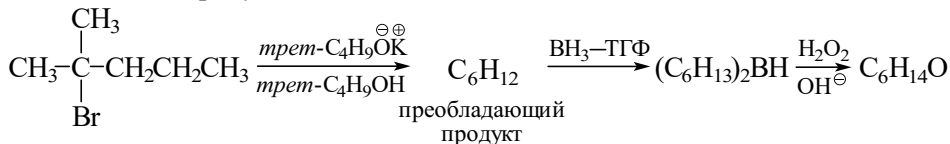
Задача 5.29. Среди продуктов, образующихся при разложении пероксида трихлорацетила в присутствии изобутена, обнаружены хлороформ и 2-метил-4,4-трихлорбутен. Дайте объяснение, написав соответствующие реакции.

Задача 5.30. Назовите продукт, который преимущественно образуется при радикальном бромировании 2-гептена. Укажите другие продукты.

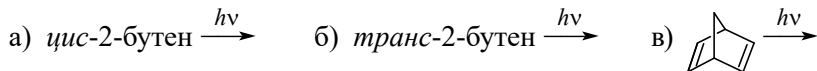
Задача 5.31. Завершите реакции, изобразив структуры промежуточных и конечного продуктов:



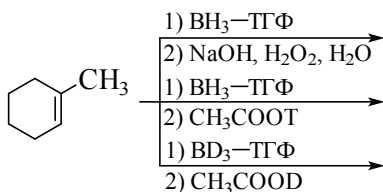
Задача 5.32. Завершите реакции, изобразив структуры промежуточных и конечного продуктов:



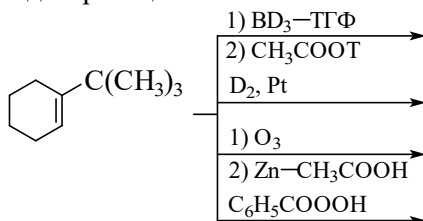
Задача 5.33. Завершите реакции, изобразив строение продуктов.



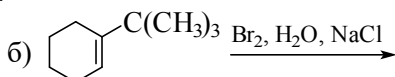
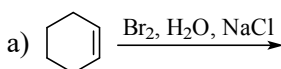
Задача 5.34. Завершите реакции. Установите конфигурации хиральных центров. Назовите продукты по систематической номенклатуре.



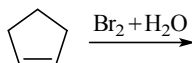
Задача 5.35. Завершите реакции. Изобразите наиболее устойчивую конформацию продукта каждой реакции.



Задача 5.36. Завершите реакцию, объяснив ее результаты. Определите конфигурацию хиральных центров в продуктах реакции. Назовите продукты по систематической номенклатуре.



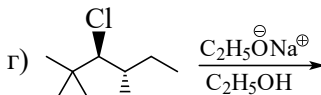
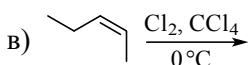
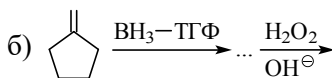
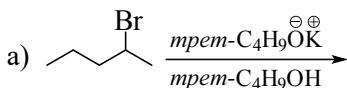
Задача 5.37. Завершите реакцию. Установите конфигурацию и назовите преимущественно образующийся продукт реакции. Обладает ли он оптической активностью?



Задача 5.38. Изобразите строение продуктов, преимущественно образующихся при обработке циклогексена следующими реагентами:

- а) $\text{H}_2/\text{Pd}/\text{C}$; б) $\text{Cl}_2, \text{CCl}_4$; в) 1) B_2H_6 ; 2) $\text{H}_2\text{O}_2/\ominus\text{OH}$;
 г) 1) O_3 ; 2) $\text{Zn}/\text{CH}_3\text{COOH}$; д) HBr , пероксиды;
 е) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}$, CHCl_3 ; ж) CH_2I_2 , $\text{Zn}(\text{Cu})$, эфир;
 з) $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$; и) 1) OsO_4 ; 2) $\text{NaHSO}_3/\text{H}_2\text{O}$;
 к) 1) $\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$; 2) NaBH_4 ; л) HBr ; м) Br_2 (раствор в CH_3OH);
 н) CHBr_3 , *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$, *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$.

Задача 5.39. Назовите по систематической номенклатуре продукты, преимущественно образующиеся в следующих реакциях:

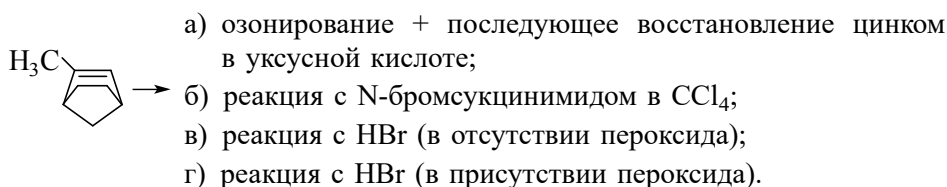


Предскажите стереохимические результаты, где это возможно.

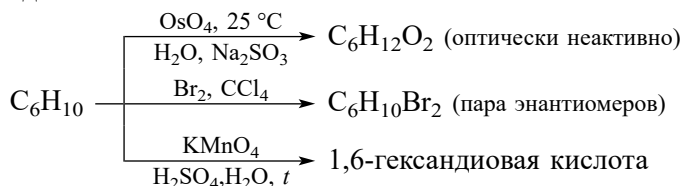
Задача 5.40. 1-Бутен, *цис*-2-бутен и *транс*-2-бутен реагируют с HCl с образованием одного и того же промежуточного продукта. Назовите его. Расположите указанные бутены в порядке возрастающей активности.

Задача 5.41. Какие стереоизомеры образуются при обработке *цис*-1-хлор-2-метилциклопентана *трет*-бутоксидом калия в *трет*-бутиловом спирте? Обладают ли они оптической активностью?

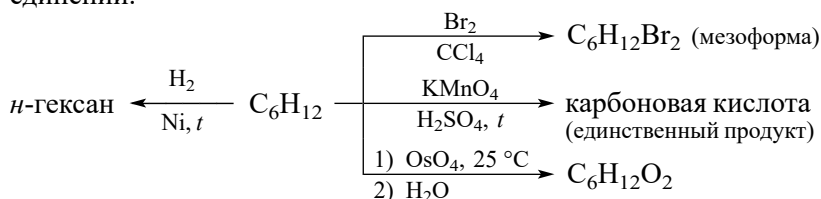
Задача 5.42. Завершите следующие реакции:



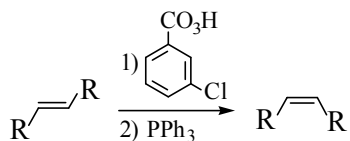
Задача 5.43. Заполните схему превращений, установив строение всех соединений.



Задача 5.44. Заполните схему превращений, установив строение всех соединений.

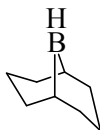


Задача 5.45. Для трансформации *E*-изомера алкена в *Z*-изомер используется следующая последовательность стадий:

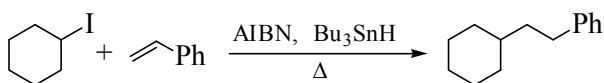


Предложите механизм второй стадии. Почему происходит изменение конфигурации двойной связи?

Задача 5.46. Предложите простой способ получения 9-борабициклононана (9-ББН):



Задача 5.47. Предложите механизм реакции:



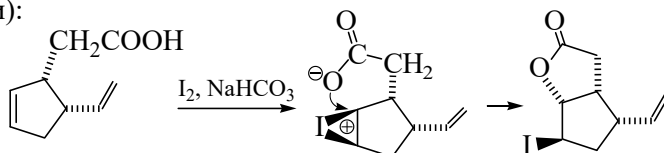
(AIBN = $\text{CN}(\text{CH}_3)_2\text{C-N=N-C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$)

5.4. ЗАДАЧИ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

Задача 5.48. На практике правило *цис*-гидрирования двойной связи C=C соблюдается не всегда. Так, при гидрировании 1,2-диметилциклогексена на катализаторе палладий на угле образуется смесь изомеров, в которой преобладает не *цис*-, а *транс*-изомер. Объясните, каким образом получается *транс*-1,2-диметилциклогексен, подробно расписав механизм реакции. Экспериментально установлено, что гидрирование в аналогичных условиях 2,3-диметилциклогексена приводит к такой же смеси изомерных продуктов, что и в случае 1,2-диметилциклогексена.

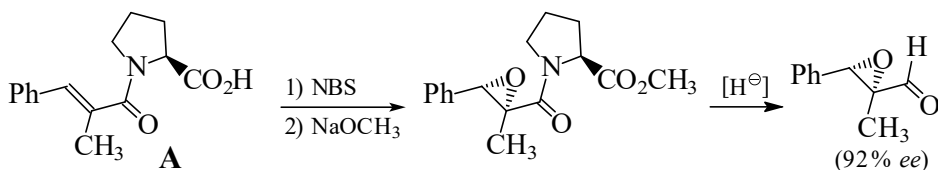


Задача 5.49. Объясните стереохимию стереоцентров, образующихся в реакции иодлактонизации (стереохимия при атомах углерода бывшей двойной связи):

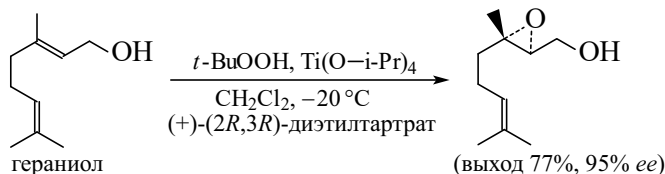


Объясните, почему I_2 присоединяется только по внутрициклической двойной связи.

Задача 5.50. Объясните высокую степень наведения хиральности от удаленного стереоцентра в реакции синтеза хирального эпоксиальдегида из N-замещенного пролина **A**:

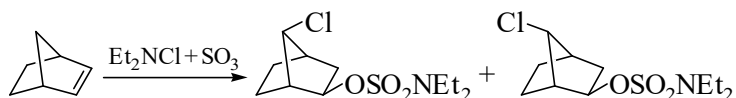


Задача 5.51. Объясните, почему гераниол в реакции Шарплесса эпоксидируется только по двойной связи в составе фрагмента аллилового спирта. В чем состоит роль аллильной гидроксигруппы и титана(IV) в этой реакции?

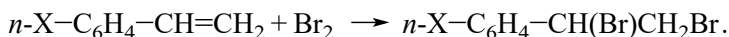
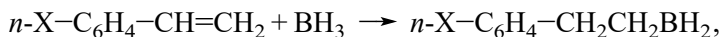


Задача 5.52. Методы дигидроксилирования алкенов по Вудворду и Прево приводят к *цис*- и *транс*-диолам, соответственно, хотя в обеих реакциях используются одни и те же реагенты — иод и карбоксилат серебра. Подробно расписав механизм реакций объясните, почему условия этих двух реакций так драматически влияют на стереохимию конечного продукта.

Задача 5.53. Объясните результат реакции:

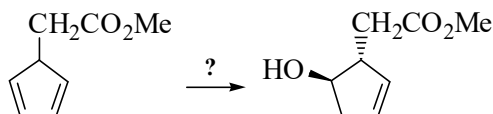


Задача 5.54. Сравните следующие реакции стиролов:



Предскажите знак реакционной константы ρ в обоих превращениях. Объясните, почему абсолютная величина ρ бромирования почти в 10 раз отличается от значения ρ гидроборирования.

Задача 5.55. Предложите способ осуществления трансформации асимметрически (с получением только одного энантиомера продукта):



5.5. ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

5.48. см. статью S. Nishimura, M. Sakamoto, T. Ozawa // *Chemistry Letters*, 1973, 2, 855.

5.49. см. статью L. A. Paquette, G. D. Crouse, A. K. Sharma // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, 102, 3972.

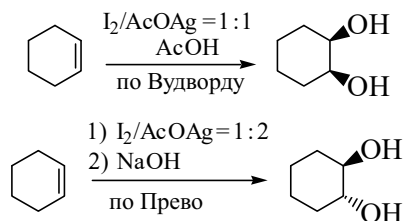
Подсказка. Проанализируйте пространственную структуру интермедиата (иодониевого катиона).

5.50. см. статью S. Terashima, M. Hayashi, K. Koga // *Tetr. Lett.*, 1980, 21, 2733.

Подсказка. Рассмотрите возможное содействие в процессе карбоксильной группы пролина.

5.51. см. статью T. Katsuki, K. B. Sharpless // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, 102, 5974.

- 5.52.** см. J. March, Advanced organic chemistry, 6th Edition, Wiley, 2007, pp. 1164–1165.
Пояснение. В реакции Вудворда используется следующее соотношение реагентов: алкен : иод : карбоксилат = 1 : 1 : 1; реакция проводится в водной уксусной кислоте. В реакции Прево соотношение реагентов алкен : иод : карбоксилат = 1 : 1 : 2 и конечная смесь гидролизуется щелочью.



- 5.53.** см. статью Н. В. Зык, Е. К. Белоглазкина, Н. С. Зефилов // *ЖОрХ*, 1995, 31, 1283.

Подсказка. Рассмотрите структуру норборнильного катиона, получающегося после присоединения электрофильной частицы к норборнену. Сколько электрофильных центров имеет этот катион?

- 5.54.** Реакционная константа ρ бромирования равна $-4,5$; ρ гидробromирования равна $-0,5$.

Пояснение. Реакция бромирования алкенов отличается переходным состоянием карбокатионного типа; для таких реакций характерна высокая чувствительность к электронным эффектам заместителей у двойной связи. Реакция гидробromирования алкенов отличается нейтральным циклическим переходным состоянием, в котором чувствительность к электронным эффектам заместителей снижена.

- 5.55.** см. статью J. J. Partridge, N. K. Chadha, M. R. Uskokovic // *Organic Syntheses, Coll. Vol.*, 1990, 7, 339.

Подсказка. Используйте реакцию гидробromирования.

Глава 6 АЛКИНЫ

6.1. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Алкины — ненасыщенные углеводороды, содержащие тройную связь $C\equiv C$ и образующие гомологический ряд общей формулы C_nH_{2n-2} .

Винил-катион — катион, содержащий положительный заряд на атоме углерода при двойной связи; такой атом углерода является sp -гибридизованным.

Енол — соединение, в котором гидроксигруппа связана с трехкоординированным (sp^2 -гибридизованным) атомом углерода; енол является таутомерной формой соединения с карбонильной группой, называемого кето-формой.

Кето-форма — соединение, содержащее связь $C-N$ рядом с карбонильной группой; является таутомерной формой енола.

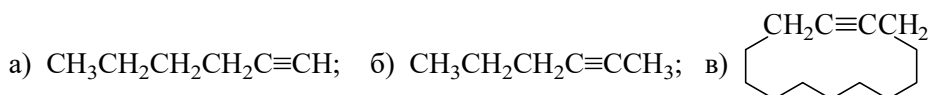
Нуклеофильное присоединение — реакции присоединения, в скоростьлимитирующей стадии которых атакующей частицей является нуклеофил.

Прототропное равновесие — равновесие между структурами, которые отличаются местом присоединения протона и относительным положением простой и кратной связей. Примером прототропного равновесия является кето-енольная таутомерия.

Таутомеры — структуры, взаимопревращающиеся посредством прототропного равновесия.

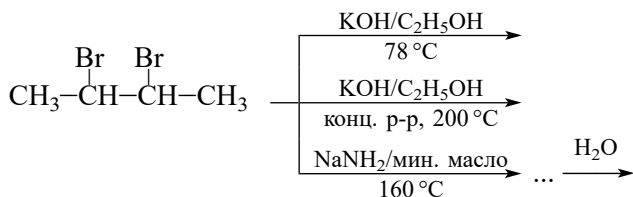
6.2. РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 6.1. Назовите по систематической номенклатуре следующие алкины:

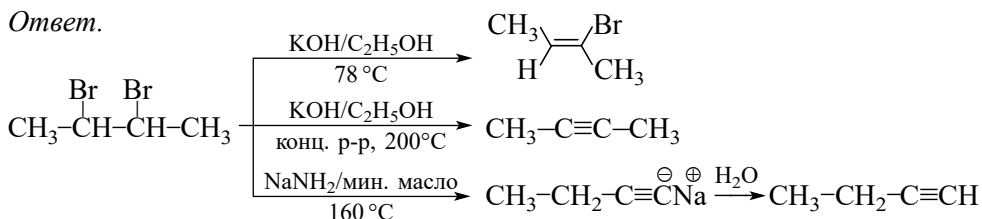


Ответ. а) 1-гексин; б) 2-гексин; в) циклотридецин.

Задача 6.2. Завершите реакции, объяснив их результат.

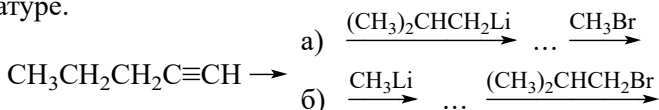


Ответ.

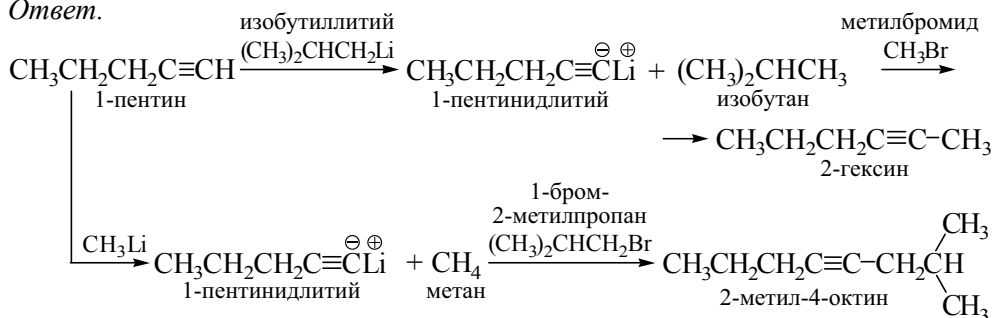


Пояснение. В присутствии спиртовой щелочи реакция дегидрогалогенирования идет в две стадии (алкен $\rightarrow$ алкин). При умеренных температурах ($70\text{--}80^\circ\text{C}$) реакция останавливается на стадии получения винилгалогенида. Если реакция протекает в жестких условиях (при температуре $150\text{--}200^\circ\text{C}$), конечным продуктом является алкин. Амид натрия вызывает изомеризацию внутренних алкинов в концевые.

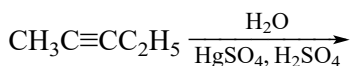
Задача 6.3. Завершите реакции. Назовите продукты по систематической номенклатуре.



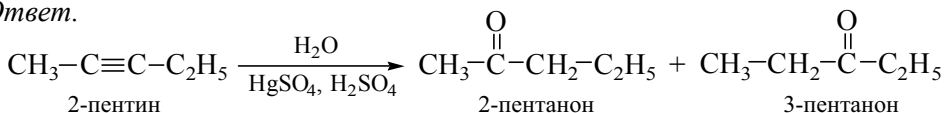
Ответ.



Задача 6.4. Завершите реакцию. Назовите продукты по систематической номенклатуре.



Ответ.

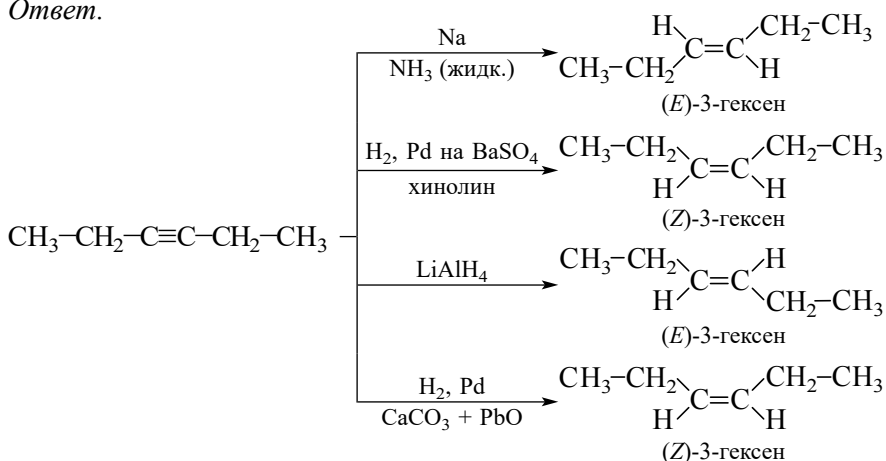


Задача 6.5. Завершите превращения 3-гексина при действии следующих реагентов:

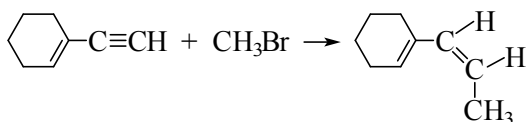
- а) натрий в жидком аммиаке; б) H_2 , Pd на BaSO_4 + хинолин;
 в) LiAlH_4 , t ; г) H_2 , Pd на CaCO_3 + PbO.

Назовите продукты по систематической номенклатуре.

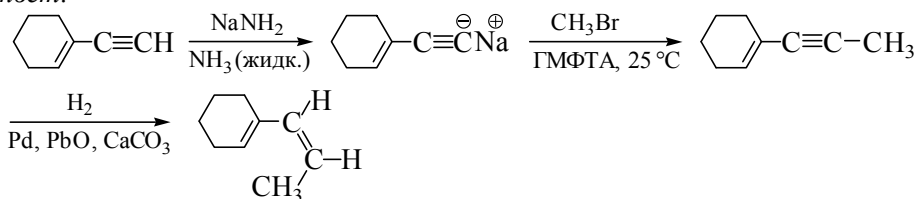
Ответ.



Задача 6.6. Напишите, с помощью каких реакций можно провести следующее превращение:



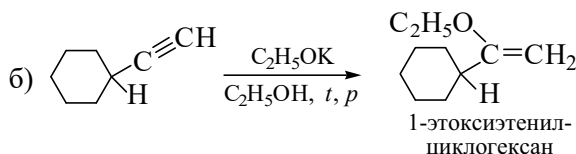
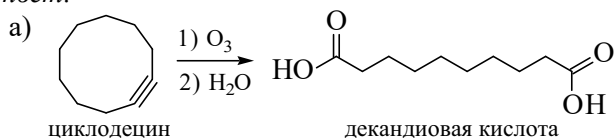
Ответ.



Задача 6.7. Завершите реакции. Назовите продукты по систематической номенклатуре.



Ответ.



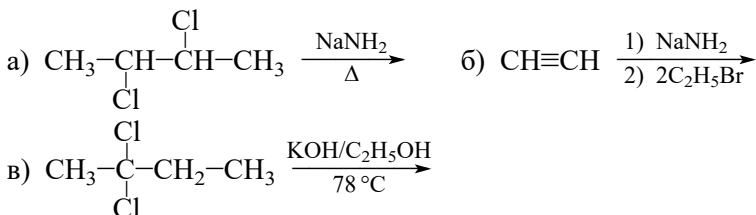
6.3. ЗАДАЧИ

Задача 6.8. Напишите структурные формулы следующих соединений:

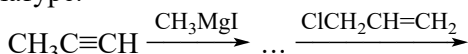
- а) 1-октин; г) 4-этил-1-гексин;
 б) 4-октин; д) этинилциклогексан;
 в) 2,5-диметил-3-гексин; е) 3-этил-3-метил-1-пентин.

Задача 6.9. При нагревании 1,2-дибромгептана с KOH в водном этаноле получают смесь трех изомеров $C_7H_{13}Br$. Каждый из них далее превращают в один и тот же алкин. Напишите структурные формулы изомеров. Какой реагент следует применить на второй стадии?

Задача 6.10. Завершите реакции. Назовите их продукты по систематической номенклатуре.



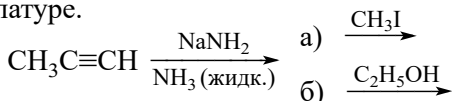
Задача 6.11. Завершите реакции. Назовите конечный продукт по систематической номенклатуре.



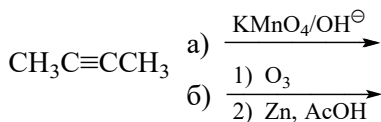
Задача 6.12. Завершите реакции. Назовите продукты по систематической номенклатуре.



Задача 6.13. Завершите реакции. Назовите конечные продукты по систематической номенклатуре.



Задача 6.14. Завершите реакции. Назовите продукты по систематической номенклатуре.

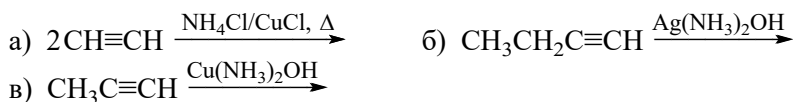


Задача 6.15. Завершите превращения пропина при действии следующих реагентов:

- а) этоксид калия при нагревании;
 б) циановодород в присутствии цианида меди(I);
 в) уксусная кислота в присутствии H_3PO_4 .

Назовите продукты по систематической номенклатуре.

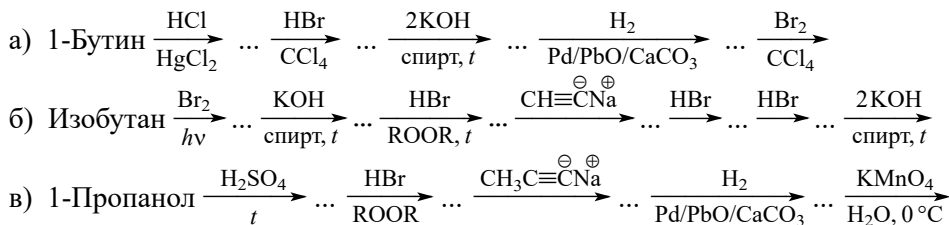
Задача 6.16. Завершите следующие реакции. Назовите их продукты.



Задача 6.17. При обработке 2-гексина смесью $\text{HgSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ получены два продукта $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$. Напишите их структурные формулы.

Задача 6.18. Предложите схему синтеза 2-октанона из ацетилена и соответствующих реагентов.

Задача 6.19. Заполните схемы превращений. Назовите все соединения.



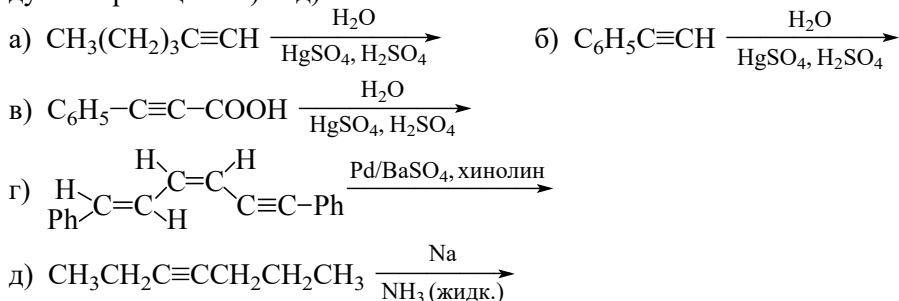
Задача 6.20. Напишите, с помощью каких реакций можно провести следующие превращения:

- а) 1,1-дибромпропан $\rightarrow$ 2,2-дибромпропан;
 б) 1,2-дибромпропан $\rightarrow$ 2,2-дибромпропан;
 в) 1-бромпропен $\rightarrow$ 2-хлорпропен;
 г) 1,2-дихлорпропан $\rightarrow$ 1,1,2,2-тетрахлорпропан;
 д) ацетилен, этилбромид $\rightarrow$ 2,2-диiodбутан;
 е) 1-бутен, ацетилен $\rightarrow$ 1-гексен;

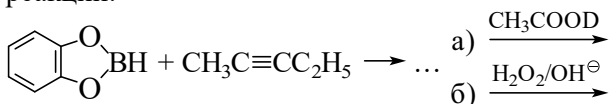
Задача 6.21. Напишите, с помощью каких реакций этин можно превратить в следующие соединения:

- а) пропин; б) 2-бутин; в) 1-пентин; г) 1-гексин;
 д) 2-гексин; е) 3-гексин; ж) 1-дейтеро-1-бутин.

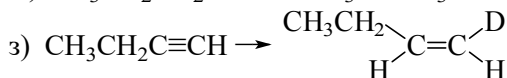
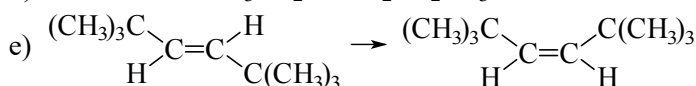
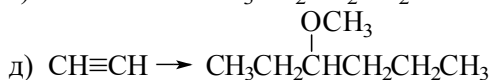
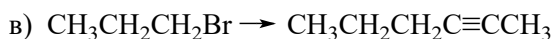
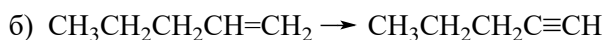
Задача 6.22. Завершите следующие реакции. Укажите стереохимию продукта в реакциях г) и д).



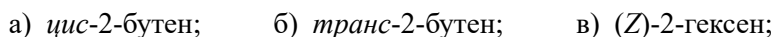
Задача 6.23. Покажите строение промежуточного и конечных продуктов следующих реакций:



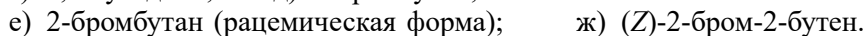
Задача 6.24. Покажите, каким образом следующие превращения могут быть завершены с хорошим выходом (во всех случаях в качестве источника атомов углерода следует применять только указанные исходные соединения):



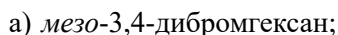
Задача 6.25. Покажите, каким образом из этина можно получить следующие соединения:



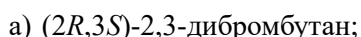
Задача 6.26. Покажите, каким образом из пропина можно получить следующие соединения:



Задача 6.27. Покажите, каким образом из ацетилена можно получить следующие соединения:



Задача 6.28. Покажите, каким образом из пропина можно получить следующие соединения:

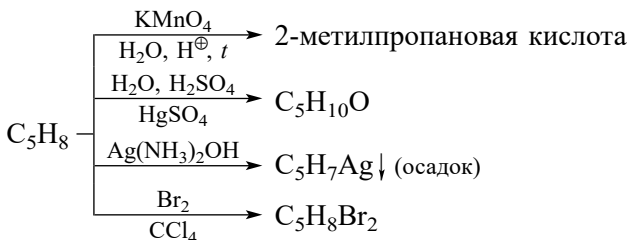


Задача 6.29. Покажите, каким образом из этина можно получить следующие соединения:

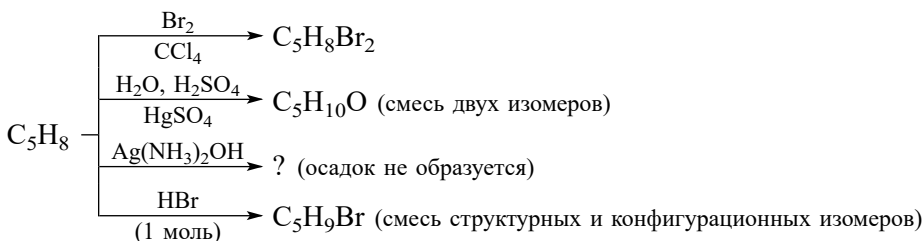
- а) 2-бутанол; б) *мезо*-2,3-бутандиол.

Задача 6.30. Определите строение соединения $C_4H_4Br_2$, если в его спектре ПМР наблюдается единственный сигнал (синглет) δ 3,96 м. д., а в УФ-спектре в области 200–400 нм поглощение отсутствует.

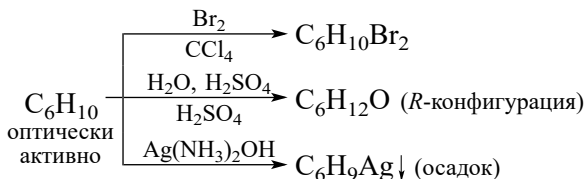
Задача 6.31. Заполните схему превращений, установив строение всех соединений.



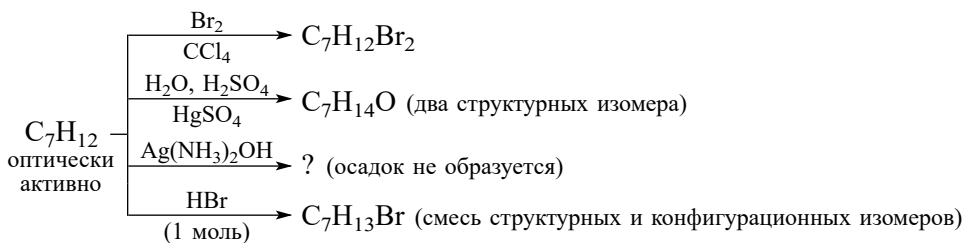
Задача 6.32. Заполните схему превращений, установив строение всех соединений.



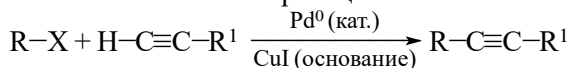
Задача 6.33. Заполните схему превращений, установив строение всех соединений.



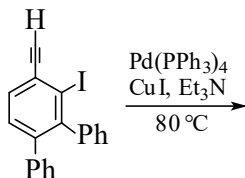
Задача 6.34. Заполните схему превращений, установив строение всех соединений.



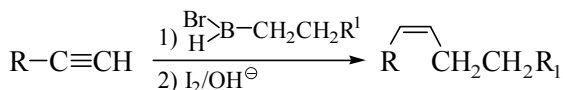
Задача 6.40. Объясните, в чем состоит роль меди и палладия в реакции Соногаширы. Напишите механизм реакции:



Задача 6.41. Предположите продукт(ы) реакции:



Задача 6.42. Предложите механизм реакции:



6.5. ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

6.38. см. статью Н. С. Brown, Т. Hamaoku, N. Ravindran // *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 6456.

Комментарии. Экспериментально установлены следующие факты:

- а) в реакции (1) иод исчезает быстрее, чем образуется конечный винилиодид;
- б) в реакции (2) на первой стадии образуется продукт присоединения брома к двойной связи, а уже его взаимодействие с основанием приводит к конечному винилбромиду.

6.39. см. статью С. Е. Castro, R. D. Stephens // *J. Org. Chem.*, 1963, 28, 3313.

Подсказка. Карбоксильная группа принимает участие в реакции в качестве нуклеофила.

6.40. см. статьи (1) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara // *Tetr. Lett.*, 1975, 4467. (2) R. Chinchilla, C. Nájera // *Chem. Rev.*, 2007, 107, 874.

6.41. см. статьи (1) R. Chinchilla, C. Nájera // *Chem. Rev.*, 2007, 107, 874. (2) Y. Li, J. Zhang, W. Wang, Q. Miao, X. She, X. Pan // *J. Org. Chem.*, 2005, 70, 3285.

Подсказка. В результате реакции должен образоваться новый устойчивый цикл, не содержащий атомов иода и терминальных тройных связей.

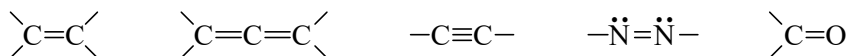
6.42. см. статью Н. С. Brown, D. Basavaiah // *J. Org. Chem.*, 1982, 47, 5409.

Глава 7 ДИЕНЫ

7.1. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Диены — ненасыщенные углеводороды, содержащие две двойные связи и образующие гомологический ряд общей формулы C_nH_{2n-2} . В реакциях Дильса–Альдера в качестве диена участвуют только сопряженные диены, находящиеся в *s-цис*-конформации.

Диенофил — соединение, содержащее π -связь и способное к реакции Дильса–Альдера с диеном. Ниже перечислены некоторые функциональные группы, содержащие соответствующие π -связи.



Дисротаторный процесс — орбитально-контролируемая реакция (например, электроциклическая), в ходе которой при образовании новой σ -связи орбитали реагента вращаются в противоположных направлениях: одна — по часовой стрелке; другая — против часовой стрелки.

Конротаторный процесс — реакция, аналогичная дисротаторному процессу; орбитали реагента в этом процессе вращаются в одном направлении: т. е. или по часовой стрелке, или против часовой стрелки.

Кумулированные двойные связи — двойные связи, находящиеся при одном и том же атоме углерода.

Сопряженные двойные связи — двойные связи, разделенные одной простой связью.

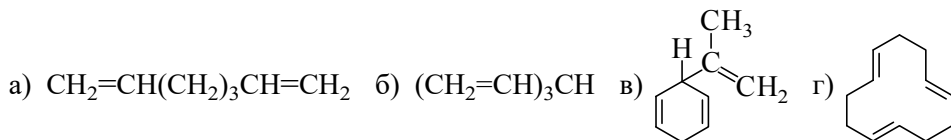
Сопряженное присоединение (или 1,4-присоединение) — реакция присоединения, в которой реагент присоединяется по концам сопряженной цепи с миграцией двойной связи; наиболее известные примеры — сопряженное присоединение к 1,3-диенам и α,β -ненасыщенным карбонильным соединениям.

Циклоприсоединение — реакция, в которой два непредельных соединения образуют циклическое соединение; при этом старые связи разрываются, а новые связи образуются в согласованном процессе (например, реакция Дильса–Альдера).

Электроциклическая реакция — превращение сопряженного полиена в изомерное циклическое соединение. σ -Связь, замыкающая цикл, образуется между двумя концами π -сопряженной системы исходного соединения.

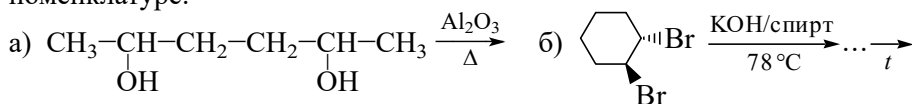
7.2. РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 7.1. Назовите по систематической номенклатуре следующие соединения:

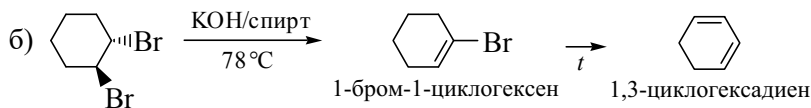
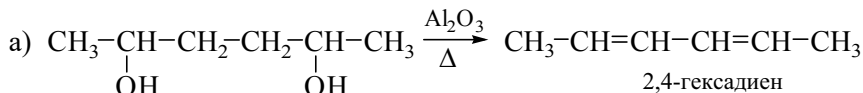


Ответ. а) 1,6-гептадиен; б) 3-винил-1,4-пентадиен; в) 3-изопропенил-1,4-циклогексадиен; г) (1*E*,5*E*,9*E*)-1,5,9-циклодodeкатриен.

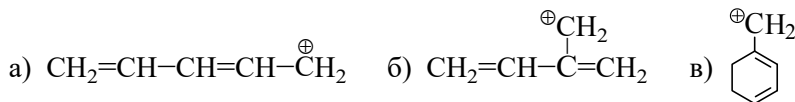
Задача 7.2. Завершите реакции. Назовите продукты по систематической номенклатуре.



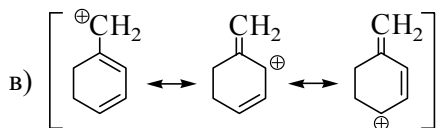
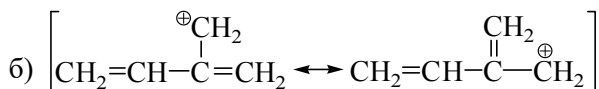
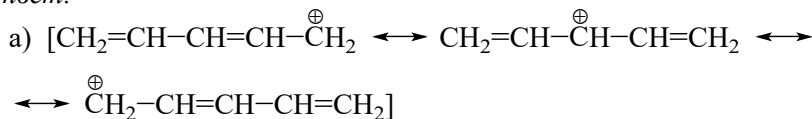
Ответ.



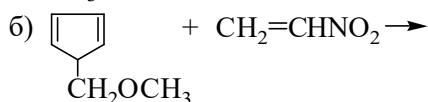
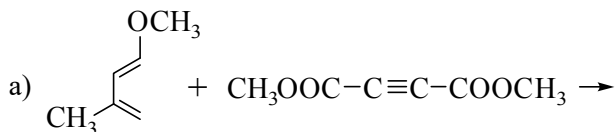
Задача 7.3. Изобразите все резонансные структуры для следующих карбокатионов:



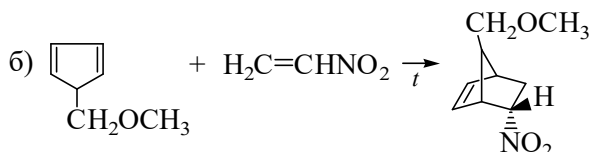
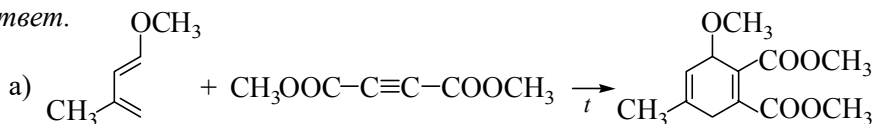
Ответ.



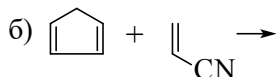
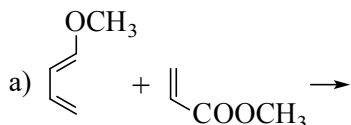
Задача 7.4. Завершите следующие реакции:



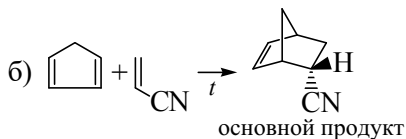
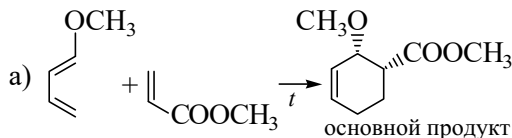
Ответ.



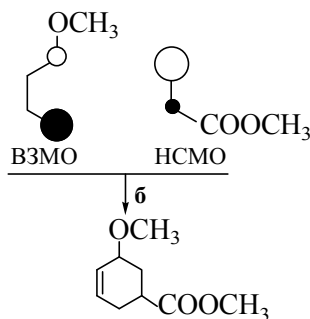
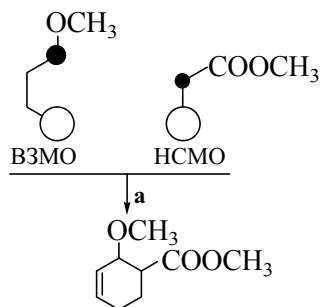
Задача 7.5. Для каждой из следующих реакций Дильса–Альдера предскажите стереохимию продукта.



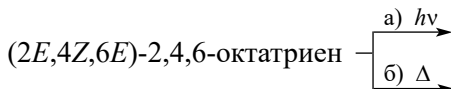
Ответ.



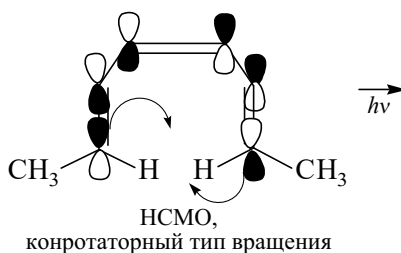
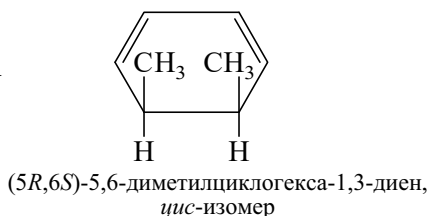
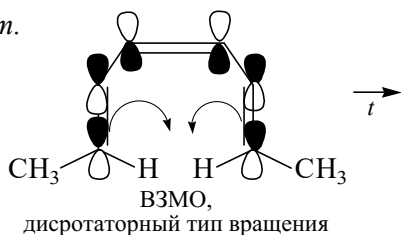
Пояснение. С точки зрения теории МО наиболее предпочтительно то направление реакции, в результате которого перекрывание орбиталей ВЗМО донора и НСМО акцептора будет наиболее эффективным (максимальным) с учетом знаков и величин коэффициентов на соответствующих атомах во взаимодействующих МО, т. е. направление а.



Задача 7.6. Завершите реакции, назовите продукты. Объясните результат в рамках метода граничных орбиталей.

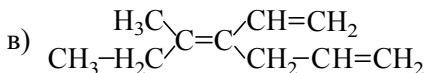
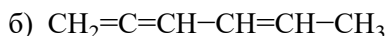
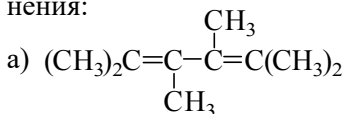


Ответ.

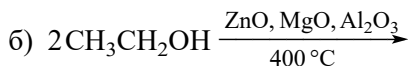
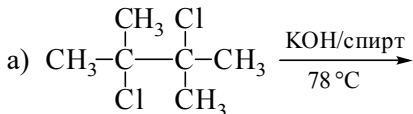


7.3. ЗАДАЧИ

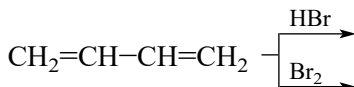
Задача 7.7. Назовите по систематической номенклатуре следующие соединения:



Задача 7.8. Завершите реакции. Назовите их продукты по систематической номенклатуре.

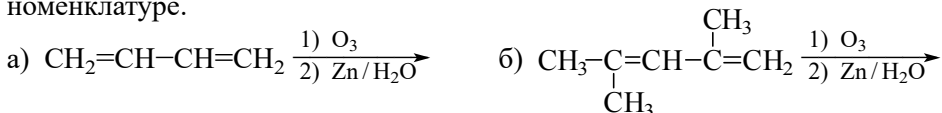


Задача 7.9. Завершите реакции. Предложите механизмы образования всех продуктов.

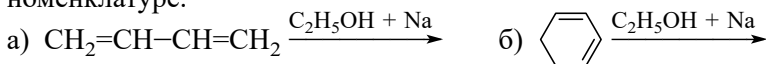


Объясните влияние температуры на соотношение продуктов реакции. Какие продукты будут образовываться, если в качестве исходного соединения взять изопрен?

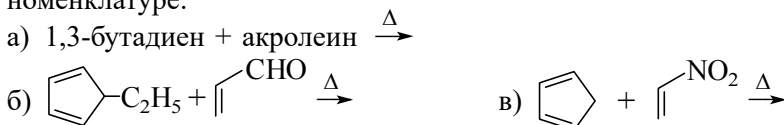
Задача 7.10. Завершите реакции и назовите продукты по систематической номенклатуре.



Задача 7.11. Завершите реакции. Назовите продукты по систематической номенклатуре.



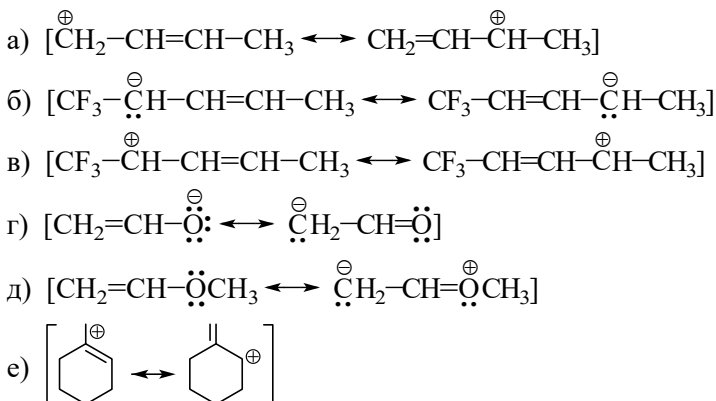
Задача 7.12. Завершите реакции. Назовите продукты по систематической номенклатуре.



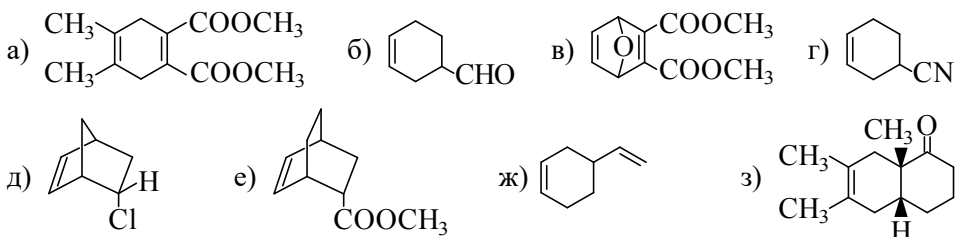
Задача 7.13. Завершите реакции и напишите условия, при которых они протекают.



Задача 7.14. Для следующих пар резонансных структур определите, какие вносят больший вклад в резонансный гибрид.



Задача 7.15. Напишите, взаимодействием каких диена и диенофила получен каждый из следующих аддуктов реакции Дильса-Альдера:

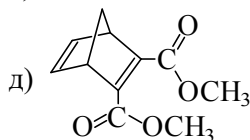


Задача 7.16. Изобразите структурные формулы следующих соединений.

- а) 3,4-октадиен; б) (3*E*,5*E*)-3,5-октадиен;
 в) (1*Z*,3*Z*)-1,3-циклооктадиен; г) (1*Z*,4*Z*)-1,4-циклооктадиен;
 д) (1*E*,5*E*)-1,5-циклооктадиен; е) (2*E*,4*Z*,6*E*)-2,4,6-октатриен;
 ж) 5-аллил-1,3-циклопентадиен; з) *транс*-1,2-дивинилциклопропан.

Задача 7.17. Напишите реакции, с помощью которых можно получить следующие соединения из цикlopентена и других органических или неорганических реагентов:

- а) 3-циклопентенол; б) 3-иодциклопентен;
 в) 3-цианоциклопентен; г) 1,3-циклопентадиен;



Задача 7.18. Изобразите структурную формулу продукта, преимущественно образующегося в реакции 2,3-диметил-1,3-бутадиена с каждым из следующих реагентов:

- а) 1 моль H_2 , Pt; б) 1 моль HCl , $-60^\circ C$; в) 1 моль HCl , $40^\circ C$;
 г) 1 моль Br_2 , $-60^\circ C$; д) 1 моль Br_2 , $40^\circ C$; е) 2 моль Br_2 ;
 ж) maleиновый ангидрид.

Задача 7.19. Выполните то же задание, что и в задаче 7.13, но для 1,3-циклогексадиена в качестве диенового компонента.

Задача 7.20. Напишите структурные формулы продуктов, образующихся из 1,3-бутадиена и брома в присутствии диалкилпероксидов. Каково соотношение продуктов? Зависит ли оно от температуры?

Задача 7.21. Объясните следующие факты:

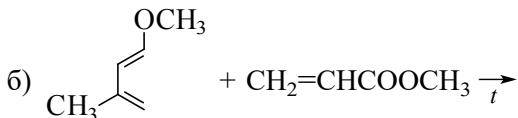
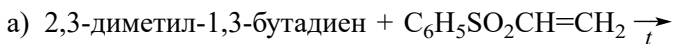
- а) константа скорости первого порядка сольволиза $(CH_3)_2C=CH-CH_2Cl$ в этаноле в 6000 раз превышает константу скорости аналогичной реакции аллилхлорида ($25^\circ C$);
 б) в реакции $CH_3CH=CH-CH_2OH$ с бромоводородом образуется смесь 1-бром-2-бутена и 3-бром-1-бутена;
 в) в реакции 3-бутен-2-ола с HBr образуется смесь 1-бром-2-бутена и 3-бром-1-бутена.

Задача 7.22. 2,3-Пентадиен является хиральным соединением. Какие из следующих соединений также хиральны?

- а) 2-метил-2,3-пентадиен; б) 2-метил-2,3-гексадиен;
 в) 4-метил-2,3-гексадиен; г) 2,4-диметил-2,3-пентадиен.

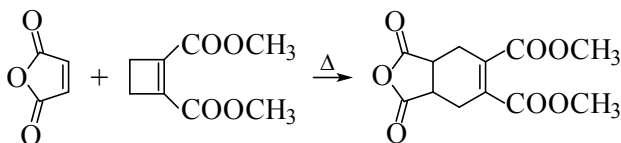
Задача 7.23. Изобразите все возможные стереоизомеры 1,3,5-гексатриена.

Задача 7.24. Завершите следующие реакции:

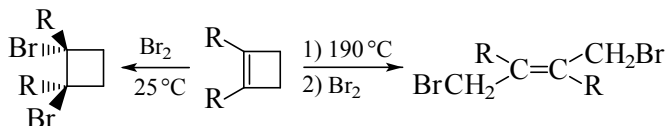


Задача 7.25. При хранении 1,3-циклопентадиен частично превращается в дициклопентадиен ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}$), полное гидрирование которого дает углеводород $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$. Изобразите структурные формулы соединений $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ и $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$.

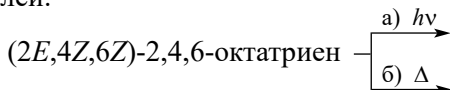
Задача 7.26. Показанная ниже реакция протекает с высоким выходом. Объясните строение образующегося аддукта. Напишите последовательность отдельных стадий его образования.



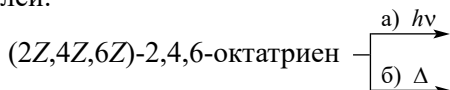
Задача 7.27. Объясните различное отношение к бромю 1,2-дизамещенных циклобутенов при различных температурах.



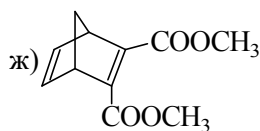
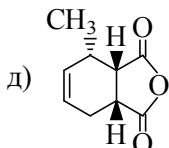
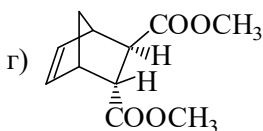
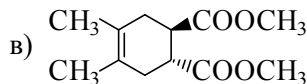
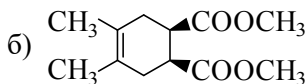
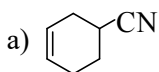
Задача 7.28. Приведите результат реакций, объяснив его в рамках метода граничных орбиталей.



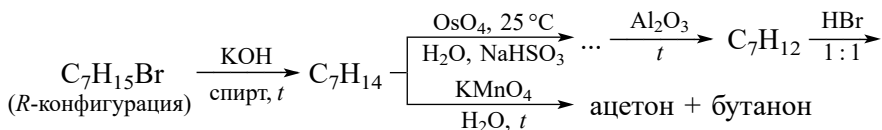
Задача 7.29. Приведите результат реакций, объяснив его в рамках метода граничных орбиталей.



Задача 7.30. Из каких диенов и диенофилов по реакции Дильса–Альдера получены следующие соединения?



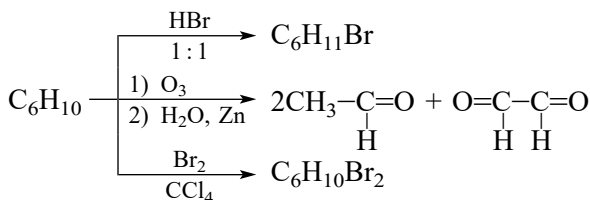
Задача 7.31. Заполните схему превращений, установив строение всех соединений.



Задача 7.32. Предложите пути получения 1,3-бутадиена из следующих соединений, указав необходимые реагенты и условия:

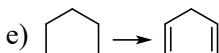
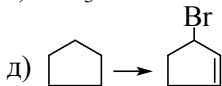
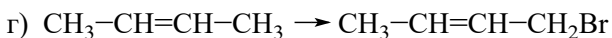
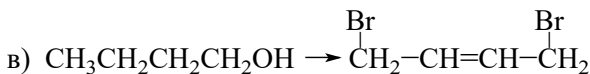
- а) 1,4-дибромбутан б) $\text{HOCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$
 в) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ г) $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$
 д) $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ е) $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$

Задача 7.33. Заполните схему превращений, установив строение всех соединений.

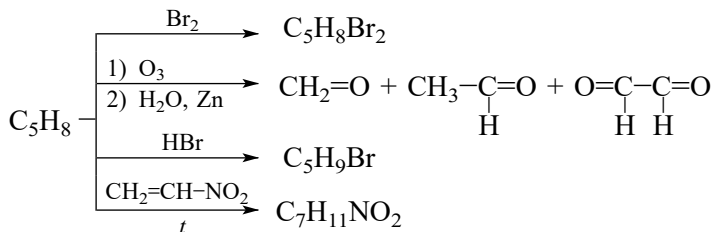


Задача 7.34. Предложите реагенты и условия для проведения следующих превращений:

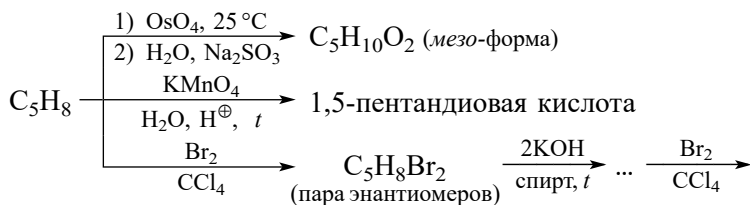
- а) 1-бутен $\rightarrow$ 1,3-бутадиен б) 1-пентен $\rightarrow$ 1,3-пентадиен



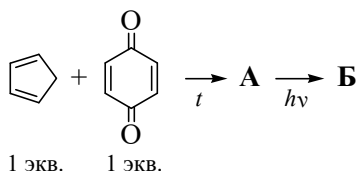
Задача 7.35. Заполните схему превращений, установив строение всех соединений.



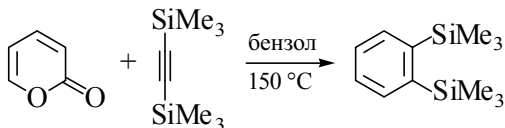
Задача 7.36. Заполните схему превращений, установив строение всех соединений.



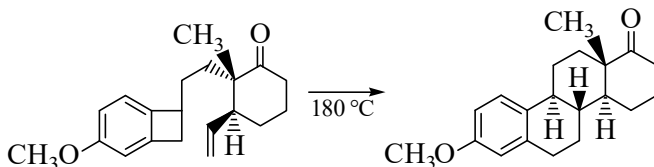
Задача 7.37. Установите строение продуктов **A** и **B**, если известно, что обе реакции являются одностадийными перициклическими процессами.



Задача 7.38. Предложите механизм следующей реакции:



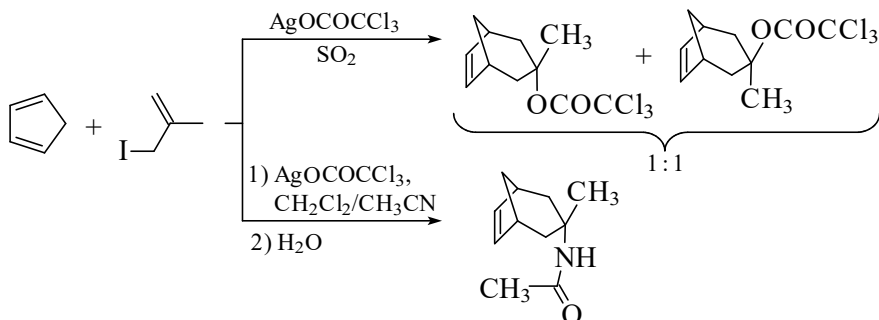
Задача 7.39. Предложите механизм следующей реакции (стереохимию можно не учитывать):



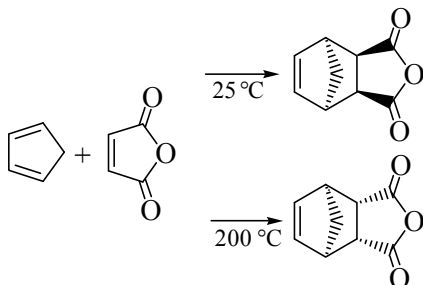
7.4. ЗАДАЧИ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

Задача 7.40. Рассмотрите реакцию $[4\pi + 2\pi]$ -циклоприсоединения диенов к аллильным катионам с позиции взаимодействия граничных орбиталей реагирующих компонентов. При каких условиях — термических или фотохимических — взаимодействие «разрешено»? Какие заместители в каждом компоненте должны ускорять реакцию?

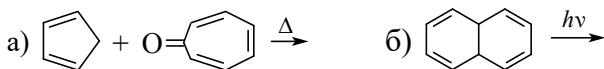
Задача 7.41. Покажите механизмы следующих реакций. Объясните их химический и стереохимический результаты.



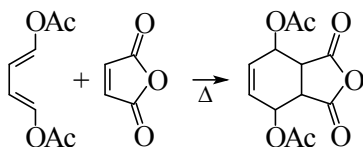
Задача 7.42. Объясните, почему в реакции циклопентадиена с малеиновым ангидридом при комнатной температуре селективно образуется *эндо*-аддукт, а при нагревании — *экзо*-аддукт.



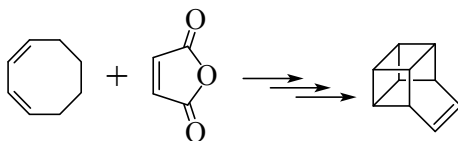
Задача 7.43. Сделайте предположение относительно строения продуктов следующих реакций:



Задача 7.44. Предскажите стереохимию продукта в следующей реакции Дильса–Альдера:



Задача 7.45. Предложите синтез баскетена, начиная с реакции между циклооктадиеном и малеиновым ангидридом:



7.5. ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

- 7.40.** *Подсказка.* Изобразите молекулярные орбитали для π -систем диена и аллильного катиона.
- 7.41.** см. статью Н. М. R. Hoffmann, D. R. Joy, A. K. Suter // *J. Chem. Soc. (B)*, 1968, 57.
Пояснение. Взаимодействие цикlopентадиена с аллилиодидами в присутствии солей серебра протекает по схеме $[4\pi + 2\pi]$ -циклоприсоединения, где промежуточные аллил-катионы выступают в роли трехцентровых 2π -компонентов. Образующийся в результате циклоприсоединения карбокатион, взаимодействуя с нуклеофилом, находящимся в системе, образует конечный продукт. Однако в зависимости от применяемого растворителя скорость этого взаимодействия может быть различной.
- 7.42.** см. статью I. M. Schmart, M. E. Knot-Tso // *J. Chem. Ed.*, 2004, 81, 1633.
Подсказка. Наиболее термодинамически стабильный продукт характеризуется наименьшими стерическими взаимодействиями.
- 7.43.** а) см. статью R. C. Cookson, B. V. Drake, J. Hudec, A. Morrison // *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1966, 1, 15.
Подсказка. Взаимодействие может протекать как $[4\pi + 6\pi]$ -процесс.
б) см. статью S. Masamune, R. T. Seidner, H. Zenda, M. Wiesel, N. Nakatsuka, G. Bigam // *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, 5286.
Подсказка. Взаимодействие может протекать как $[4\pi + 4\pi]$ -процесс.
- 7.44.** см. статью R. Griegee, P. Becher // *Chem. Ber.*, 1957, 90, 2516.
Подсказка. При наличии электроноакцепторных заместителей в диенофиле $[4\pi + 2\pi]$ -циклоприсоединение протекает, как правило, с высокой *эндо*-селективностью. Стереохимия продукта отвечает наиболее устойчивому переходному состоянию.
- 7.45.** см. статью W. G. Dauben, C. H. Schallhorn, D. L. Whalen // *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 1446.

Глава 8 АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. КРИТЕРИИ АРОМАТИЧНОСТИ

8.1. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Аннулены — моноциклические соединения, содержащие чередующиеся двойные и простые связи; например, бензол — [6]аннулен.

Арен — ароматический углеводород.

Ароматическое соединение — молекула или частица, имеющая плоскую циклическую структуру, обладающая делокализованной системой π -электронов и более стабильная, нежели любая структура, в которой все электроны локализованы (как, например, в формуле Льюиса).

Ароматичность — свойство, благодаря которому некоторые ароматические соединения обладают повышенной стабильностью, особыми физическими и химическими свойствами.

Квантово-химическое определение ароматичности — ароматическими являются плоские моноциклические сопряженные полиены, которые имеют полностью замкнутую электронную оболочку и содержат электроны только на связывающих молекулярных орбиталях.

Конденсированные бензоидные углеводороды — соединения, в которых два или более бензольных кольца сконденсированы в единой молекуле, т. е. имеют по крайней мере два общих углеродных атома.

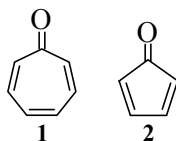
Небензоидные ароматические соединения — соединения, обладающие ароматическими свойствами, но не имеющие в своем составе бензольных ядер; примеры — циклопропенилий- и тропилий-катионы, циклопентадиенил-анион, азулен, фуллерены.

Правило Хюккеля (правило ароматичности) — полностью сопряженные плоские моноциклические соединения, имеющие в цикле $(4n+2)$ π -электронов, где $n = 0, 1, 2$ и т. д., являются ароматическими (аннулены); аннулены, содержащие $4n$ π -электронов, называют антиароматическими; соединения, не имеющие замкнутой сопряженной системы π -электронов, называют неароматическими.

8.2. РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

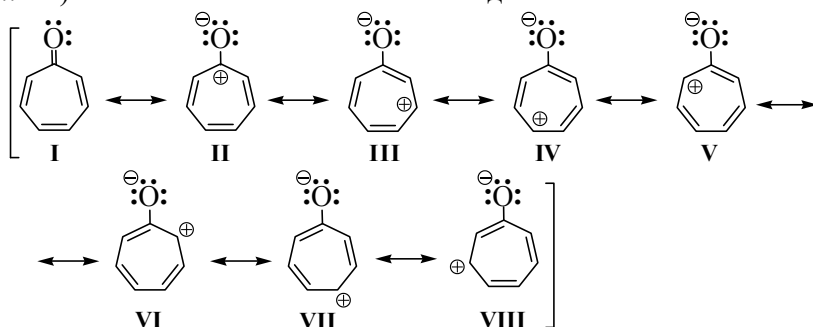
Задача 8.1. Циклогептатриенон **1** очень стабилен. Циклопентадиенон **2**, напротив, весьма нестабилен и быстро претерпевает реакцию Дильса–Альдера.

а) Объясните различную стабильность соединений **1** и **2**.

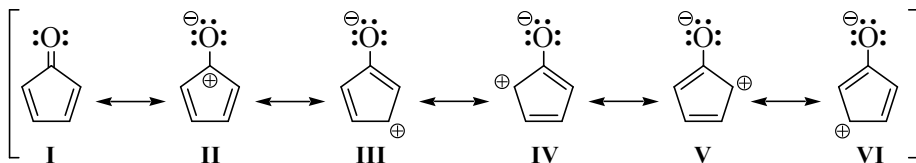


б) Напишите структурную формулу продукта реакции Дильса–Альдера с участием двух молекул кетона **2**.

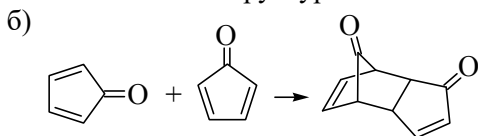
Ответ. а) Более стабильным является соединение **1**.



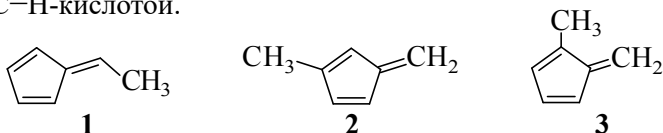
Резонансные структуры **II–VIII** соединения **1** содержат ароматический фрагмент.



Резонансные структуры **II–VI** соединения **2** антиароматичны.

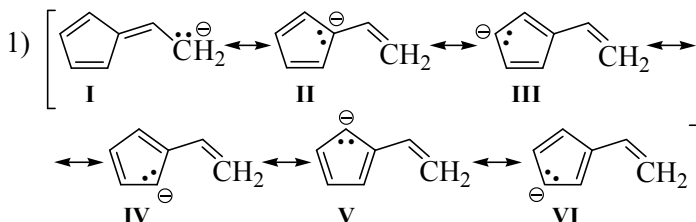


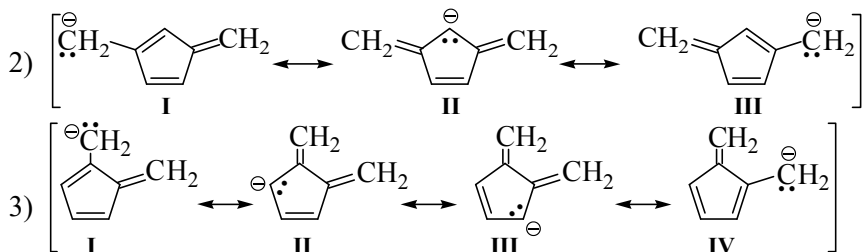
Задача 8.2. Предположите, какой из углеводородов является более сильной С–Н-кислотой.



Ответ. Наиболее сильной кислотой является соединение **1**.

Пояснение. Силу кислоты определяют по устойчивости ее сопряженного основания. Сравним устойчивость сопряженных оснований соединений **1–3** на основе анализа их резонансных структур:

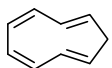




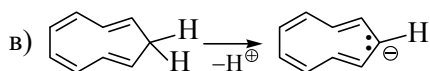
Как видно из приведенных резонансных структур наиболее устойчивым является анион **1**, поскольку его резонансные структуры **II–VI** включают в себя пятичленный ароматический цикл. Анионы **2** и **3** содержат меньшее число ароматических резонансных структур (**2** — **II**, **3** — **II** и **III**).

Задача 8.3. Оцените, являются ли ароматическими следующие ионы, полученные из циклононатетраена:

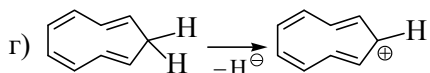
- присоединением одного π -электрона — $\text{C}_9\text{H}_{10}^{\ominus}$;
- присоединением двух π -электронов — $\text{C}_9\text{H}_{10}^{2\ominus}$;
- потерей $\text{H}^{\oplus}$ от sp^3 -гибридизованного атома углерода;
- потерей $\text{H}^{\ominus}$ от sp^3 -гибридизованного атома углерода.

Ответ.  (1E,3Z,5Z,7E)-циклонона-1,3,5,7-тетраен неароматичен, поскольку π -связи не сопряжены и имеют только 8 π -электронов;

- 8 π -электронов + 1 π -электрон = 9 π -электронов (анион-радикал, неароматичен);
- 8 π -электронов + 2 π -электрона = 10 π -электронов (дианион, неароматичен, отсутствует π -сопряженная система);

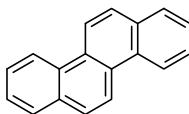


анион, 10 π -электронов, имеется замкнутая π -сопряженная система — ароматичен;



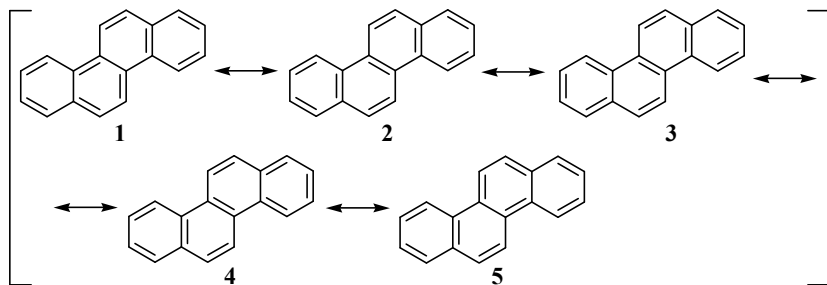
катион, 8 π -электронов, имеется замкнутая π -сопряженная система — антиароматичен.

Задача 8.4. Хризен является конденсированным бензоидным углеводородом, выделенным из каменноугольной смолы. Одна из его резонансных структур, показанная ниже, не является наиболее стабильной.



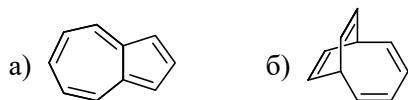
Напишите другие резонансные структуры хризена, в том числе наиболее стабильную резонансную структуру.

Ответ.

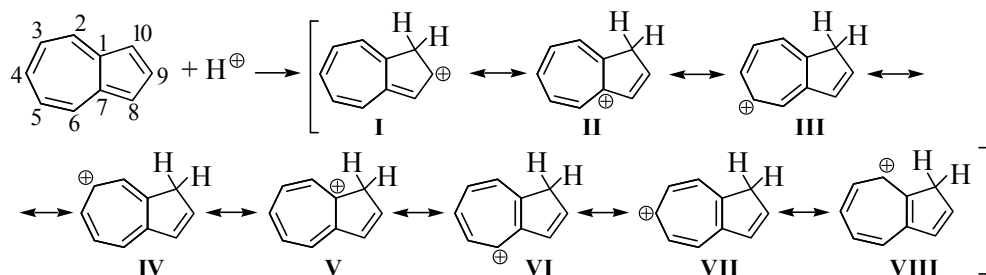


Структура 2 — наиболее стабильная структура (все кольца соответствуют формуле бензола Кекуле и являются ароматичными).

Задача 8.5. Предложите структуру, которая будет образовываться при протонировании каждого из следующих соединений. Дайте объяснения.

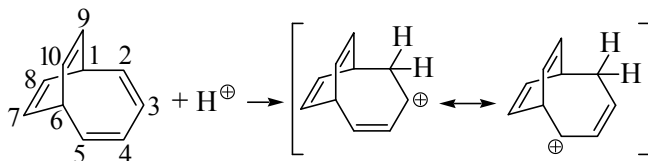


Ответ. а) Протонирование азулена идет по положению 8(10): этому соответствует максимальное число резонансных ароматических структур.



Резонансные структуры II–VIII ароматичны.

б) Протонирование бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена идет по положению 2(5), поскольку результирующий катион способен к резонансной стабилизации.



Задача 8.6. В отличие от хинолина и изохинолина,



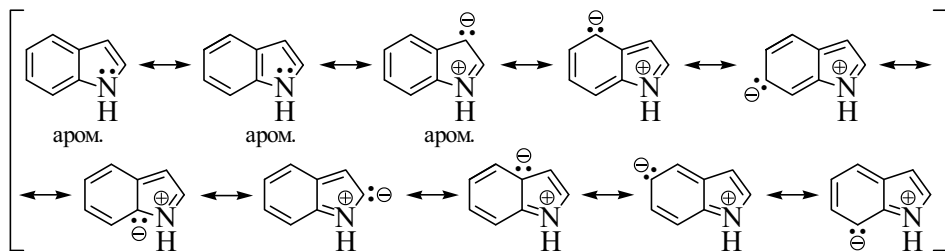
которые обладают примерно одинаковой стабильностью, индол и изоиндол



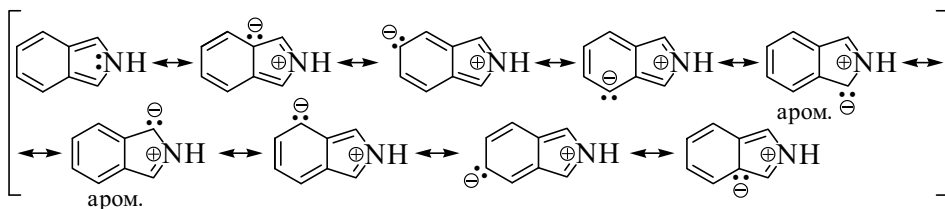
значительно отличаются друг от друга по стабильности. Почему? Объясните с позиции теории резонанса.

Ответ. Среди резонансных структур индола имеется 2 незаряженные структуры, в которых бензольный фрагмент представлен структурами Кекуле. Поэтому индол более стабилен, нежели изоиндол, среди резонансных структур которого кекулевские структуры отсутствуют.

Резонансные структуры индола:



Резонансные структуры изоиндола:

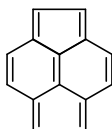


8.3. ЗАДАЧИ

Задача 8.7. Какие из следующих структур изображают изомеры бензола? Имеются ли среди них структуры с шестью эквивалентными атомами углерода?



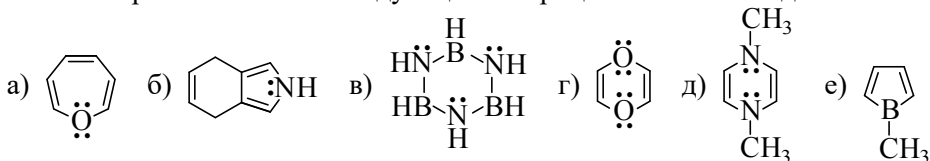
Задача 8.8. Напишите другие резонансные структуры, в том числе наиболее устойчивую резонансную структуру углеводорода, показанного ниже:



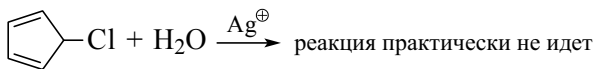
Задача 8.9. Оцените, являются ли ароматическими следующие ионы, полученные из циклооктатетраена:

- а) присоединением 1 π -электрона — $\text{C}_8\text{H}_8^\ominus$
 б) присоединением 2 π -электронов — $\text{C}_8\text{H}_8^{2\ominus}$
 в) удалением 1 π -электрона — $\text{C}_8\text{H}_8^\oplus$
 г) удалением 2 π -электронов — $\text{C}_8\text{H}_8^{2\oplus}$

Задача 8.10. Применив правило ароматичности ($4n+2$), определите, являются ли ароматическими следующие гетероциклические соединения:

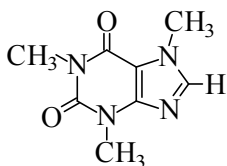


Задача 8.11. 5-Хлор-1,3-циклопентадиен претерпевает S_N1 -реакцию сольволиза в присутствии иона $\text{Ag}^\oplus$ исключительно медленно, несмотря на то, что хлор занимает аллильное положение, а аллилгалогениды, как правило, легко подвергаются ионизации. Дайте объяснение.



Задача 8.12. Спектр ^1H ЯМР циклооктатетраена состоит из одиночной линии при δ 5,78 м. д. Какую информацию об электронной делокализации в молекуле циклооктатетраена дает этот факт?

Задача 8.13. Сколько сигналов можно ожидать в спектре ^1H ЯМР кофеина?

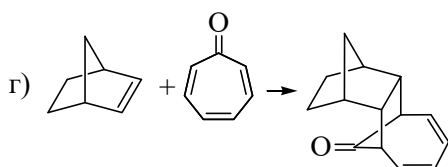
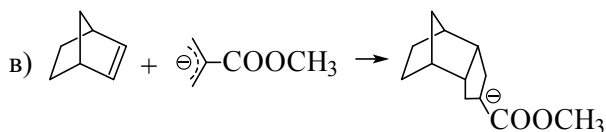
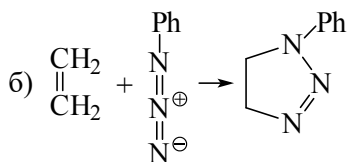
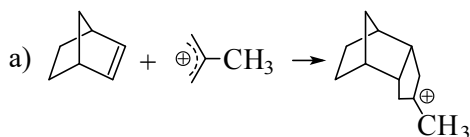


Какие характеристические частоты следует искать в его ИК-спектре?

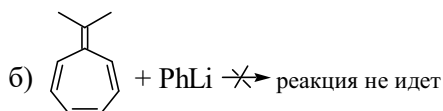
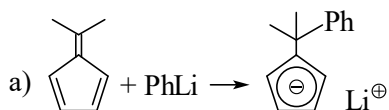
Задача 8.14. Общепринятый способ оценки эмпирической энергии резонанса бензола основан на сравнении значений теплоты гидрирования, полученных из эксперимента и расчета по аддитивности. Принимая значение теплоты гидрирования циклогексена равным $-28,8$ ккал/моль, а бензола $-49,8$ ккал/моль, оцените эмпирическую энергию резонанса бензола.

Задача 8.15. Примените тот же подход к оценке эмпирической энергии резонанса 1,3,5,7-циклооктатетраена, приняв, что теплоты гидрирования этого соединения и циклооктена равны $-100,9$ ккал/моль и $-23,3$ ккал/моль соответственно.

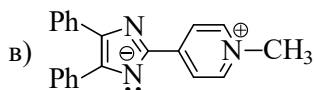
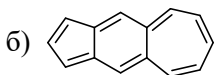
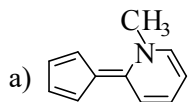
Задача 8.16. Для каждой из показанных ниже реакций может быть написано перициклическое переходное состояние. Какое из них следует правилу ароматичности ($4n + 2$)?



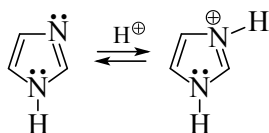
Задача 8.17. Объясните, почему легко протекает реакция а) и не идет реакция б).



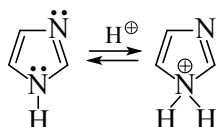
Задача 8.18. Для резонансных структур, показанных ниже, рассмотрите другие резонансные структуры. Поясните, какие из них могут вносить наибольший вклад в структуру резонансного гибрида.



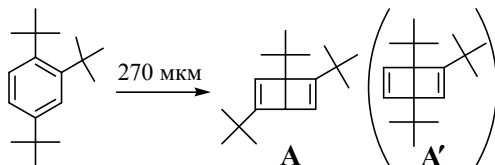
Задача 8.19. Имидазол является более сильным основанием, чем пиррол. Какой из атомов азота присоединяет протон при протонировании? Возможна ли резонансная стабилизация протонированной формы имидазола?



Имеются ли возможности резонансной стабилизации образующегося катиона, если протон присоединится к другому атому азота?



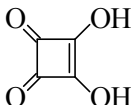
Задача 8.24. Дайте объяснение, почему в реакции фотолиза получается только структура **A**, а не ее изомер **A'**:



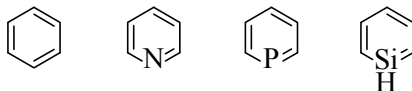
Задача 8.25. Объясните неожиданную стабильность крайне стерически напряженного циклопропенона:



Задача 8.26. Объясните высокую кислотность «квадратной» кислоты:



Задача 8.27. Объясните снижение ароматичности в следующем ряду:



8.5. ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

8.21. см. статью Т. J. Katz, E. J. Wang, N. Acton // *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 3782.

8.22. см. статью Е. Е. Tamelen, S. P. Pappas, K. L. Kirk // *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 6092.

Подсказка. Рассмотрите превращение А в Б с позиции теории электроциклических реакций.

8.23. см. статью Е. Е. Tamelen, S. P. Pappas, K. L. Kirk // *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 3782.

8.24. см. статью Е. Е. Tamelen, S. P. Pappas, K. L. Kirk // *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 6092.

Подсказка. Рассмотрите пространственные взаимодействия заместителей в процессе образования четырехчленных циклов.

8.25. см. статью А. Greenberg, R. P. T. Tomkins, M. Dobrovolny, J. F. Liebman // *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 6855.

8.26. см. статью G. V. Perez, A. L. Perez // *J. Chem. Ed.*, 2000, 77, 910.

Подсказка. Проанализируйте устойчивость дианиона «квадратной» кислоты.

8.27. см. статьи а) Е. С. Brown, W. T. Borden // *Organometallics*, 2000, 19, 2208.

б) Р. Jutzi // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1975, 14, 232.

Глава 9 ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ

9.1. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Активирующая группа — заместитель, который делает бензольное кольцо (или другой арен) более реакционноспособным в реакциях электрофильного замещения S_EAr , чем незамещенный бензол (арен).

Алкилирование по Фриделю–Крафтсу — образование алкилзамещенного ароматического соединения при реакции арена с алкилгалогенидом в присутствии катализатора Фриделя–Крафтса или с алкеном (или спиртом) в присутствии минеральной кислоты.

Ацилий-ион — катион $[R-\overset{\oplus}{C}O]$, образующийся из производных карбоновых кислот $R-COX$ и выступающий в качестве электрофила, ацилирующего арены.

Ацилирование по Фриделю–Крафтсу — введение ацильной группы в ароматическое кольцо с помощью ацилирующего агента и кислоты Льюиса.

Восстановление по Клемменсену — восстановление карбонильной группы до метиленовой амальгамой цинка в присутствии соляной кислоты.

Деактивирующая группа — заместитель, который делает кольцо бензола (или другого арена) менее реакционноспособным в реакциях электрофильного замещения, чем незамещенный бензол (арен).

Десульфирование — реакция отщепления сульфогруппы; проводится нагреванием аренсульфокислоты с 50%-ной серной кислотой.

Кинетический изотопный эффект — отношение константы скорости реакции соединения к константе скорости реакции этого же соединения, но содержащего другой изотоп замещаемого атома, например, k_H/k_D и k_H/k_T .

σ -Комплекс (арениевый ион) — промежуточное соединение, которое образуется в ходе электрофильного ароматического замещения, и в котором имеется σ -связь между электрофилом и ареном.

Несогласованная ориентация — ориентация в дизамещенных (или полизамещенных) бензолах, при которой оба (все) заместителя направляют атаку электрофила в реакциях S_EAr в различные положения бензольного кольца.

Нитрование — замещение атома водорода в ароматическом соединении нитрогруппой NO_2 ; обычно реакция протекает с участием нитроний-иона $\overset{\oplus}{N}O_2$ в качестве электрофила.

мета-Ориентант — заместитель, направляющий атаку электрофила преимущественно в *мета*-положение бензольного кольца.

орто-,пара-Ориентант — заместитель, направляющий атаку электрофила преимущественно в *орто*-, *пара*-положения бензольного кольца.

Согласованная ориентация — ориентация в дизамещенных (или полизамещенных) бензолах, при которой оба (все) заместителя направляют атаку электрофила в реакциях S_EAr в одно и то же (или одни и те же) положение бензольного кольца.

Сульфирование — замещение атома водорода в ароматическом соединении сульфогруппой SO_3H .

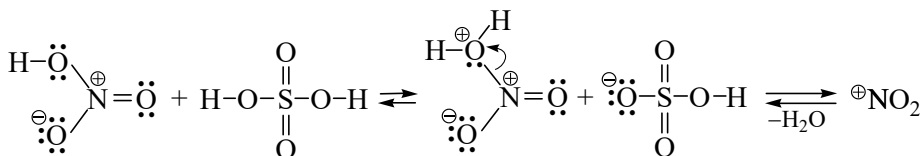
Фактор парциальной скорости — показатель, определяющий реакционную способность данного положения в замещенном бензоле C_6H_5X относительно любого положения в бензоле.

Электрофильное ароматическое замещение (S_EAr) — замещение протона в арене на частицу электрофильного агента.

9.2. РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

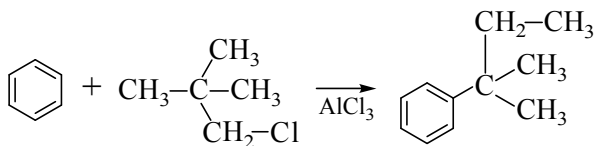
Задача 9.1. Имея в виду, что $pK_a(H_2SO_4) = -3,0$, а $pK_a(HNO_3) = 1,64$, объясните, почему нитрование протекает быстрее в смеси концентрированных азотной и серной кислот, нежели чем в концентрированной азотной кислоте.

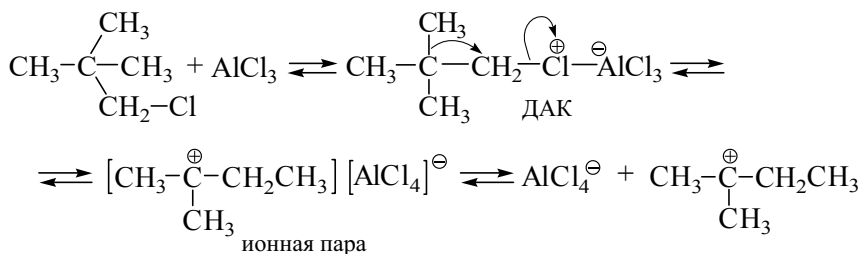
Ответ. В более сильной серной кислоте устанавливается более высокая концентрация протонированной формы азотной кислоты $^+H_2NO_3$, а следовательно, и образующегося из нее нитроний-катиона $^+NO_2$.



Задача 9.2. Когда бензол реагирует с неопентилхлоридом $(CH_3)_3CCH_2Cl$ в присутствии хлористого алюминия, преобладающим продуктом оказывается 2-метил-2-фенилбутан. Объясните этот факт написанием механизма реакции.

Ответ. Перегруппировка алкилирующего агента идет одновременно с ионизацией неопентилхлорида.



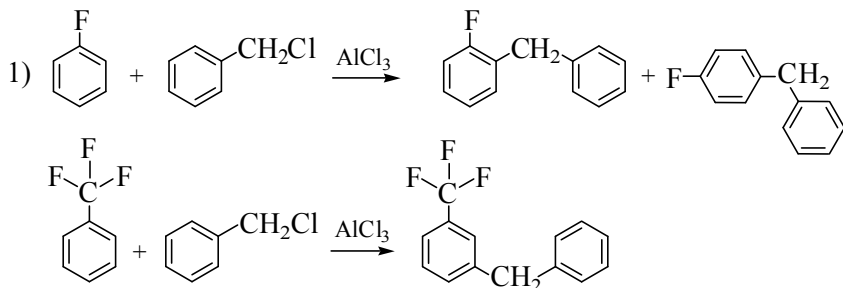


Последующее образование σ -комплекса с участием образовавшегося карбокатиона-продукта перегруппировки идет по обычной схеме реакций $S_E\text{Ar}$.

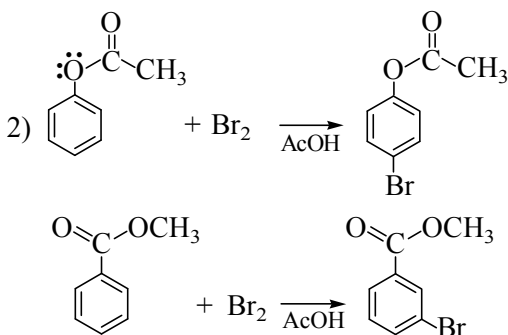
Задача 9.3. Сравните реакционную способность ароматических субстратов в следующих реакциях:

- 1) фторбензола и трифторметилбензола в реакции с бензилхлоридом в присутствии хлористого алюминия;
- 2) метилбензоата $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$ и фенилацетата $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCOCH}_3$ в реакции с бромом в уксусной кислоте.

Ответ.



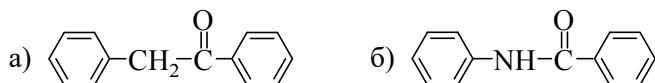
Фтор является слабо дезактивирующим ориентантом первого рода, а трифторметильная группа является сильно дезактивирующим ориентантом второго рода. Фторбензол легче вступает в реакцию электрофильного замещения.



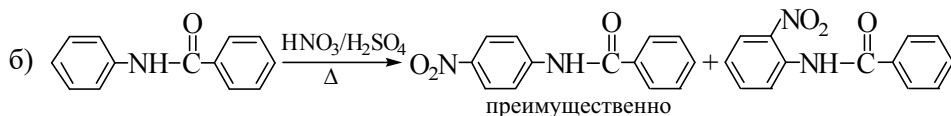
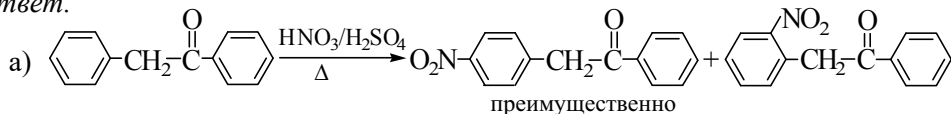
Донорный эффект группы $-\text{OSOOCH}_3$ стабилизирует σ -комплекс в реакции электрофильного замещения и повышает скорость бромирования.

Сложноэфирная группа является электроноакцепторным дезактивирующим заместителем, снижает устойчивость промежуточного σ -комплекса, а следовательно, и скорость реакции S_EAr .

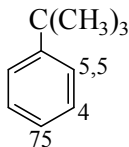
Задача 9.4. Какой продукт преимущественно образуется при электрофильном нитровании следующих соединений?



Ответ.



Задача 9.5. Факторы парциальных скоростей нитрования *трет*-бутилбензола показаны на диаграмме:



Какова относительная скорость нитрования *трет*-бутилбензола по сравнению с бензолом?

Ответ.

Зная, что фактор парциальной скорости (ФПС) определяет реакционную способность данного положения в замещенном бензоле C_6H_5X относительно любого положения в бензоле и рассчитывается по формуле:

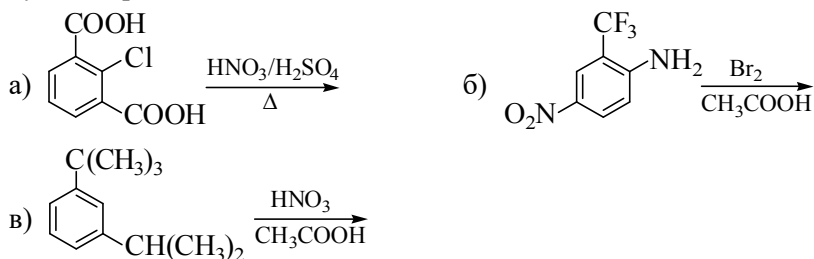
$$f_i = \text{доля } i\text{-изомера} \cdot \frac{\text{число положений в бензоле}}{\text{число } i\text{-положений в } C_6H_5X} \cdot k_{\text{отн}}^{C_6H_5X},$$

где доля изомера равна его выходу (в %), деленному на 100, и принимая сумму долей *i*-изомеров равной единице, подставив известные значения факторов парциальных скоростей, получим следующее выражение:

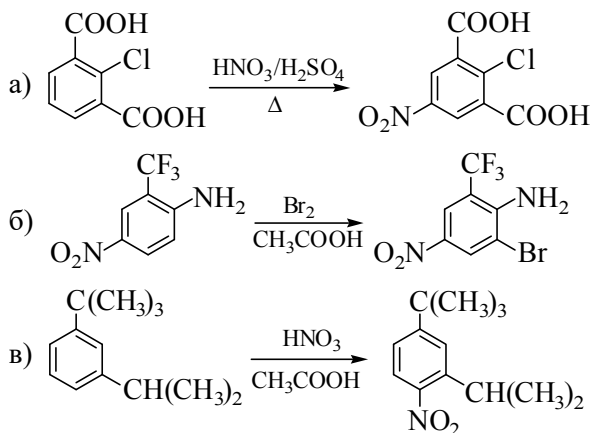
$$1 = \frac{4}{\frac{6}{2}k_{\text{отн}}^{C_6H_5X}} + \frac{5,5}{\frac{6}{2}k_{\text{отн}}^{C_6H_5X}} + \frac{75}{1k_{\text{отн}}^{C_6H_5X}},$$

откуда $k_{\text{отн}}^{C_6H_5X} = 15,67$.

Задача 9.6. Покажите, какие продукты преимущественно образуются в следующих реакциях:

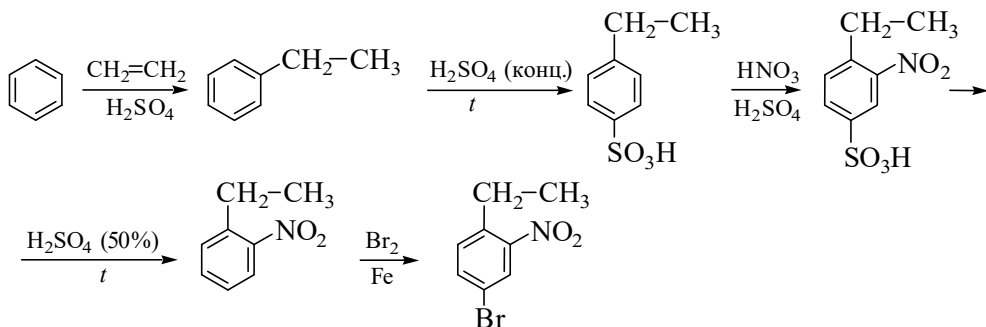


Ответ.



Задача 9.7. Предложите оптимальный путь синтеза 4-бром-2-нитроэтилбензола, исходя из бензола.

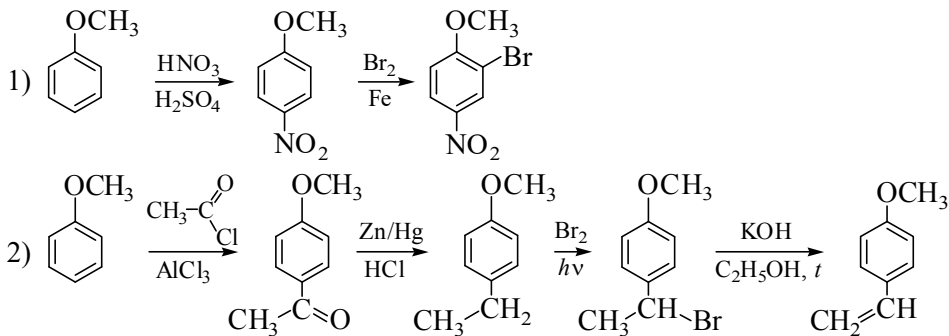
Ответ.



Задача 9.8. Запишите уравнения реакций, с помощью которых из анизола можно получить следующие соединения:

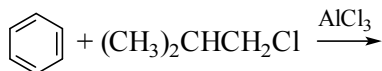
- 1) 2-бром-4-нитроанизол;
- 2) *n*-метоксистирол.

Ответ.



9.3. ЗАДАЧИ

Задача 9.9. Завершите реакцию, напишите механизм по стадиям.



Задача 9.10. Напишите структуры продуктов, преимущественно образующихся при нитровании следующих соединений:

- а) *n*-метиланизол; б) 2,6-диброманизол; в) *n*-бромтолуол;
г) *m*-нитроанизол; д) 3-бромацетофенон; е) 3-меток시아цетофенон.

Задача 9.11. Каждая из следующих реакций протекает с хорошим выходом. Напишите структурные формулы их продуктов.

- а) обработка бензоилхлорида хлором в присутствии порошка железа;
б) обработка метилбензоата $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$ смесью азотной и серной кислот;
в) нитрование 1-фенил-1-пропанона $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Задача 9.12. Сравните реакционную способность ароматических субстратов в следующих реакциях:

- а) толуола и хлорбензола в реакции нитрования;
б) *n*-ксилола и *n*-ди(*трет*-бутил)бензола в реакции с ацетилхлоридом в присутствии AlCl_3 .

Укажите, какие продукты преимущественно образуются в каждой из перечисленных реакций.

Задача 9.13. Расположите следующие углеводороды в порядке снижения скорости электрофильного нитрования:

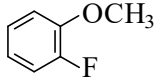
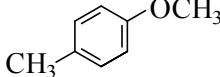
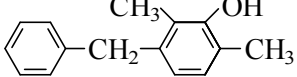
бензол, толуол, *o*-ксилол, *m*-ксилол, 1,3,5-триметилбензол.

Задача 9.14. Запишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить следующие соединения:

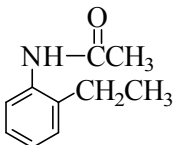
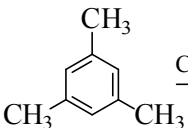
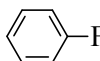
- а) *n*-изопропилбензолсульфокислота;
 б) 2-бром-2-фенилпропан; в) 4-*трет*-бутил-2-нитротолуол;
 г) 3-бром-4-метилацетофенон; д) 2-бром-4-нитробензойная кислота;
 е) 3-бром-5-нитробензойная кислота;
 ж) 2-бром-4-этилтолуол; з) 3-нитробромбензол;
 и) *m*-хлорацетофенон; к) *n*-хлорацетофенон.

Задача 9.15. Запишите уравнения реакций, с помощью которых из анизола можно получить 4-бром-2-нитроанизол.

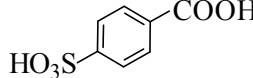
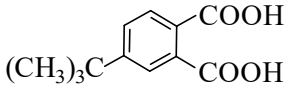
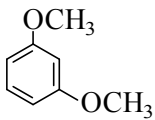
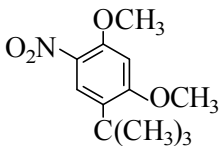
Задача 9.16. Напишите структурные формулы продуктов, преимущественно образующихся в следующих реакциях:

- а)  + $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3 \xrightarrow[5-15^\circ\text{C}]{\text{H}_2\text{SO}_4}$
- б)  + $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \xrightarrow{\text{AlCl}_3}$
- в)  + $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$
- г)  $\xrightarrow[\text{CHCl}_3]{\text{Br}_2}$

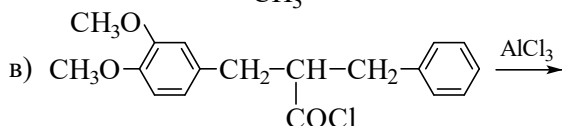
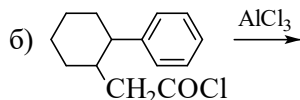
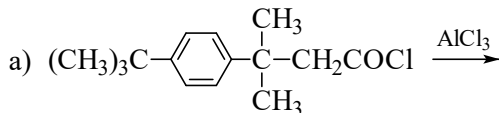
Задача 9.17. Напишите структурные формулы продуктов, преимущественно образующихся в следующих реакциях:

- а)  $\xrightarrow[\text{CS}_2]{\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3}$
- б)  $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3} \dots \xrightarrow{\text{Zn/Hg/HCl}}$
- в)  +  $\xrightarrow{\text{AlCl}_3}$

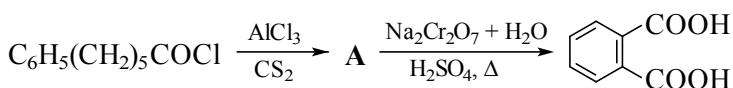
Задача 9.18. Предложите схемы превращений.

- а) изопропилбензол $\rightarrow$ 
- б) *o*-ксилол $\rightarrow$ 
- в)  $\rightarrow$ 

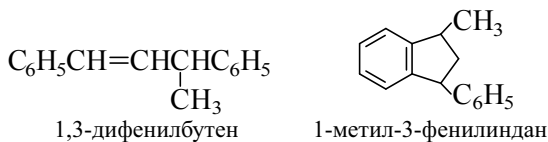
Задача 9.19. Каждое из следующих соединений способно претерпевать реакцию внутримолекулярного ацилирования с образованием циклического кетона. Напишите структурные формулы продуктов.



Задача 9.20. Определите строение соединения А.

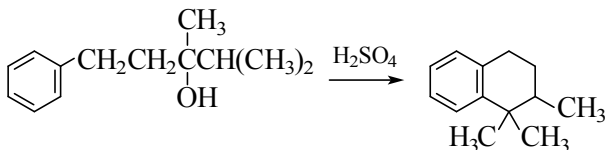


Задача 9.21. При нитровании стирола в водной серной кислоте получены два димера:

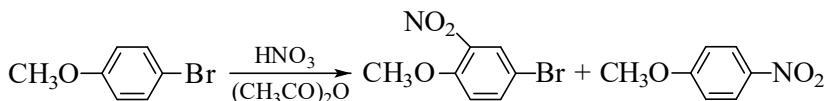


Предложите схемы превращений, по которым образуются эти соединения.

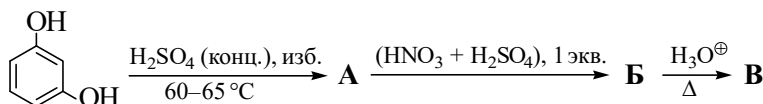
Задача 9.22. Объясните, как образуется продукт в следующей реакции:



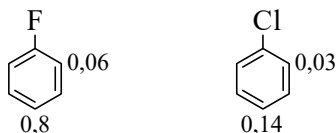
Задача 9.23. Напишите механизм следующей реакции:



Задача 9.24. Определите строение продуктов А, Б и В.

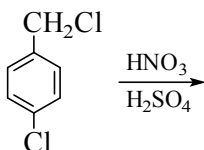


Задача 9.25. Известно, что атом фтора является более электроотрицательным, чем атом хлора. Сравните значения факторов парциальных скоростей нитрования фторбензола и хлорбензола. Дайте объяснения.



Задача 9.26. Предложите схему превращений бензола, по которой можно получить 2-бромэтилбензол в качестве преобладающего продукта.

Задача 9.27. Назовите продукт, который преимущественно образуется при электрофильном нитровании *n*-хлорбензилхлорида:

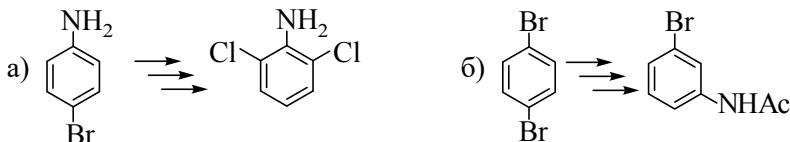


Задача 9.28. Предложите оптимальную схему синтеза 2-нитрорезорцина из бензола. В каждой стадии схемы продуктом должен быть единственный изомер.

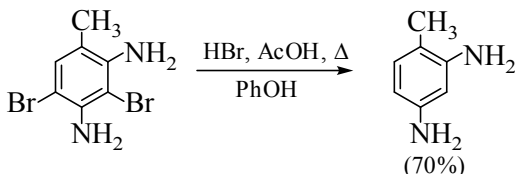
9.4. ЗАДАЧИ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

Задача 9.29. Ацетилтрифлат $\text{CH}_3\text{COOSO}_2\text{CF}_3$ в отличие от трифторацетилтрифлата весьма нестабилен даже при комнатной температуре. Предложите мягкий способ генерации ацетилтрифлата в растворе из доступных реагентов. Напишите вероятный путь распада ацетилтрифлата.

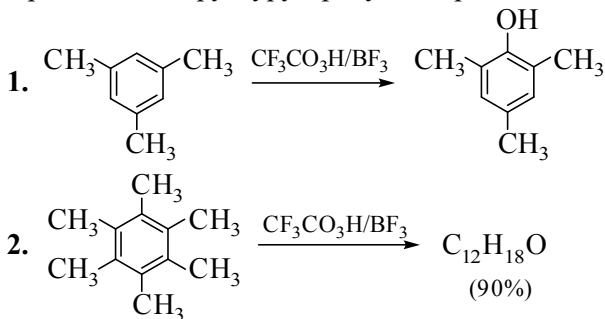
Задача 9.30. Предложите схемы синтеза следующих замещенных бензолов:



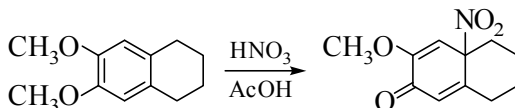
Задача 9.31. Объясните, зачем добавляется фенол в реакции восстановительного дебромирования бромбензолов под действием HBr . Предложите реагенты, которые могли бы заменить фенол.



Задача 9.32. Надкислоты в присутствии трифторида бора способны гидроксилировать арены по электрофильному механизму. Например, мезитилен под действием $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}/\text{BF}_3$ дает с высоким выходом мезитол (уравнение 1). Однако и в случае полностью замещенных аренов, например, гексаметилбензола $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$, реакция также протекает (уравнение 2). Предложите структуру продукта в реакции 2.



Задача 9.33. Объясните результат реакции нитрования:



9.5. ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

9.29. см. статью F. Effenberger, G. Eppler, J. K. Eberhard, U. Buchler, E. Sohn // *Chem. Ber.*, 1983, 116, 3, 1183.

Подсказка. C—H связи в ацетильной группе обладают, хоть и в небольшой степени, кислыми свойствами. Поэтому, наличие у карбонильного атома хорошей уходящей группы X обуславливает возможность легкого отщепления молекулы HX с образованием очень реакционноспособного кетена.

9.30. см. статью H. Y. Choi, D. Y. Chi // *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 9202.

Подсказка. Используйте реакцию восстановительного дебромирования в бромаренах.

9.31. см. статью H. Y. Choi, D. Y. Chi // *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 9202.

Подсказка. Атом брома, вероятнее всего, отщепляется в виде бромоний-иона; для его перехвата можно использовать производные аренов с электронодонорными заместителями (например, фенолы).

9.32. см. статью H. Hart // *Acc. Chem. Res.*, 1971, 4, 337.

9.33. см. статью R. B. Moodie, K. Schofield // *Acc. Chem. Res.*, 1976, 9, 287.

Подсказка. Нитрование, как и многие другие реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду, может проходить по *ortho*-положению.

Глава 10 АЛКИЛБЕНЗОЛЫ И АЛКЕНИЛБЕНЗОЛЫ

10.1. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Бензильная защита — получение бензильного производного по какой-либо функциональной группе (например, карбоксильной или гидроксильной) с целью устранения ее реакционной способности; как правило, бензильная защита легко удаляется на последующих стадиях, например, гидрогенолизом.

Бензильное положение (бензильный атом углерода) — атом углерода алкильной группы, который связывает ее с фрагментом бензола (или другого ароматического соединения).

Восстановление по Бёрчу — реакция бензола (и его замещенных) с щелочными металлами в смеси жидкого аммиака и спирта; подчиняется орбитальному контролю.

Гидрогенолиз — разрыв ковалентной связи под действием водорода над катализатором (Pd, LiAlH_4 и др.).

мета-Изомер — дизамещенный бензол, в молекуле которого два заместителя находятся в положениях 1, 3.

орто-Изомер — дизамещенный бензол, в молекуле которого два заместителя находятся у соседних атомов углерода.

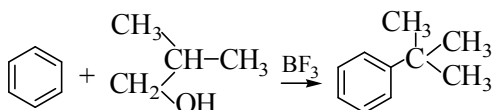
пара-Изомер — дизамещенный бензол, в молекуле которого два заместителя находятся в положениях 1, 4.

Реакции боковой цепи алкилбензолов — реакции алкилбензолов, которые трансформируют алкильный заместитель (боковую цепь): к этим реакциям относятся, в частности, радикальные реакции галогенирования, нитрования и окисления, протекающие преимущественно по бензильному атому углерода.

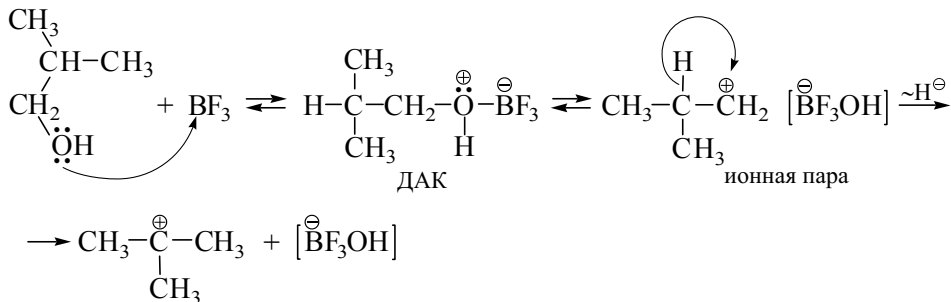
10.2. РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 10.1. Продуктом реакции бензола с изобутиловым спиртом в присутствии BF_3 является *трет*-бутилбензол. Предложите механизм такого превращения.

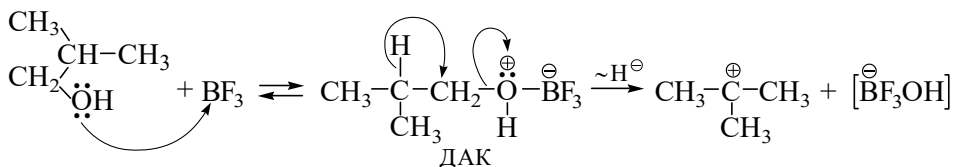
Ответ:



Образование электрофильного агента с перегруппировкой первичного карбокатиона в более устойчивый третичный:



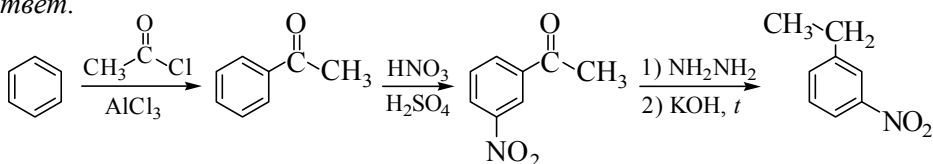
Такая перегруппировка может иметь место и на стадии образования донорно-акцепторного комплекса, т.е. без образования первичного карбокатиона как кинетически независимой частицы.



Последующее образование σ -комплекса и конечного продукта замещения идут по стандартной схеме реакции $S_E\text{Ar}$.

Задача 10.2. Предложите оптимальную схему получения *m*-нитроэтилбензола из бензола.

Ответ.



Задача 10.3. Толуол в 605 раз активнее бензола в реакции с бромом в водной уксусной кислоте. При этом образуется 32,9% *орто*-бромтолуола, 0,3% *мета*-изомера и 66,8% *пара*-изомера. Рассчитайте факторы парциальных скоростей для данной реакции.

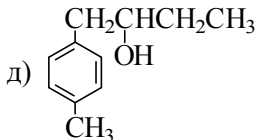
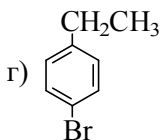
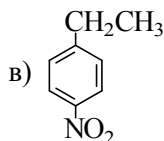
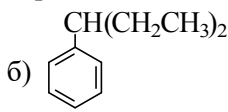
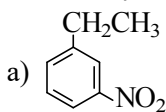
Ответ. Фактор парциальной скорости (ФПС) определяет реакционную способность данного положения в замещенном бензоле $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ относительно любого положения в бензоле и рассчитывается по формуле:

$$f_i = \text{доля } i\text{-изомера} \cdot \frac{\text{число положений в бензоле}}{\text{число } i\text{-положений в } \text{C}_6\text{H}_5\text{X}} \cdot k_{\text{отн}}^{\text{C}_6\text{H}_5\text{X}},$$

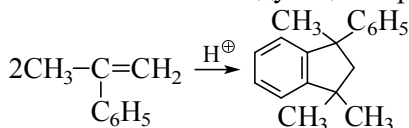
где доля изомера равна его выходу (в %), деленному на 100.

Задача 10.11. Факторы парциальных скоростей хлорирования толуола равны $f_{орто} = 620$; $f_{мета} = 5,0$; $f_{пара} = 8,20$. Рассчитайте распределение изомеров, образующихся при хлорировании толуола. Какова относительная скорость хлорирования толуола?

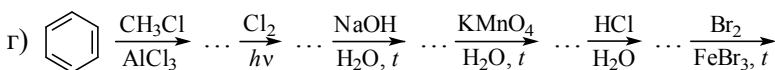
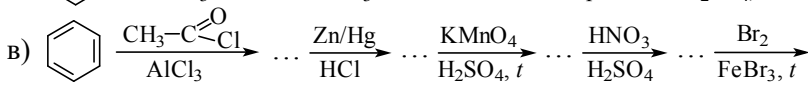
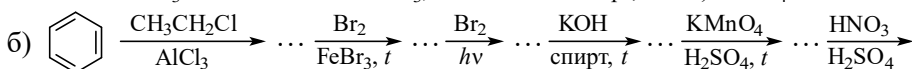
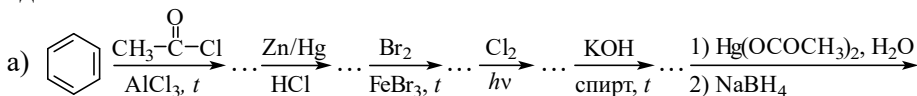
Задача 10.12. Покажите, каким образом следующие соединения могут быть получены с хорошими выходами из бензола или толуола:



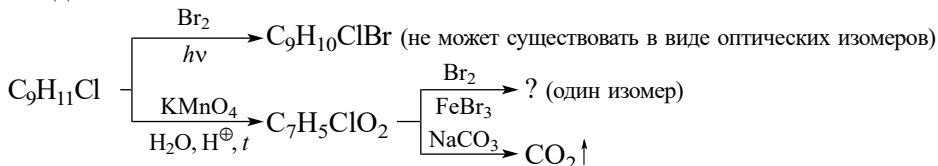
Задача 10.13. Предложите механизм следующего превращения:



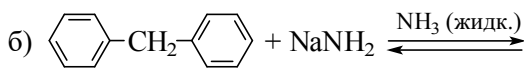
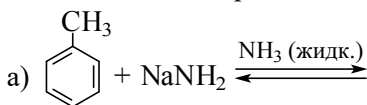
Задача 10.14. Заполните схемы превращений, установив строение всех соединений.



Задача 10.15. Заполните схему превращений, установив строение всех соединений.

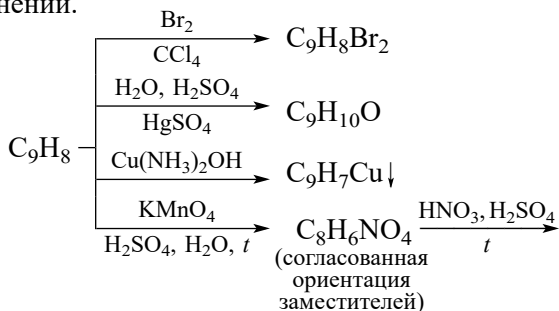


Задача 10.16. Завершите следующие обратимые реакции:



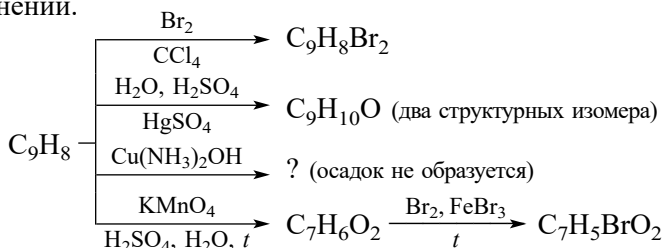
В какую сторону смещены равновесия а) и б)? Предложите объяснения.

Задача 10.17. Заполните схему превращений, установив строение всех соединений.

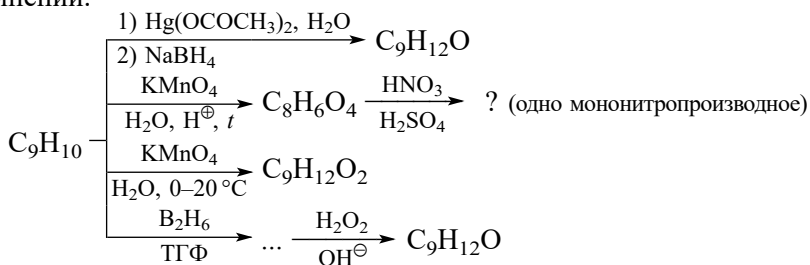


Задача 10.18. При нитровании одного из изомеров ксилола получают единственный продукт. Какое строение имеет исходный изомер ксилола?

Задача 10.19. Заполните схему превращений, установив строение всех соединений.

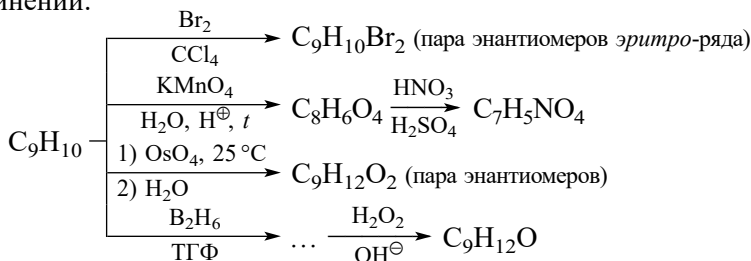


Задача 10.20. Заполните схему превращений, установив строение всех соединений.



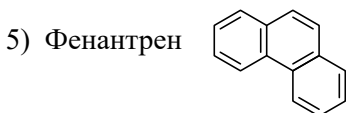
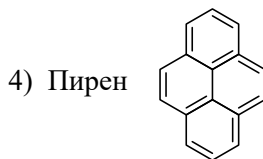
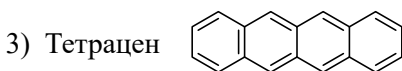
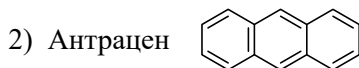
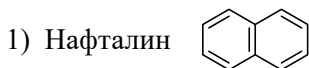
Примечание. $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ обладает согласованной ориентацией заместителей.

Задача 10.21. Заполните схему превращений, установив строение всех соединений.



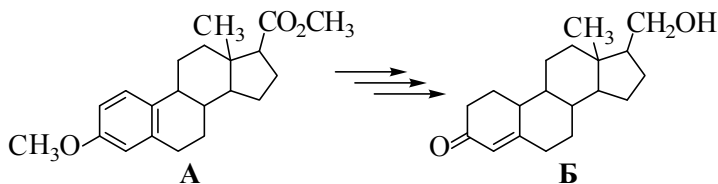
10.4. ЗАДАЧИ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

Задача 10.22. Предположите структуры продуктов восстановления по Бёрчу для следующих конденсированных ароматических производных:

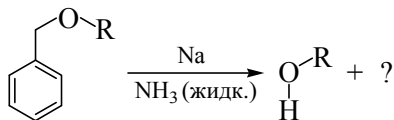


Задача 10.23. Известно, что без аммиака реакция восстановления бензолов в 1,4-циклогексадиены натрием либо совсем не протекает, либо протекает с низкими выходами. Иногда аммиак можно заменить простейшими алифатическими аминами или этилендиамином, однако эффективность таких модифицированных процедур ниже, чем оригинальной реакции Бёрча. Объясните, в чем состоит уникальная роль аммиака в реакции Бёрча?

Задача 10.24. Предложите схему трансформации стероидоподобной молекулы А в Б, используя реакцию Бёрча:



Задача 10.25. Одним из способов снятия бензильной защитной группы является восстановление по Бёрчу:



Напишите механизм этой реакции и структуру второго продукта.

10.5. ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

10.22. см. статью P. W. Rabideau // *Tetrahedron*, 1989, 45, 1599.

Подсказка. Считайте, что используется только один эквивалент восстанавливающей системы, т. е. каждая из указанных молекул может условно присоединить только одну молекулу H_2 .

10.23. см. статьи (1) P. W. Rabideau // *Tetrahedron*, 1989, 45, 1599. (2) H. E. Zimmerman, *Tetrahedron*, 1961, 16, 169.

Подсказка. Вспомните из курса неорганической химии, что происходит при растворении щелочных металлов в жидком аммиаке.

10.24. см. статью A. Sandoval, G. H. Thomas, C. Djerassi, G. Rosenkranz, F. Sondheimer // *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, 148.

10.25. см. P. Kociensky, *Protecting Groups*, 3rd Edition, ThiemeVerlag, Stuttgart, 2006, p. 10.

Глава 11 ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

11.1. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

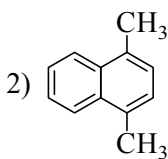
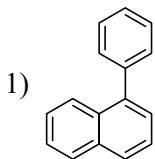
Изолированные бензольные кольца — чередование бензольных фрагментов в полициклическом ароматическом углеводороде через простую одинарную связь.

Конденсированные бензольные кольца — бензольные кольца, имеющие два общих атома углерода.

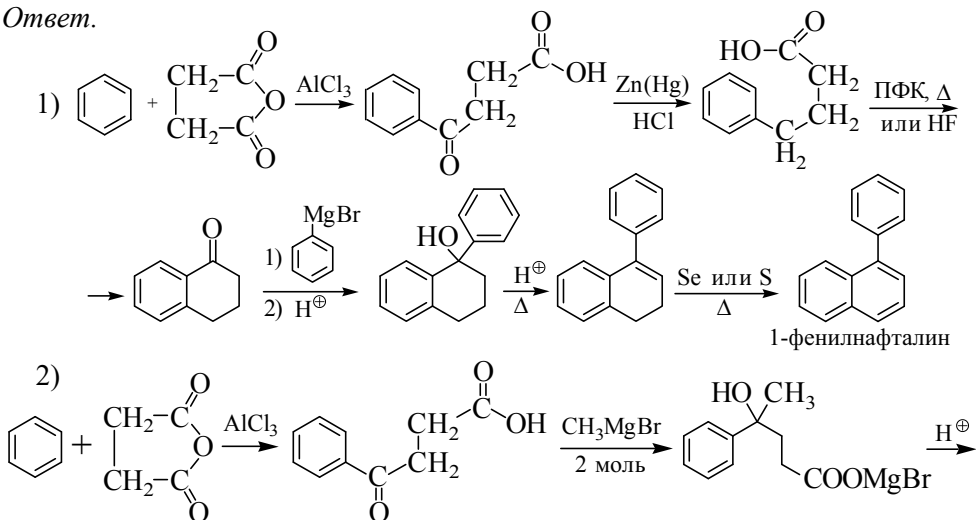
Полициклический ароматический углеводород — соединение, содержащее два (или больше) изолированных или конденсированных бензольных кольца.

11.2. РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

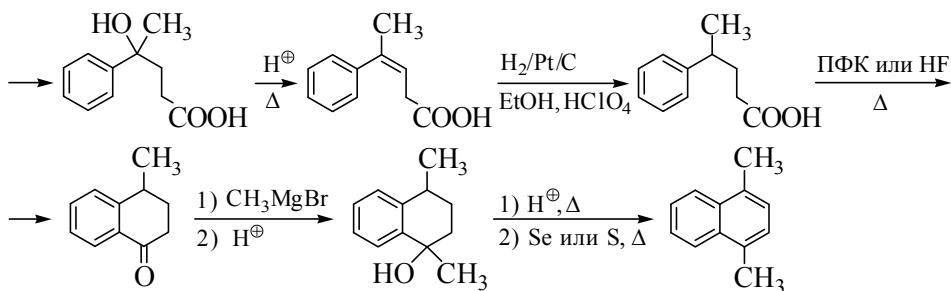
Задача 11.1. Назовите изображенные ниже соединения, предложите способы их получения из доступных производных бензола.



Ответ.

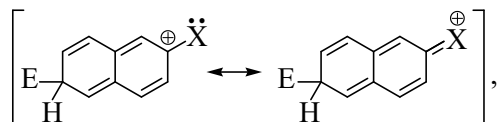


(один моль CH_3MgBr идет на образование функциональной группы $-\text{COOMgBr}$, которая становится инертной ко второму молю CH_3MgBr)



Задача 11.2. Реакции замещения 2-метилнафталина с объемными электрофильными агентами преимущественно идут в положение 6. Объясните, почему это положение имеет преимущество перед положением 7.

Ответ. Электрофил атакует нафталин, в молекуле которого имеется электронодонорный заместитель, по незамещенному бензольному кольцу, если применяемый электрофильный реагент является громоздким. Предпочтительность положения 6 для электрофильной атаки таких производных нафталина, возможно, объясняется преобладающим вкладом следующих резонансных структур в стабилизацию промежуточного σ -комплекса:



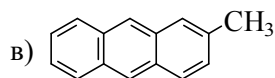
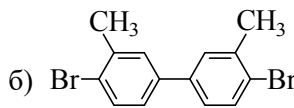
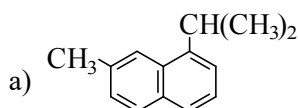
где X — электронодонорный заместитель.

При атаке электрофила в положение 7 аналогичное содействие заместителя X исключено.

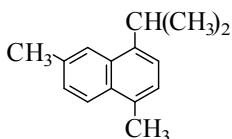
11.3. ЗАДАЧИ

Задача 11.3. Бифенил $C_6H_5-C_6H_5$ можно рассматривать как молекулу бензола, содержащую фенильную группу в качестве заместителя. Написанием резонансных структур соответствующего σ -комплекса поясните тип ориентирующего влияния фенила в реакциях S_EAg : *орто*-, *пара*- или *мета*-.

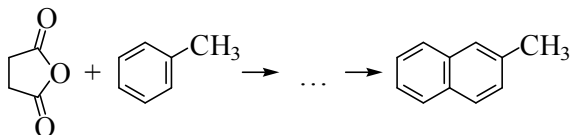
Задача 11.4. Назовите следующие соединения. Предложите способы их получения из доступных производных бензола.



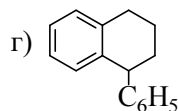
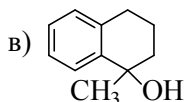
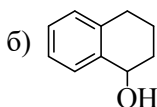
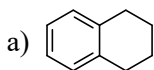
Задача 11.5. Предложите подходящую схему получения следующего производного нафталина:



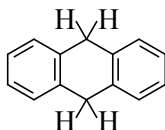
Задача 11.6. 2-Метилнафталин может быть получен из толуола и янтарного ангидрида. Предложите схему превращений.



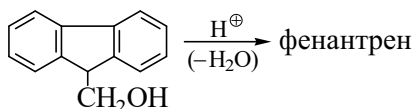
Задача 11.7. Покажите, как из бензола можно получить следующие соединения:



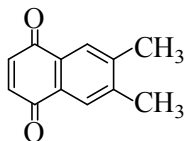
Задача 11.8. Выбрав в качестве исходных соединений бензол и соответствующий ацилхлорид (или ангидрид), предложите схему получения 9,10-дигидроантрацена:



Задача 11.9. Предложите механизм следующего превращения:

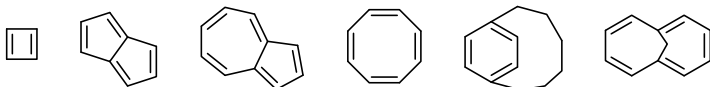


Задача 11.10. Назовите соединение, приведенное ниже; предложите способ его получения из доступных производных бензола.

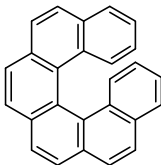


11.4. ЗАДАЧИ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

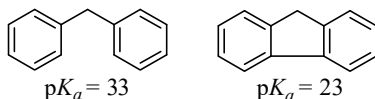
Задача 11.11. Предскажите, будут ли следующие структуры обладать ароматическим характером:



Задача 11.12. Известно, что бензольный цикл является плоским. Тем не менее, молекула гелицена, в которой шесть бензольных колец аннелированы ангулярно, обладает хиральностью и в то же время ведет себя как ароматическое соединение. Объясните возникновение хиральности у гелицена.



Задача 11.13. Объясните большое различие в кислотности двух соединений:



11.5. ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

11.11. Пояснение. Молекула может считаться ароматической, если в ней присутствует плоская замкнутая π -система с числом электронов $(4n + 2)$, где $n = 0, 1, 2$ и т. д.

11.12. J. March, Advanced organic chemistry, 6th Edition, Wiley, 2007, p. 149–150.

Подсказка. Рассмотрите пространственную структуру гелицена, в которой возможны пространственные взаимодействия близкорасположенных C–H-связей крайних бензольных колец.

11.13. J. March, Advanced organic chemistry, 6th Edition, Wiley, 2007, p. 380.

Глава 12 ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

12.1. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Азотное правило — если в молекуле содержится нечетное число атомов азота, то массовое число молекулярного иона является *нечетным*. Если в молекуле содержится четное число атомов азота, то массовое число молекулярного иона оказывается *четным*.

Батохромный сдвиг — сдвиг максимума поглощения в длинноволновую часть электронного спектра.

«Бензольная» полоса — наиболее характерная полоса поглощения бензола и его замещенных в ультрафиолетовой части спектра; эта полоса находится в области длин 230–260 нм, имеет резко выраженную колебательную структуру и невысокую интенсивность.

Валентные колебания — колебания атомов, которые совершаются вдоль оси, их соединяющей; валентные колебания регистрируются методом инфракрасной спектроскопии.

Гипсохромный сдвиг — сдвиг максимума поглощения в коротковолновую часть спектра.

Деформационные колебания — колебания, обусловленные изменением валентных углов; деформационные колебания регистрируются методом инфракрасной спектроскопии.

Закон Ламберта–Бугера–Бера — количественное описание способности вещества к поглощению электромагнитного излучения

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon c l,$$

где I_0 — интенсивность падающего монохроматического излучения; I — интенсивность прошедшего монохроматического излучения; D — оптическая плотность; ε — молярный коэффициент поглощения; c — концентрация вещества, моль/л; l — толщина поглощающего слоя, см.

Инфракрасная спектроскопия — метод, основанный на исследовании взаимодействия вещества с электромагнитным излучением в области длин волн 10^{-4} – 10^{-2} см.

Масс-спектрометрия — метод, основанный на фрагментации молекулы в глубоком вакууме под действием электронного удара и регистрации масс полученных осколков.

Молекулярный ион — катион-радикал, образовавшийся после потери молекулой электрона в результате электронного удара.

Предшественник — исходное соединение в ретросинтетической стадии.

Ретросинтетический анализ — метод разработки стратегии направленного синтеза сложных органических соединений. В основе метода лежит последовательный анализ стадий (начиная с последней), предшествующих синтезу целевого соединения.

Ретросинтетическая стадия — стадия в методе ретросинтетического анализа.

Синтетический эквивалент — частица, выполняющая роль предшественника (исходного соединения) в ретросинтетической стадии.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса — метод, основанный на исследовании взаимодействия вещества с электромагнитным излучением, имеющим энергию 10^{-6} эВ.

Электронная спектроскопия поглощения — метод, основанный на исследовании взаимодействия вещества с электромагнитным излучением в области длин волн 10^{-6} – 10^{-4} см.

Электронный переход — переход электрона с занятой молекулярной орбитали на вакантную молекулярную орбиталь, обусловленный поглощением соответствующего кванта электромагнитного излучения. В процессе электронного перехода молекула из основного состояния переходит в одно из возбужденных состояний. Электронная спектроскопия поглощения регистрирует следующие электронные переходы: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$.

Хромофор — функциональная группа, ответственная за поглощение веществом электромагнитного излучения в ультрафиолетовой или видимой части спектра.

Характеристические частоты — частоты поглощения, обусловленные определенными связями и группами, которые мало изменяют свое положение в спектрах различных соединений.

Химический сдвиг — смещение резонансных сигналов протонов в спектре ЯМР вследствие различий в их электронном окружении; химический сдвиг не зависит от рабочей частоты спектрометра.

12.2. РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 12.1. Проведите ретросинтетический анализ. Предложите схему синтеза бут-1-инилциклогексана.

Ответ.

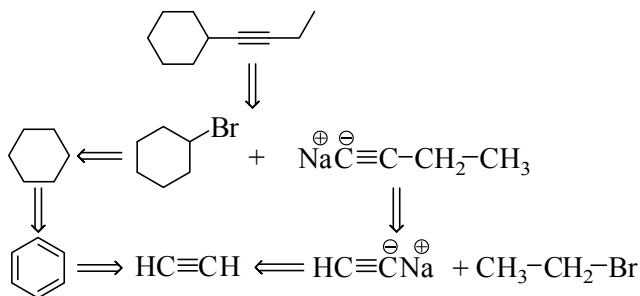
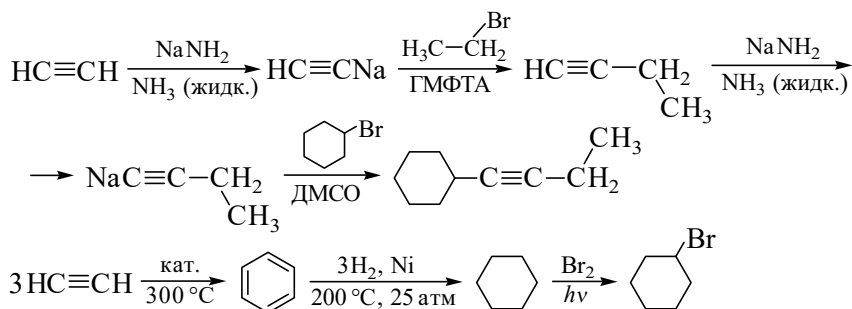


Схема получения:



Задача 12.2. Структура секс-аттрактанта (*muscalure*) обычной мухи отвечает формуле



Проведите ретросинтетический анализ и предложите схемы получения этого соединения.

Ответ.

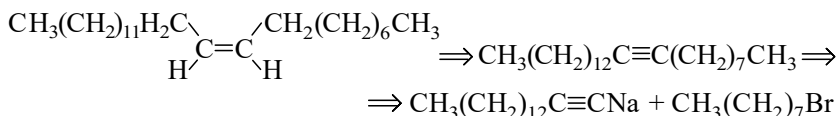
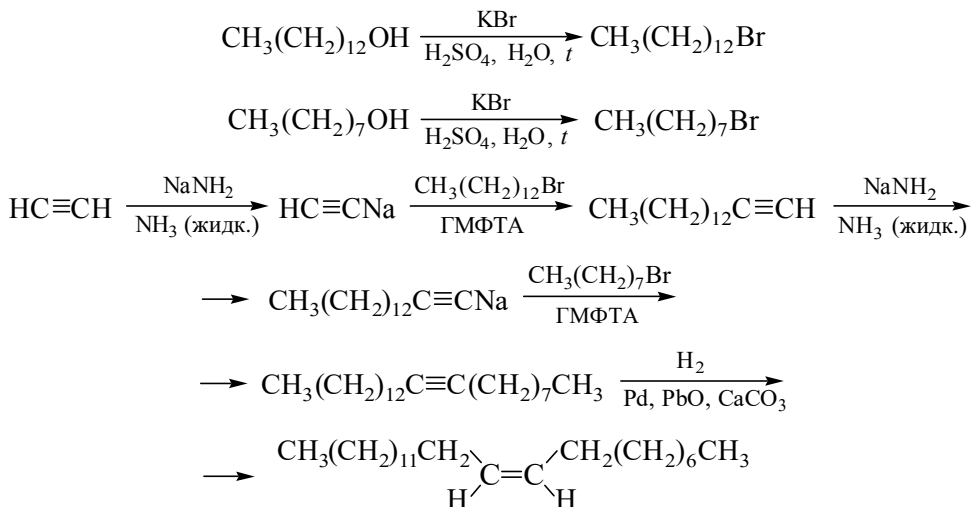


Схема получения:

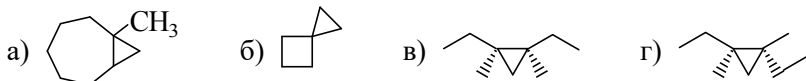


12.3. ЗАДАЧИ

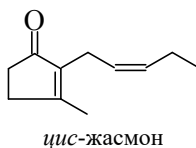
Задача 12.3. Назовите комбинацию алкилгалогенида и диалкилкупрата лития, которая пригодна для синтеза следующих соединений:

- а) 2-метилбутан; б) 1,3,3-триметилциклопентан; в) ундекан.

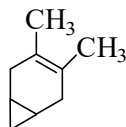
Задача 12.4. Назовите синтетических предшественников для получения следующих производных циклопропана:



Задача 12.5. Последняя стадия синтеза *цис*-жасмона представляет собой стереоспецифическое гидрирование тройной связи. Покажите структуру предшественника; укажите реагенты, необходимые для проведения последней стадии.



Задача 12.6. Предположите, какой может быть последняя стадия в синтезе следующего соединения:



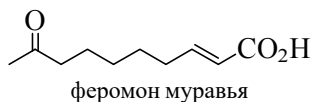
Напишите формулы предшественников и условия проведения последней стадии.

Задача 12.7. Проведите ретросинтетический анализ проп-1-инилциклопентана. Предложите схему синтеза этого соединения из ацетилена.

Задача 12.8. Проведите ретросинтетический анализ 2-метилгексана. Напишите схему его получения из доступных исходных реагентов.

12.4. ЗАДАЧИ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

Задача 12.9. Проведите ретросинтетический анализ феромона муравья. Предложите доступные предшественники, из которых он может быть синтезирован.



Задача 12.10. Проведите ретросинтетический анализ (*Z*)-жасмона, выделенного из природных источников. Предложите доступные предшественники, из которых он может быть синтезирован.

12.5. ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

12.9. см. статью L. Lombardo, R. J. Taylor // *Synthesis*, 1978, 131.

Подсказка. Используйте реакцию Хорнера–Эммонса для построения двойной C=C-связи с (*E*)-конфигурацией заместителей.

12.10. см. статью R. Zimmer, M. Collas, M. Roth, H.-U. Reissig // *Liebigs Ann. Chem.*, 1992, 709.

Подсказка. Используйте реакцию альдольно-кетоновой конденсации для замыкания пятичленного цикла.

13.1. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Амбидентный нуклеофил — нуклеофильный реагент, имеющий не менее двух атомов, которые могут быть донорами пары электронов при образовании ковалентной связи с молекулой субстрата.

Антиперипланарная конформация — конформация, реализуемая, например, в реакциях элиминирования $E2$; в этой конформации разрывающиеся связи $C_\alpha-X$ и $C_\beta-H$ лежат в одной плоскости и имеют антипараллельную ориентацию.

Анхимерное содействие — участие соседней группы в отщеплении уходящей группы, ускоряющее процесс ионизации и способствующее сохранению конфигурации реакционного центра в конечном продукте реакции.

Апротонный растворитель — растворитель, молекулы которого не содержат атом водорода, способный к образованию водородной связи или к взаимодействию с основанием; примерами апротонных растворителей являются бензол, гексан, диметилсульфоксид.

Бимолекулярное нуклеофильное замещение S_N2 — реакция нуклеофильного замещения у алифатического атома углерода, в скоростьлимитирующей стадии которой участвуют две частицы; протекает как согласованный одностадийный процесс.

Бимолекулярное элиминирование $E2$ — реакция элиминирования, в скоростьлимитирующей стадии которой участвуют две частицы (субстрата и основания); протекает как согласованный одностадийный процесс.

Диполярный апротонный растворитель — апротонный растворитель, молекулы которого обладают высоким дипольным моментом; примерами диполярных апротонных растворителей являются ацетонитрил, диметилсульфоксид, диметилформамид.

Мономолекулярное нуклеофильное замещение S_N1 — реакция нуклеофильного замещения у алифатического атома углерода, в скоростьлимитирующей стадии которой субстрат ионизируется с отщеплением уходящей группы и образованием карбокатиона; является двухстадийным процессом.

Мономолекулярное элиминирование $E1$ — реакция элиминирования, в скоростьлимитирующей стадии которой участвует только одна молекула субстрата.

Обращение конфигурации (вальденовское обращение, инверсия) — обращение конфигурации хирального центра, наблюдаемое, в частности,

в ходе реакций S_N2 . Если в субстрате имеется только один хиральный центр, то в ходе реакции S_N2 соединение приобретает противоположную конфигурацию. Если в молекуле имеется несколько хиральных центров и только один затрагивается в ходе реакции, то продуктом является диастереомер исходного соединения.

Правило Гофмана — правило, определяющее региоселективность реакции элиминирования, в ходе которой уходящей группой является нейтральная молекула, а протон отщепляется от наиболее гидрогенизированного атома углерода; при этом образуется наименее замещенный при двойной связи алкен.

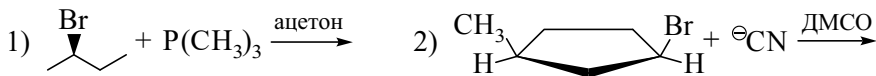
Протонный растворитель — растворитель, молекулы которого содержат атом водорода, способный к образованию водородной связи или к взаимодействию с основанием; примерами протонных растворителей являются вода, спирты, карбоновые кислоты.

Рацемизация — потеря оптической активности субстрата вследствие протекания реакции нуклеофильного замещения по механизму S_N1 , т.е. с образованием свободного карбокатиона; атака карбокатиона с обеих сторон равновероятна и приводит к образованию эквимольной смеси энантиомеров.

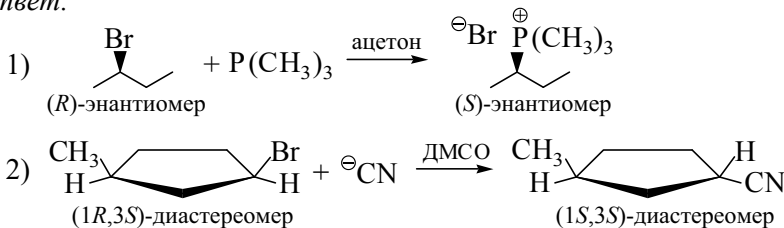
Сохранение конфигурации — особенность некоторых реакций не изменять конфигурацию реакционного центра исходного соединения, сохраняя ее в продукте. Это возможно, если хиральный атом непосредственно не участвует в ходе реакции либо в том случае, когда реализуются две последовательные S_N2 -стадии с участием хирального атома.

13.2. РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 13.1. Завершите следующие реакции. Укажите стереохимию исходных соединений и продуктов:



Ответ.



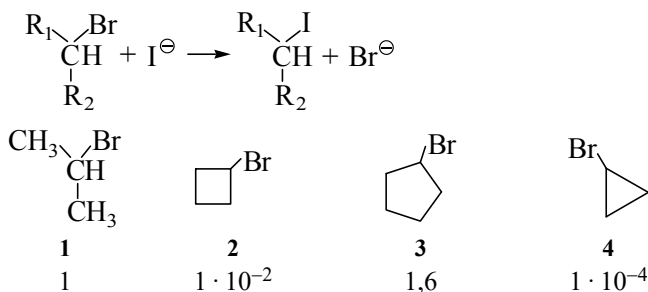
Задача 13.2. При замене этанола на диметилсульфоксид в качестве растворителя скорость реакции 1,3-дихлорпропана с цианид-ионом изменяется в 1000 раз. В каком растворителе скорость реакции выше и почему?

Ответ. В диметилсульфоксиде скорость реакции выше.

В реакциях S_N2 полярные протонные растворители (этанол) за счет водородных связей сольватируют нуклеофил и понижают тем самым его энергию и реакционную способность. Молекулы полярных апротонных растворителей (ДМСО) специфически сольватируют катионы и повышают тем самым активность анионов.

Задача 13.3. Скорость реакции изопропилбромидом с иодид-ионом условно принята за 1. Относительные скорости реакций циклоалкилбромидов имеют следующие значения: $1 \cdot 10^{-4}$; 1,6; $1 \cdot 10^{-2}$. Отнесите эти значения к циклобутил-, циклопентил- и циклопропилбромидам.

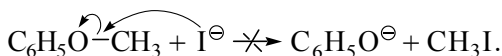
Ответ.



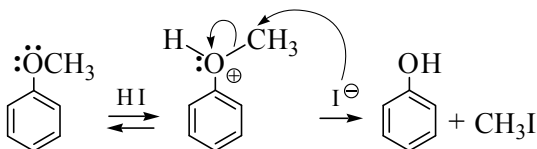
Атака S_N2 (с тыла) наиболее затруднена в виду жесткости структур **4** и **2**, что исключает достижение переходного состояния с плоским расположением связей по отношению к «головному» атому углерода.

Задача 13.4. Анизол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ не реагирует с иодид-ионом, однако быстро реагирует с иодистоводородной кислотой HI . Почему? Какие продукты при этом образуются?

Ответ. Анизол не реагирует с иодид-ионом, поскольку феноксид-ион — плохая уходящая группа:

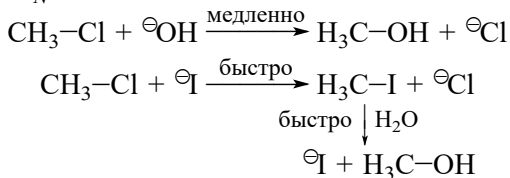


Протонированная молекула анизолу легко реагирует с иодид-ионом по механизму S_N2 , поскольку нейтральная молекула фенола — хорошая уходящая группа:



Задача 13.5. Многие реакции S_N2 хлоралканов катализируются добавлением иодид-ионов. Почему гидролиз хлорметана быстрее протекает в присутствии NaI ?

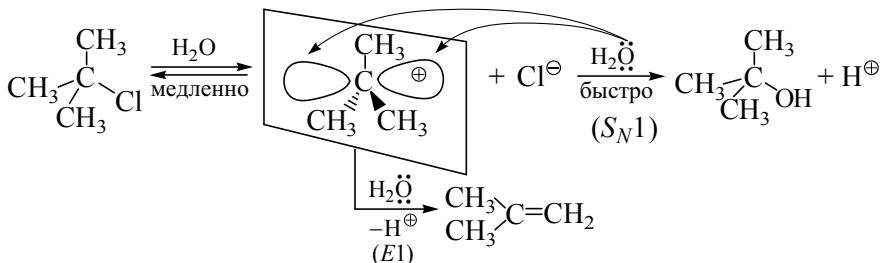
Ответ. Высокая поляризуемость делает иодид-ион как хорошей вступающей, так и хорошей уходящей группой. Иодид-ион используется как катализатор реакций S_N2 .



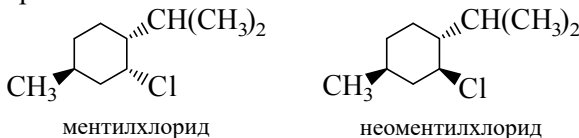
Это явление называется нуклеофильным катализом в реакциях S_N2 .

Задача 13.6. Следует ли *трет*-бутилхлорид промывать водой от водорастворимых примесей? Какие превращения могут иметь место? Напишите механизмы соответствующих реакций.

Ответ. Промывать *трет*-бутилхлорид водой не следует, поскольку вода является хорошо ионизирующим растворителем, в котором предпочтительно протекают реакции S_N1 и $E1$.

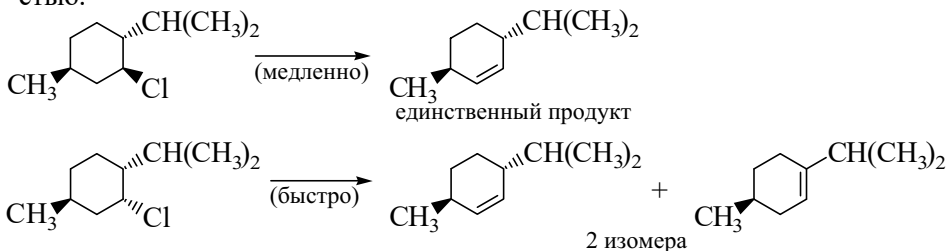


Задача 13.7. Какой из двух хлоридов подвергается элиминированию с большей скоростью?



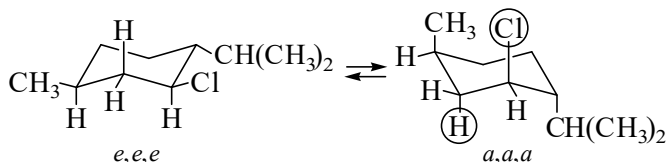
Предскажите состав продуктов элиминирования для обоих хлоридов.

Ответ. Неоментилхлорид подвергается элиминированию с большей скоростью.

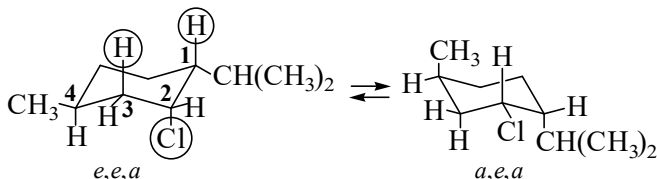


Пояснение. Оба хлорида подвергаются элиминированию по механизму $E2$. Согласно этому механизму, разрывающиеся связи C--Cl и C--H должны

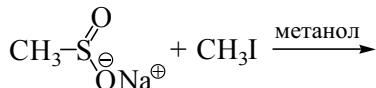
находиться в антиперипланарной ориентации. В случае ментилхлорида такая ориентация может достигаться только для одной С–Н-связи, причем в малоустойчивой (*a,a,a*)-конформации.



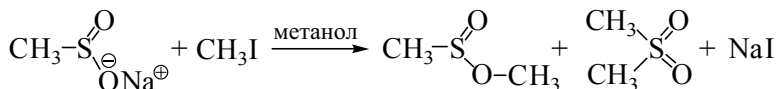
В случае неоментилхлорида указанную ориентацию имеют две С–Н-связи, в термодинамически наиболее стабильной (*e,e,a*)-коформации.



Задача 13.8. Натриевая соль метилсульфиновой кислоты реагирует с метилиодидом в метаноле с образованием двух изомеров. Напишите их структурные формулы.



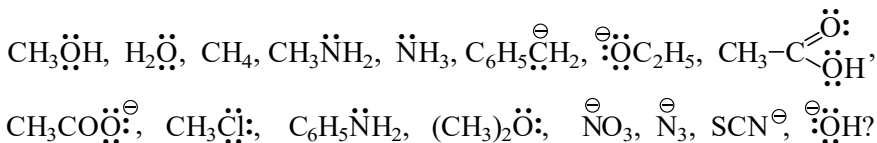
Ответ.



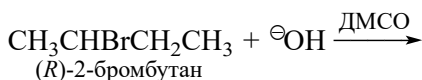
13.3. ЗАДАЧИ

Задача 13.9. Классифицируйте следующие растворители на протонные и апротонные: муравьиная кислота, ацетон, ацетонитрил, диметилформамид $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, диоксид серы, аммиак, триметиламин, этиленгликоль $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Задача 13.10. Какие из следующих молекул и частиц являются нуклеофилами:

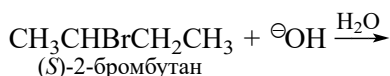


Задача 13.11. Завершите следующую реакцию, предсказав стереохимический результат:



Дайте трехмерное изображение продукта реакции.

Задача 13.12. Завершите следующую реакцию, предсказав стереохимический результат:



Дайте трехмерное изображение продукта реакции.

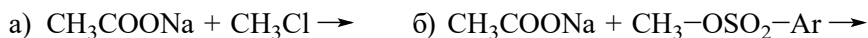
Задача 13.13. Ниже перечислены значения $k_{\text{отн}}$ для реакций S_N2 -ряда субстратов с водным раствором NaOH:

1; 0,02; 30; 0,3; 0.

Отнесите указанные значения $k_{\text{отн}}$ к следующим субстратам:



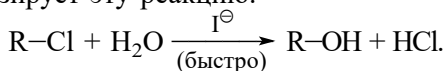
Задача 13.14. Завершите каждую из показанных ниже реакций. Какой из них Вы отдадите предпочтение для наработки конечного продукта?



Задача 13.15. Первичные алкилхлориды гидролизуются водой очень медленно.



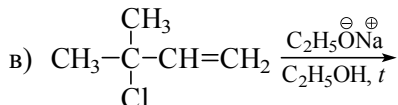
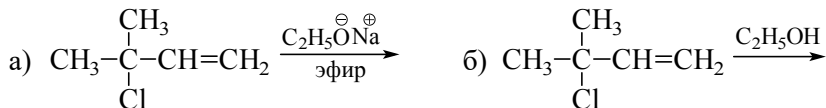
Иодид-ион катализирует эту реакцию.



Напишите реакции, поясняющие каталитический эффект иодид-иона.

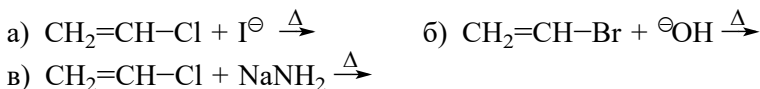
Задача 13.16. Циклопентилбромид активнее циклогексилбромида в реакциях S_N2 примерно в 160 раз. Объясните этот факт, считая молекулу циклопентилбромида приблизительно плоской.

Задача 13.17. Завершите следующие реакции. Напишите механизмы соответствующих превращений 3-метил-3-хлорбутена:

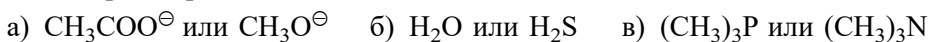


Задача 13.18. Субстраты $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{Cl}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}-\text{Cl}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{Cl}$ значительно различаются по активности в реакциях S_N1 : 1, 10^7 , 10^2 соответственно. Отнесите эти значения $k_{\text{отн}}$ к указанным соединениям.

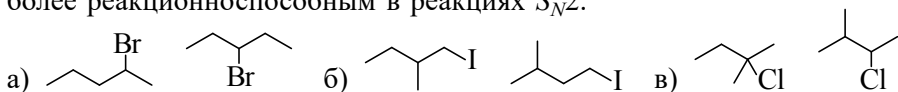
Задача 13.19. Какие из перечисленных реакций будут протекать? Завершите их.



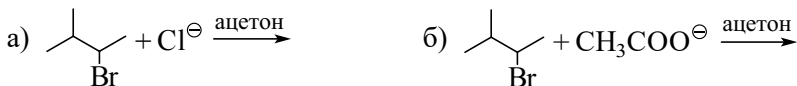
Задача 13.20. Выберите из каждой пары нуклеофил, более активный в протонном растворителе.



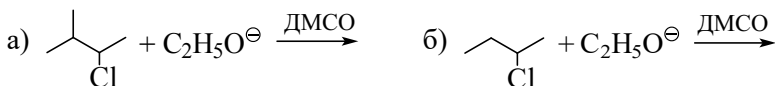
Задача 13.21. Определите, какой из субстратов в каждой из пар является более реакционноспособным в реакциях S_N2 .



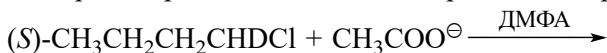
Задача 13.22. Завершите реакции. В какой из них образуется больше продуктов элиминирования?



Задача 13.23. Завершите реакции. В какой из них образуется больше продуктов элиминирования?



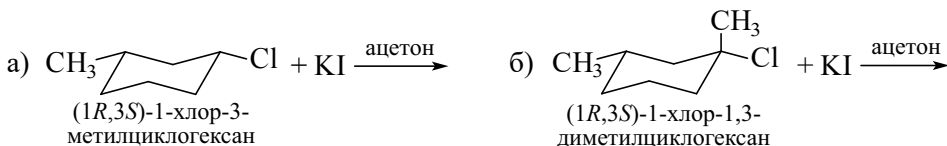
Задача 13.24. Завершите реакцию. Укажите стереохимию продуктов.



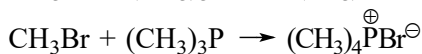
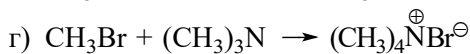
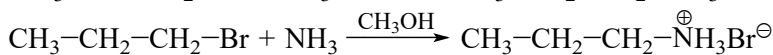
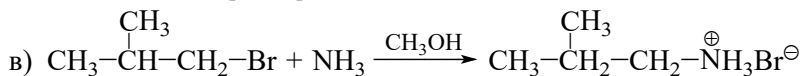
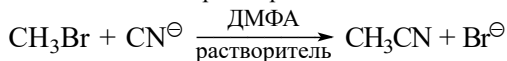
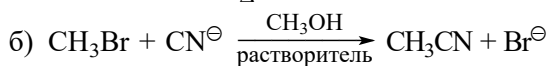
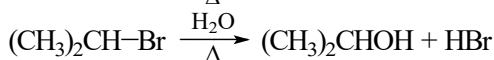
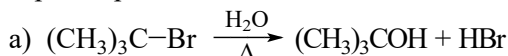
Задача 13.25. Предскажите положение равновесия в реакции *цис*-1-иод-4-метилциклогексана с иодид-ионом в ацетоне.

Задача 13.26. Предскажите положение равновесия в реакции *цис*-1-иод-4-трет-бутилциклогексана с иодид-ионом в ацетоне.

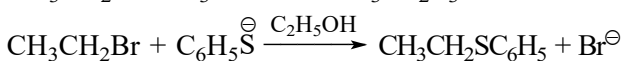
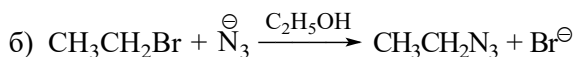
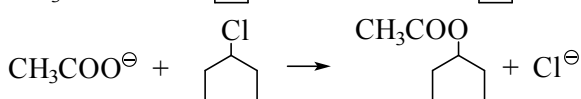
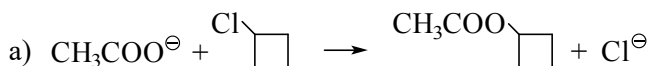
Задача 13.27. Предскажите, какой продукт преимущественно образуется в каждой из следующих реакций. Укажите стереохимию продуктов.



Задача 13.28. Предскажите, какая из реакций в каждой паре протекает быстрее. Предложите объяснение.

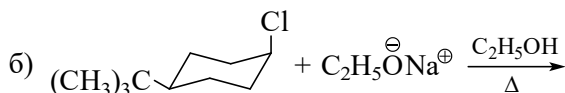
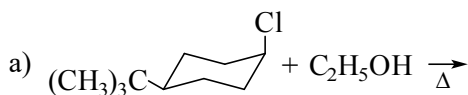


Задача 13.29. Предскажите, какая из реакций в каждой паре протекает быстрее. Предложите объяснение.



$$\text{p}K_a(\text{HN}_3) \approx \text{p}K_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{SH})$$

Задача 13.30. Завершите реакции. Предложите объяснение их результатов.



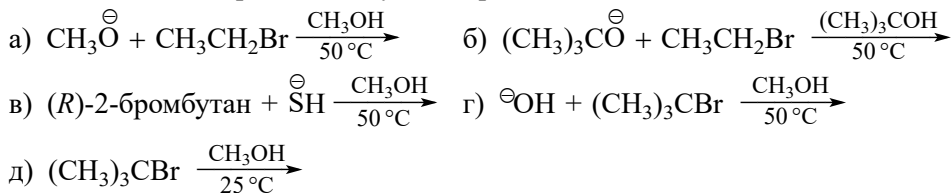
Задача 13.31. Предскажите, какой из бромидов более активен в реакциях S_N2 :

а) (1*e*,3*e*,5*e*)-1-бром-3,5-диметилциклогексан;

б) (1*e*,3*e*,5*a*)-1-бром-3,5-диметилциклогексан.

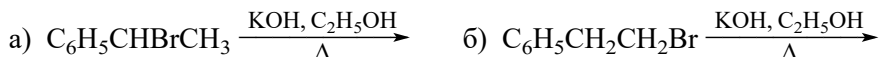
Ответ аргументируйте.

Задача 13.32. Завершите следующие реакции:



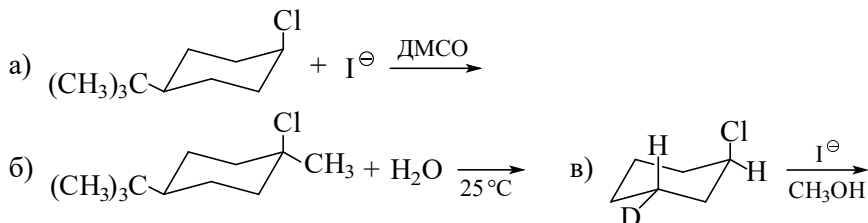
Укажите, какие из продуктов образуются преимущественно. Предложите объяснение.

Задача 13.33. Завершите реакции.



Какой продукт образуется преимущественно в каждой из реакций? Предложите объяснение.

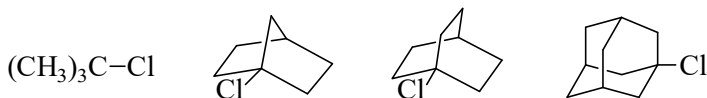
Задача 13.34. Завершите реакции. Укажите стереохимию продукта, преимущественно образующегося в каждой реакции.



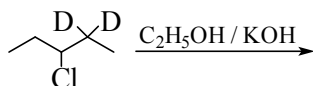
Задача 13.35. Предложите схемы синтеза следующих соединений из подходящего галогенида:

- а) бутил-*трет*-бутиловый эфир; б) фенилнеопентилловый эфир;
 в) аллилизопропиловый эфир; г) бензилфениловый эфир;
 д) ди-*трет*-бутиловый эфир; е) метилбутиловый эфир.

Задача 13.36. Отнесите значения относительных скоростей гидролиза 1, 10^{-3} , 10^{-13} , 10^{-7} — к следующим субстратам:

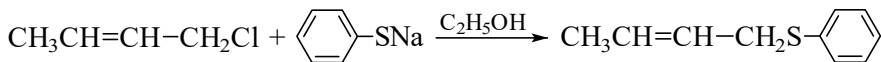


Задача 13.37. Определите, какой продукт преимущественно образуется в следующей реакции:

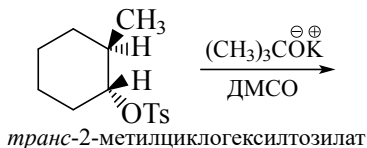


(реакция *E2* имеет первичный кинетический изотопный эффект).

Задача 13.38. Изображенная ниже реакция протекает с образованием единственного продукта. Предложите механизм этой реакции. Дайте объяснения.

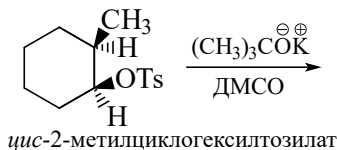


Задача 13.39. Завершите следующую реакцию:



Напишите структурную формулу единственного продукта. Назовите его по систематической номенклатуре.

Задача 13.40. Завершите следующую реакцию:



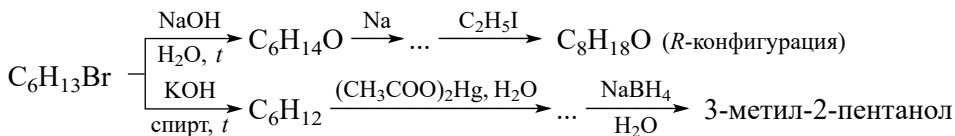
Напишите структурные формулы двух продуктов, которые образуются в соотношении 7:3.

Задача 13.41. Установите строение соединения $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3\text{O}$ по его спектру ПМР. Известно, что в спектре имеется единственный сигнал — синглет δ 3,38 м. д.

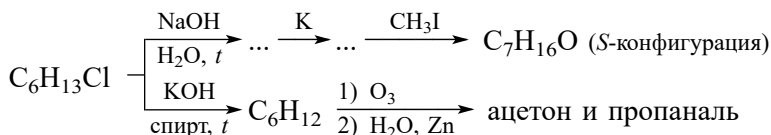
Задача 13.42. Установите строение соединения $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}$ по его спектру ПМР. В спектре имеются синглет δ 1,97 м. д. (6H) и синглет δ 3,89 м. д. (2H).

Задача 13.43. Установите строение соединения $\text{C}_8\text{H}_9\text{Br}$ на основе следующих сигналов в спектре ПМР: дублет δ 2,01 м. д. (3H), квадруплет δ 5,14 м. д. (1H), широкий синглет δ 7,35 м. д. (5H).

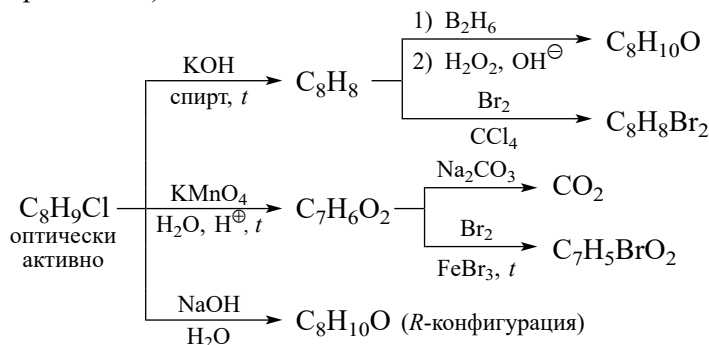
Задача 13.44. Заполните схему превращений, установив строение (включая стереохимию) всех соединений.



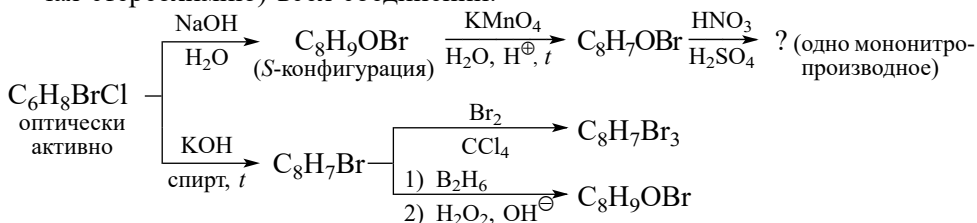
Задача 13.45. Заполните схему превращений, установив строение (включая стереохимию) всех соединений.



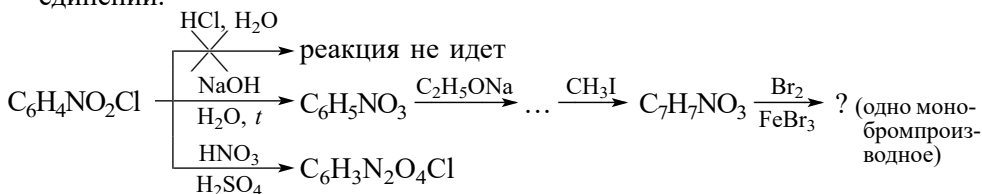
Задача 13.46. Заполните схему превращений, установив строение (включая стереохимию) всех соединений.



Задача 13.47. Заполните схему превращений, установив строение (включая стереохимию) всех соединений.

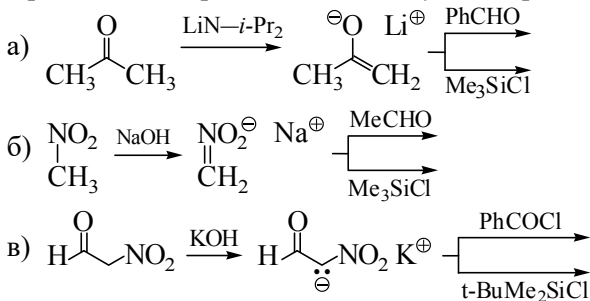


Задача 13.48. Заполните схему превращений, установив строение всех соединений.

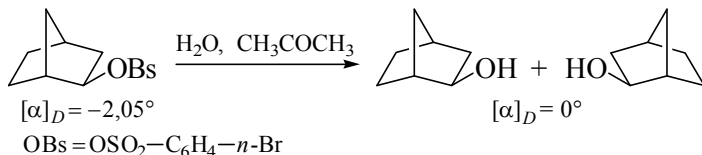


13.4. ЗАДАЧИ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

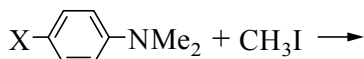
Задача 13.49. Стабилизированные карбанионы являются амбидентными нуклеофилами, т.е. содержат несколько нуклеофильных центров. Предположите региохимию следующих реакций:



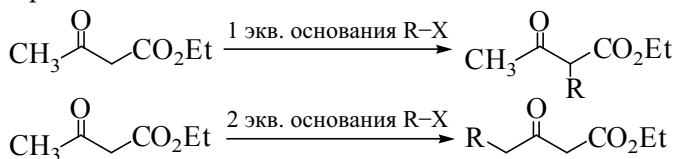
Задача 13.50. Объясните стереохимический и оптический результат реакции гидролиза норборнил-*пара*-бромбензолсульфоната:



Задача 13.51. Напишите механизм реакции. Предскажите знак реакционной константы ρ реакции. Объясните, почему абсолютное значение этой константы при переходе от метанола к ацетону изменяется от 2,1 до 3,3.



Задача 13.52. Объясните разницу в регионаправленности следующих реакций алкилирования:



Задача 13.53. Объясните, почему алкилгалогениды в реакциях с цианидом натрия дают нитрилы, а в реакциях с цианидом серебра, преимущественно изонитрилы.

13.5. ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

13.49. S. E. Denmark, M. Juhl // *Helvetica Chimica Acta*, 2002, 85 (11), 3712.

Пояснение. Для качественного предсказания регионаправленности подобных процессов можно использовать теорию ЖМКО Пирсона. В соответствии с этой теорией отрицательно заряженный атом кислорода является жестким основанием, а углерода — мягким.

13.50. S. Winstein, E. Clippinger, R. Howe, E. Vogelfanger // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, 87, 376.

Пояснение. Реакция сольволиза протекает через генерацию неклассического норборнильного катиона.

13.51. *Подсказка.* Обратите внимание на то, что указанные растворители обладают различной сольватирующей способностью.

13.52. J. March, *Advanced organic chemistry*, 6th Edition, Wiley, 2007, p. 514–515.

13.53. J. March, *Advanced organic chemistry*, 6th Edition, Wiley, 2007, p. 516.

Глава 14 ГАЛОГЕНАЛКЕНЫ И ГАЛОГЕНАРЕНЫ

14.1. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Арины — соединения с тройной связью в ароматическом цикле; образуются в качестве промежуточных соединений в реакциях нуклеофильного ароматического замещения с участием неактивированных субстратов; обладают очень высокой реакционной способностью.

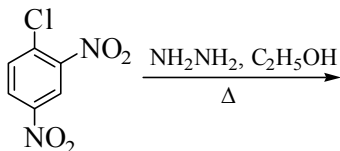
Дегидробензол — простейший представитель аринов.

Нуклеофильное ароматическое замещение в активированных арилгалогенидах — замещение, протекающее по механизму присоединения–отщепления с промежуточным образованием σ -комплекса (механизм S_NAr).

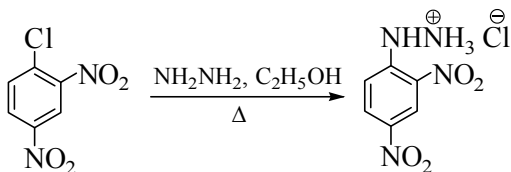
Нуклеофильное ароматическое замещение в неактивированных арилгалогенидах — замещение, протекающее по механизму отщепления–присоединения с промежуточным образованием арина (ариновый механизм).

14.2. РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

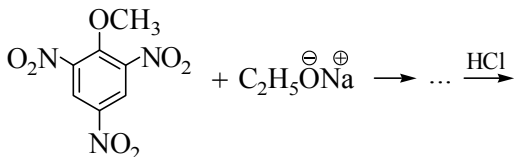
Задача 14.1. Завершите реакцию:



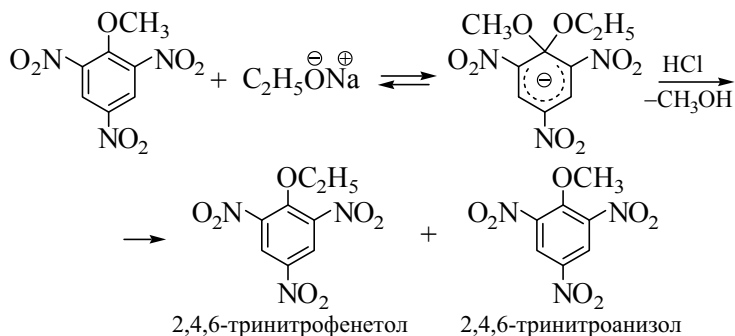
Ответ.



Задача 14.2. Завершите следующее превращение:

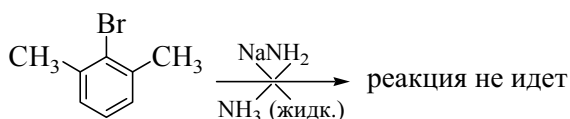


Ответ.



Задача 14.3. Обработка 2-бром-1,3-диметилбензола амидом натрия в жидком аммиаке не приводит к какому-либо превращению галогенарена. Объясните этот факт.

Ответ.

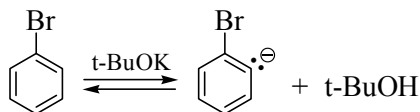


Неактивированный галогенарен вступает в реакцию с сильным нуклеофилом по механизму отщепления–присоединения при условии, что в *орто*-положении к галогену находится протон. В данном соединении оба *орто*-положения относительно галогена заняты, что делает невозможным образование промежуточного арина.

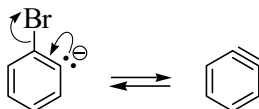
Задача 14.4. Бромбензол реагирует при температуре 100°C с *трет*-бутоксидом калия в 20 раз быстрее, чем фторбензол. Напишите механизм реакции с участием бромбензола.

Ответ.

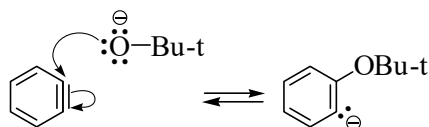
Стадия 1 — отщепление протона от молекулы под действием основания — *трет*-бутоксид калия:



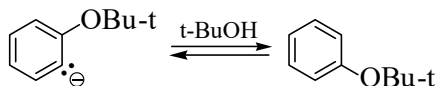
Стадия 2 — выброс бромид-иона:



Стадия 3 — присоединение нуклеофила к арину:



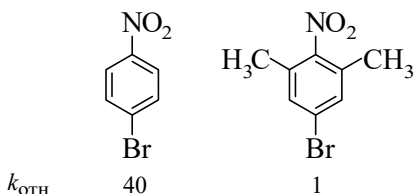
Стадия 4 — протонирование промежуточного карбаниона:



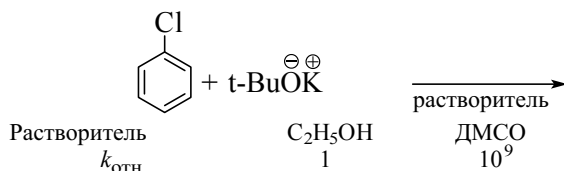
Пояснение. Реакция протекает с сильным основанием *трет*-бутоксидом калия по механизму отщепления–присоединения. Бромид-ион является лучшей уходящей группой, чем фторид-ион, поэтому бромбензол реагирует быстрее, чем фторбензол.

14.3. ЗАДАЧИ

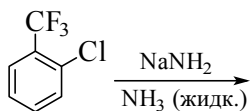
Задача 14.5. Объясните относительную реакционную способность следующих арилбромидов в реакции с водным раствором NaOH:



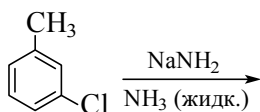
Задача 14.6. Завершите реакцию. Объясните зависимость от растворителя.



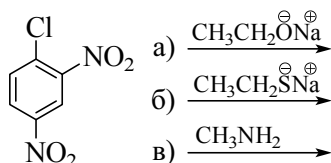
Задача 14.7. Завершите реакцию. Предложите ее механизм.



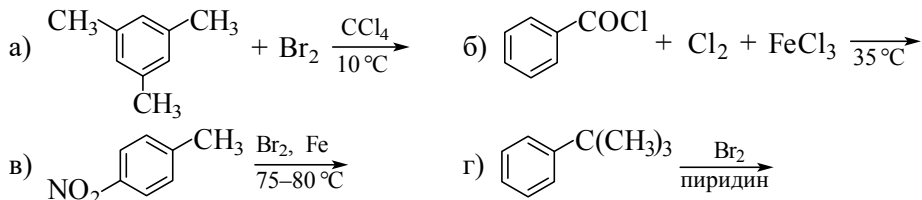
Задача 14.8. Завершите реакцию. Написанием механизма объясните состав образующихся продуктов.



Задача 14.9. Завершите следующие реакции 2,4-динитрохлорбензола:

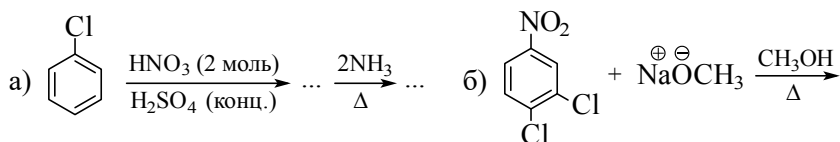


Задача 14.10. Завершите следующие реакции. Назовите продукты.

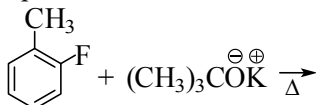


Задача 14.11. Предложите оптимальный путь синтеза *m*-бромтолуола из толуола.

Задача 14.12. Завершите следующие реакции:



Задача 14.13. Завершите реакцию:



Каким будет ее механизм, если предположить, что в этой реакции образуется единственный продукт?

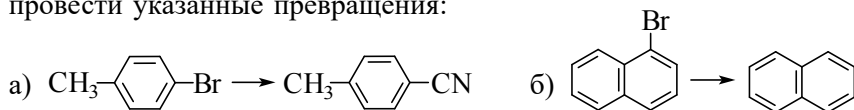
Задача 14.14. Завершите реакции. Оцените соотношение образующихся изомеров.



Задача 14.15. Завершите следующие реакции:



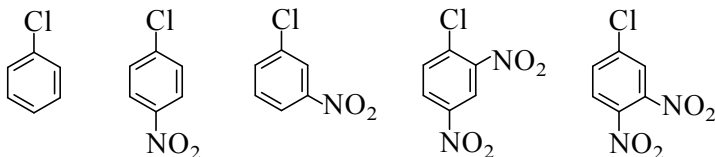
Задача 14.16. Предложите условия и реагенты, с помощью которых можно провести указанные превращения:



Предложите механизм реакции а).

Задача 14.17. Объясните факт упрочения связей C–Hal в винилгалогенидах и галогенаренах. Изобразите мезомерные формулы 2-хлорпропана и хлорбензола. Напишите резонансные структуры для этих соединений.

Задача 14.18. Составьте ряд относительной активности следующих субстратов в их реакции с 10%-ным водным раствором едкого натра при нагревании:



Задача 14.19. Определите строение соединения брутто-формулы C_7H_7Br , если известно, что оно не реагирует с нитратом серебра. Спектр ПМР этого вещества приведен на рис. 14.1.

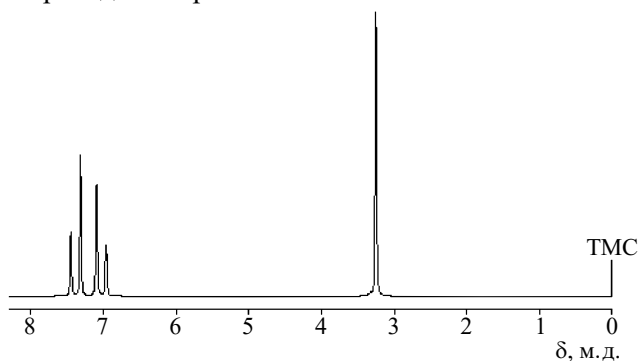
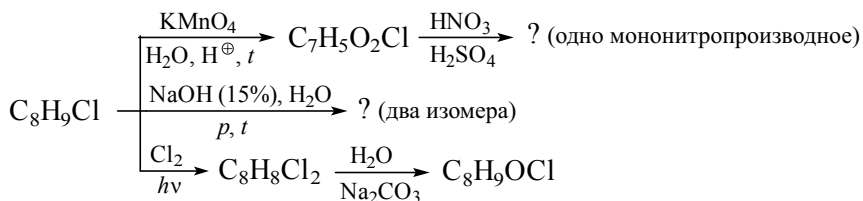
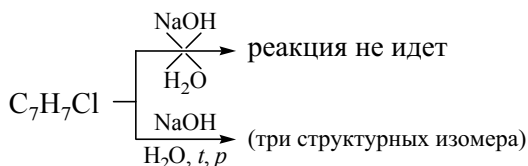


Рис. 14.1

Задача 14.20. Заполните схему превращений, установив строение всех соединений.

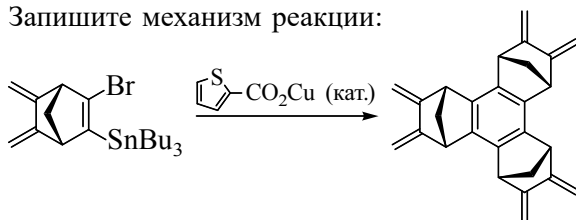


Задача 14.21. Заполните схему превращений, установив строение всех соединений.

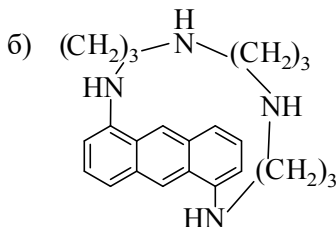
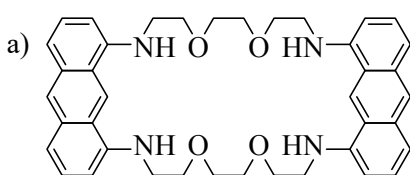


14.4. ЗАДАЧИ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

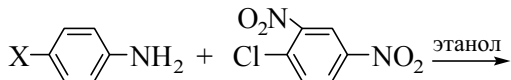
Задача 14.22. Запишите механизм реакции:



Задача 14.23. Предложите способы синтеза макрогетероциклов следующего строения:



Задача 14.24. Завершите реакцию, напишите ее механизм. Зная, что значение реакционной константы ρ равно $-4,0$, предположите, какая стадия в механизме является скоростелимитирующей.



14.5. ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

14.22. I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov // *Coordination Chemistry Reviews*, 2004, 248, 2337.

14.23. I. P. Beletskaya, A. D. Averin // *Pure and Applied Chemistry*, 2004, 76, 1605.
Подсказка. Используйте реакцию металл-катализируемого сочетания по Бухвальду–Хартвигу для формирования связей C–N.

14.24. Подсказка. Эта реакция относится к реакциям нуклеофильного замещения хлора в ароматическом ряду. Скоростьопределяющей является стадия 1 — образование σ -комплекса.

Глава 15 ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

15.1. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

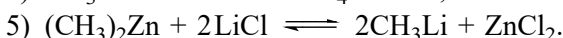
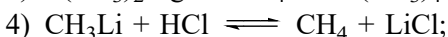
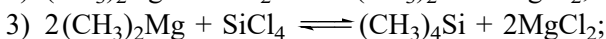
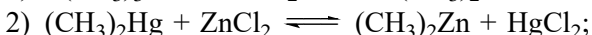
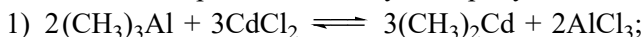
Дативная связь — связь между атомом металла и π -донором в комплексе переходного металла.

Илиды (бетаины) — двухзарядные соединения, в которых на атоме углерода имеется полный отрицательный заряд, а на атоме элемента (например, Р или S) — положительный заряд.

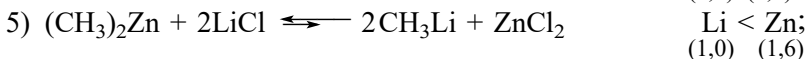
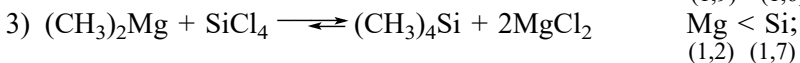
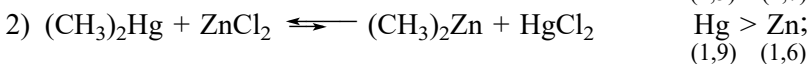
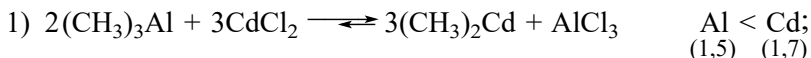
Реактивы Гриньяра — магниорганические соединения, получаемые взаимодействием алкилгалогенидов и магния в эфире или в другом подходящем растворителе.

15.2. РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 15.1. Определите, в какую сторону смещены следующие равновесия:



Ответ.



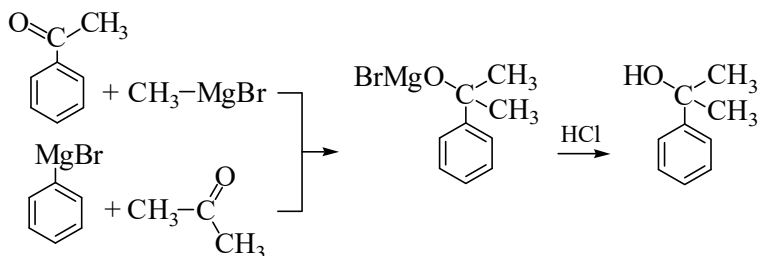
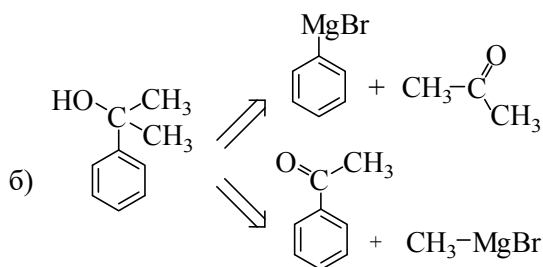
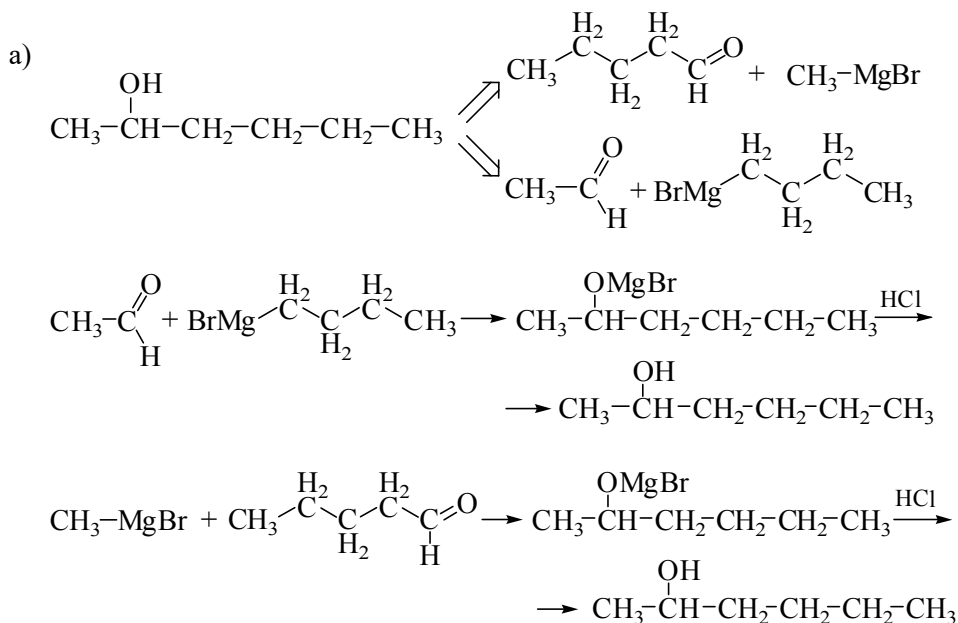
Пояснение. Положение равновесия зависит от электроотрицательности металлов. Галогенид-ион более электроотрицателен, чем углерод и стремится к связыванию с катионом более электроположительного металла. Чем левее и ниже в периодической таблице находится металл, тем он более электроположителен. В скобках даны значения электроотрицательностей металлов, подтверждающих это правило.

Задача 15.2. Применив ретросинтетический анализ, предложите по две схемы получения следующих соединений:

а) 2-гексанол; б) 2-фенил-2-пропанол.

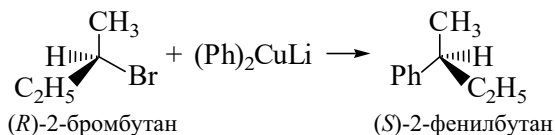
Примените для этой цели реактивы Гриньяра.

Ответ.

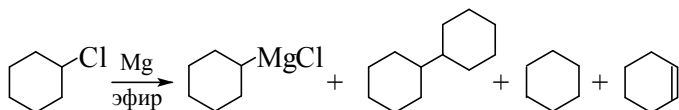


Задача 15.3. Какой продукт образуется при взаимодействии (*R*)-2-бромбутана с литийдифенилкупратом? Изобразите его трехмерную структуру. Предскажите стереохимический результат реакции.

Ответ.

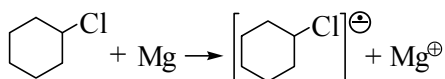


Задача 15.4. Образование реактива Гриньяра из алкилгалогенида и магния иногда осложняется побочными реакциями димеризации и диспропорционирования. Предложите механизм образования всех продуктов:

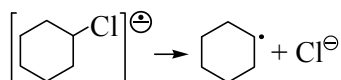


Ответ. Получение реактива Гриньяра идет с промежуточным образованием алкил-радикала. Димеризация и диспропорционирование — типичные реакции алкил-радикалов.

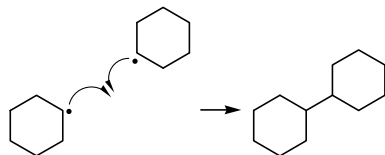
1) Перенос электрона с атома магния на алкилгалогенид:



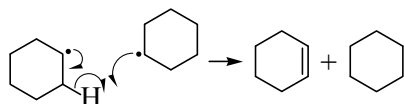
2) Выброс аниона хлора:



3) Димеризация двух свободных радикалов:



4) Диспропорционирование свободных радикалов:

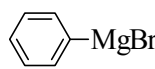


15.3. ЗАДАЧИ

Задача 15.5. Назовите следующие соединения:

- а) $(\text{CH}_3)_2\text{CHMgCl}$; б) $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$; в) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li}$; г) $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$;
 д) $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$; е) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{HgBr}$; ж) $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$; з) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$.

Задача 15.6. Назовите следующие соединения:

- а) $(\text{CH}_3)_3\text{CLi}$ б)  в) ICH_2ZnI
 г) $\text{CH}_2=\underset{\text{Li}}{\text{C}}-\text{CH}_3$ д) $\text{CH}_2=\text{CHMgCl}$ е) 

Задача 15.7. Напишите структурные формулы продуктов взаимодействия с магнием и литием следующих соединений:

- а) *n*-бромфторбензол; б) аллилхлорид; в) иодциклобутан;
 г) 1-бромциклогексен; д) бутилбромид; е) диизопропиламин;
 ж) 1-бромпропан; з) пропин.

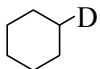
Задача 15.8. Завершите следующие реакции:

- а) $\text{CH}_3\text{I} + \text{Mg} \rightarrow$ б) $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br} + \text{Mg} \rightarrow$
 в) 2-хлор-2-метилбутан + $\text{Mg} \rightarrow$ г) $\text{CH}_3\text{I} + \text{Li} \rightarrow$
 д) $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr} + \text{Li} \rightarrow$ е) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{C}_4\text{H}_9\text{Li} \rightarrow$

Задача 15.9. Определите, в какую сторону смещены следующие равновесия:

- а) $2(\text{CH}_3)_3\text{Al} + 3\text{ZnCl}_2 \rightleftharpoons 2\text{AlCl}_3 + 3(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$
 б) $2(\text{CH}_3)_2\text{Hg} + \text{SiCl}_4 \rightleftharpoons 2\text{HgCl}_2 + (\text{CH}_3)_4\text{Si}$
 в) $(\text{CH}_3)_2\text{Mg} + \text{CaBr}_2 \rightleftharpoons \text{MgBr}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{Ca}$

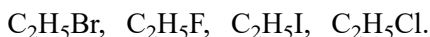
Задача 15.10. Предложите реакции, с помощью которых могут быть проведены следующие превращения:

- а)  $\rightarrow$ 
 циклогексан 1-дейтероциклогексан
 б) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3-\overset{\text{D}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$
 в) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{D}$

Задача 15.11. Завершите реакцию. Предложите ее механизм.



Задача 15.12. Расположите следующие галогениды в порядке увеличения их активности в реакции Гриньяра:



Как полученный ряд согласуется с механизмом реакции Гриньяра? Приведите этот механизм на примере получения C_2H_5MgBr .

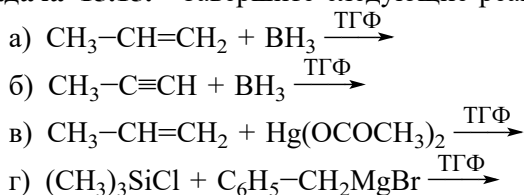
Задача 15.13. Завершите реакции. Для обратимых реакций покажите направление смещения равновесия:



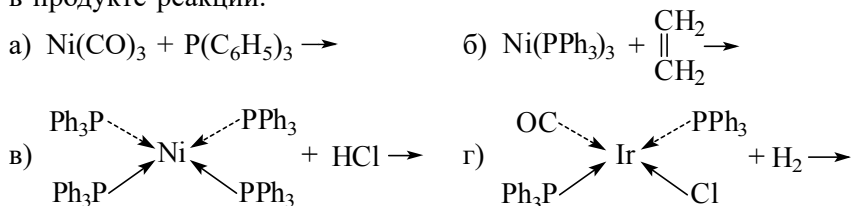
Задача 15.14. Напишите реакции метилмагнийиодида со следующими реагентами:

- а) вода; б) этанол; в) уксусная кислота;
 г) аммиак; д) бутиламин; е) диметиламин;
 ж) пропин; з) формальдегид; и) ацетон;
 к) бензальдегид; л) диоксид углерода; м) 2,2-диметилоксиран;
 н) бромистый аллил; о) D_2O .

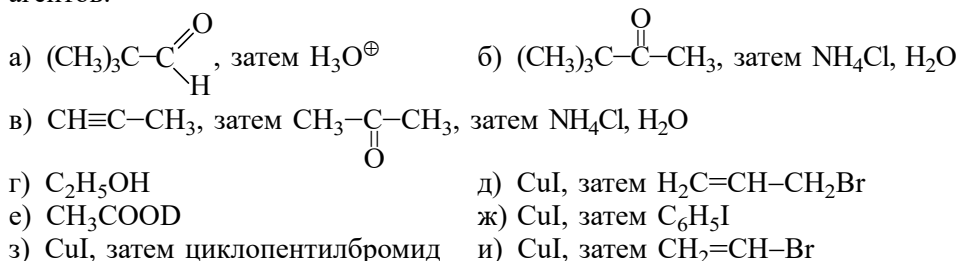
Задача 15.15. Завершите следующие реакции:



Задача 15.16. Завершите реакции. Определите заряд и координационную насыщенность (ненасыщенность) атома металла в исходном комплексе и в продукте реакции.



Задача 15.17. Завершите реакцию бутиллития с каждым из следующих реагентов:



Задача 15.18. Завершите реакции 1-*трет*-бутилциклогексена со следующими реагентами:

- а) BH_3 –ТГФ, затем H_2O_2 , ^-OH ;
 б) $\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$ –ТГФ– H_2O , затем NaBH_4 , ^-OH .

Напишите структурные формулы промежуточно образующихся соединений.

Задача 15.19. Применив ретросинтетический анализ, предложите по две схемы получения каждого из следующих соединений:

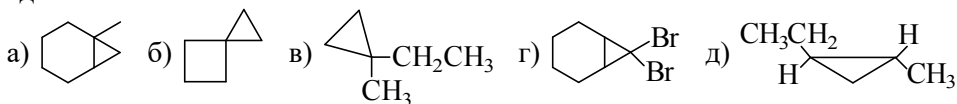
- а) 3-фенил-3-пентанол; б) дифенилциклопропилкарбинол.

Примените для этой цели реактивы Гриньяра.

Задача 15.20. На основе ретросинтетического анализа и применяя медьорганические реагенты, предложите схемы получения следующих соединений:

- а) 2-метилпентан; б) 1-неопентилциклогексен; в) ундекан;
 г) 1-фенилгексан; д) пропилбензол; е) 1-бутилциклопентен.

Задача 15.21. Напишите структурные формулы алкенов, которые следует применить в качестве исходных реагентов для получения следующих соединений:

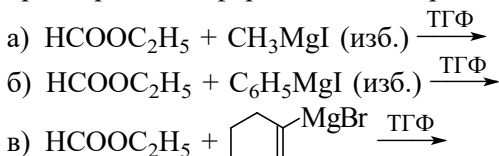


Задача 15.22. Каждое из перечисленных ниже соединений можно получить с хорошим выходом, применив реакцию оксимеркурирования–демеркурирования. Напишите структурные формулы соответствующих исходных алкенов.

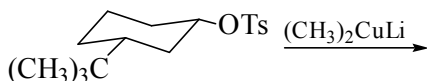
- а) 1-метил-1-циклопентанол; б) 2-метил-2-бутанол;
 в) 3-гексанол; г) 2-метокси-2-фенилпропан;
 д) 2-этоксипентан; е) 1-фенилэтилпропиловый эфир.

Задача 15.23. Реакция *трет*-бутиллития с 4-*трет*-бутилциклогексаноном дает два изомерных продукта. Напишите их структурные формулы. Какой из изомеров образуется в большем количестве?

Задача 15.24. Какие продукты образуются при взаимодействии реактивов Гриньяра с этилформиатом? Завершите следующие реакции:



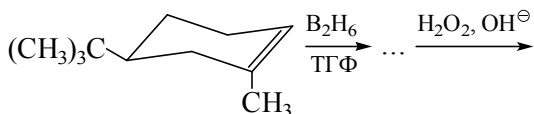
Задача 15.25. Завершите реакцию. Какие углеводороды в ней образуются?



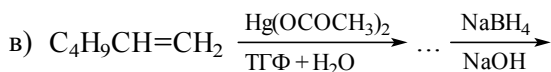
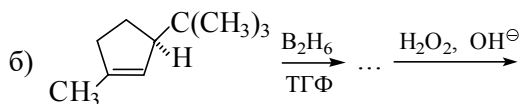
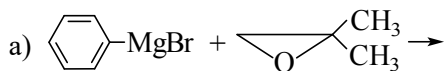
Назовите по систематической номенклатуре исходное соединение и продукты реакции. Укажите их стереохимию.

Задача 15.26. Применив (*R*)-2-бутанол в качестве исходного соединения, предложите схему получения 2-дейтеробутана. Предскажите стереохимический результат.

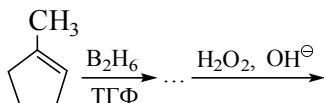
Задача 15.27. Завершите превращение. Предскажите стереохимию продукта, образующегося в преобладающем количестве.



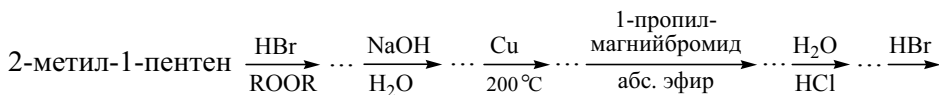
Задача 15.28. Завершите следующие реакции:



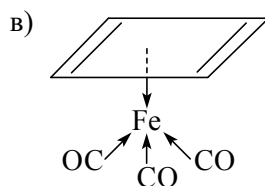
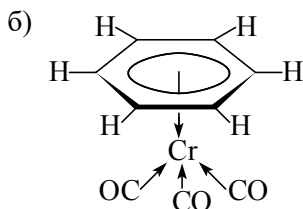
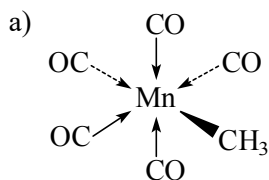
Задача 15.29. Завершите следующие превращения, установив строение всех соединений. Приведите механизм реакции с B_2H_6 . Объясните стереохимию конечного продукта, назовите его по систематической номенклатуре.



Задача 15.30. Заполните схему превращения, назвав все соединения.

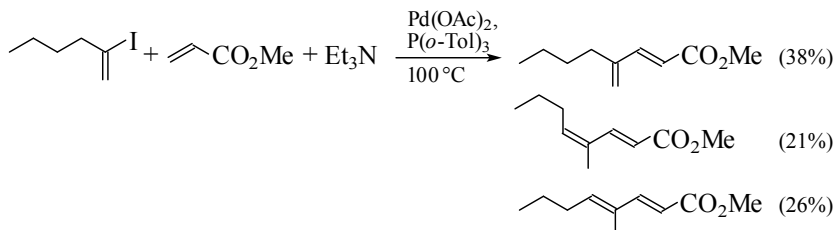


Задача 15.31. Определите, имеются ли заряды на атомах металлов и атомах лигандов в следующих комплексах. Является ли атом металла в каждом из комплексов координационно насыщенным или ненасыщенным?

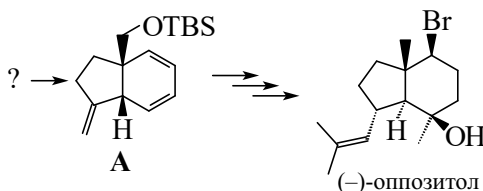


15.4. ЗАДАЧИ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

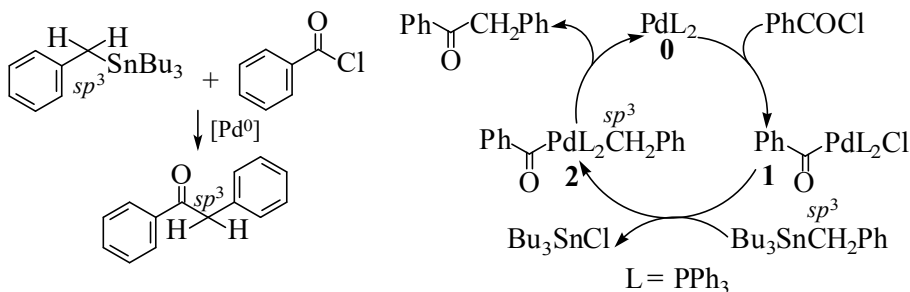
Задача 15.32. Предложите механизм, объясняющий образование всех продуктов в реакции Хека:



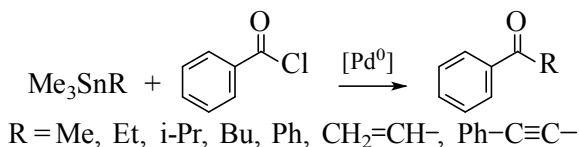
Задача 15.33. Предложите способ асимметрического синтеза бициклического соединения **A** — предшественника в полном синтезе природного (–)-оппозитола из ахирального предшественника (TBS — t-BuMe₂Si):



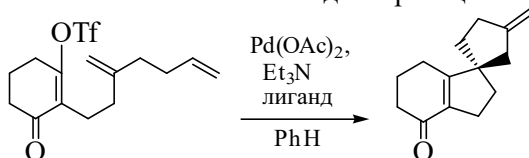
Задача 15.34. Предложите эксперимент, который бы позволил установить сохраняется или инвертируется конфигурация атома углерода sp^3 , связанного с оловом, на стадии трансметаллирования в реакции Стилле (стадия **1** → **2**):



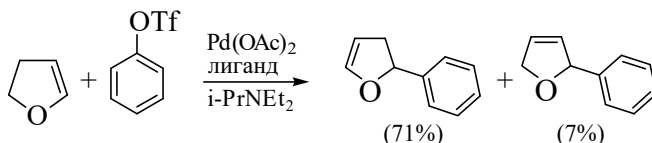
Задача 15.35. Предложите эксперименты, которые позволили бы установить относительную способность заместителей при атоме олова мигрировать к атому палладия (и, соответственно, в конечный продукт) при трансметаллировании в реакции Стилле:



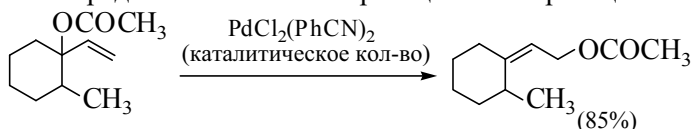
Задача 15.36. Напишите механизм каскадной реакции:



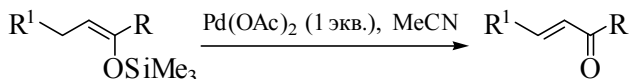
Задача 15.37. Предложите механизм образования обоих продуктов в реакции Хека:



Задача 15.38. Предложите механизм реакции изомеризации:



Задача 15.39. Предложите механизм реакции превращения силиловых эфиров енолов в α,β -ненасыщенные карбонильные соединения:



15.5. ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

- 15.32.** см. статью J.-I. I. Kim, B. A. Patel, R. F. Heck // *J. Org. Chem.*, 1981, 46, 1067.
Подсказка. При наличии в молекуле системы сопряженных двойных связей атом палладия может мигрировать от одного атома углерода к другому через промежуточное образование π -комплексов.
- 15.33.** см. статью M. Shibasaki, E. M. Vogl, T. Ohshima // *Adv. Synth. Catal.*, 2004, 346, 1533.
Подсказка. Используйте реакцию Хека для замыкания пятичленного карбоцикла.
- 15.34.** см. статью J. W. Labadie, J. K. Stille // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1983, 105, 6129.
Подсказка. Используйте дейтериевую метку.
- 15.35.** см. статью J. W. Labadie, J. K. Stille // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1983, 105, 6129.
Подсказка. Для решения этой задачи можно использовать конкурирующие эксперименты и несимметричные оловоорганические реагенты.
- 15.36.** см. статью N. E. Carpenter, D. J. Kucera, L. E. Overman // *J. Org. Chem.*, 1989, 54, 5846.
- 15.37.** см. статью M. Shibasaki, E. M. Vogl, T. Ohshima // *Adv. Synth. Catal.*, 2004, 346, 1533.
- 15.38.** см. статью Y. Tamaru, Y. Yamada, H. Ochiai, E. Nakajo, Z. Yoshida // *Tetrahedron*, 1984, 40, 1791.
- 15.39.** см. статью J. Tsuji, I. Minami, I. Shimizu, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 24, 5635.

Глава 16 СПИРТЫ

16.1. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Алкоксид-ион — сопряженное основание, образующееся при диссоциации спирта как ОН-кислоты.

Вторичный спирт — спирт, в молекуле которого гидроксигруппа связана со вторичным атомом углерода.

Гидридный сдвиг — перегруппировка промежуточно образующегося карбокатиона в более стабильный карбокатион вследствие быстрой миграции гидрид-иона.

Комплекс Саретта — комплекс CrO_3 с пиридином, применяемый для мягкого окисления первичных спиртов в альдегиды.

Нуклеофильное внутримолекулярное замещение S_Ni — замещение гидроксигруппы на хлор в спиртах при действии тионилхлорида; реакция протекает с сохранением конфигурации у хирального атома углерода спирта.

Окисление по Джонсу — окисление спирта разбавленным раствором CrO_3 в разбавленной серной кислоте.

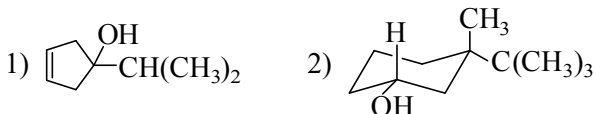
Первичный спирт — спирт, в молекуле которого гидроксигруппа связана с первичным атомом углерода.

Проба Лукаса — тест для определения типа спирта (первичный, вторичный или третичный); основан на способности спирта образовывать соответствующий карбокатион при действии смеси концентрированной соляной кислоты и ZnCl_2 .

Третичный спирт — спирт, в молекуле которого гидроксигруппа связана с третичным атомом углерода.

16.2. РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

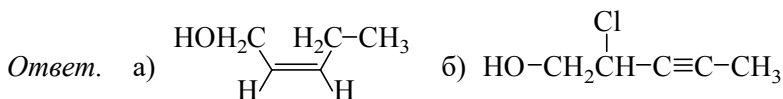
Задача 16.1. Назовите по систематической номенклатуре следующие спирты:



Ответ. 1) 1-изопропил-3-циклопентен-1-ол;
2) 3-*трет*-бутил-3-метилциклогексанол.

Задача 16.2. Напишите структурные формулы следующих соединений:

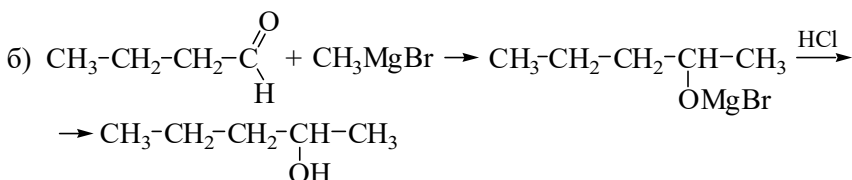
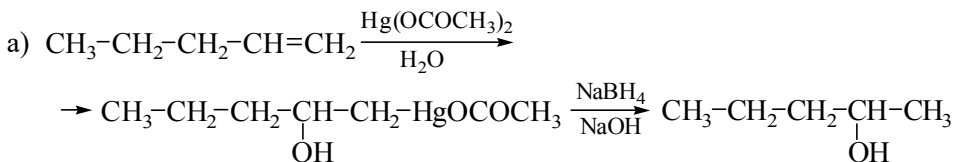
- а) (Z)-2-пентен-1-ол; б) 2-хлор-3-пентин-1-ол.



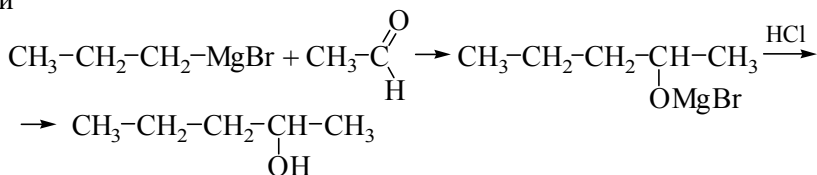
Задача 16.3. Напишите уравнения реакций с указанием реагентов, необходимых для получения 2-пентанола по каждому из следующих методов:

- а) оксимеркурированием алкена с последующим демеркурированием;
б) с применением реактива Гриньяра (два варианта).

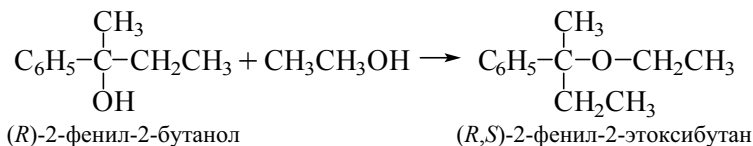
Ответ.



или

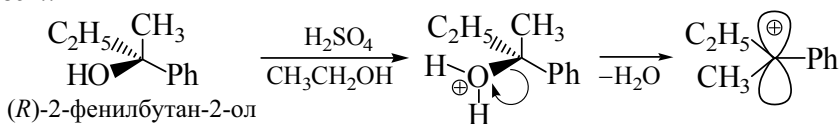


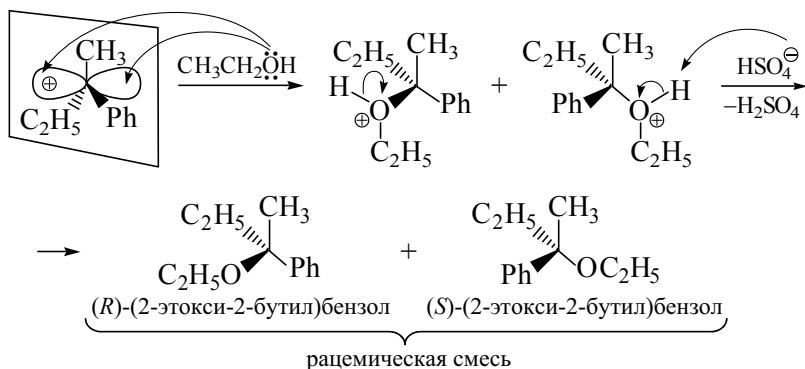
Задача 16.4. Раствор (R)-2-фенил-2-бутанола в этаноле в присутствии нескольких капель концентрированной H_2SO_4 превращается в эфир:



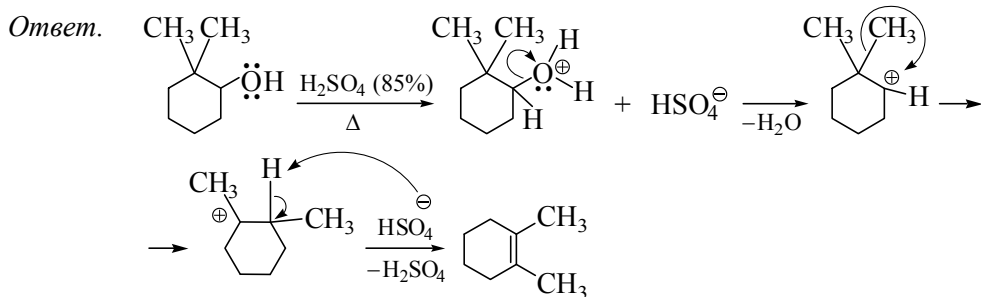
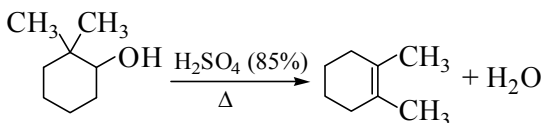
Напишите механизм этого превращения, обратив внимание на стереохимический результат.

Ответ.

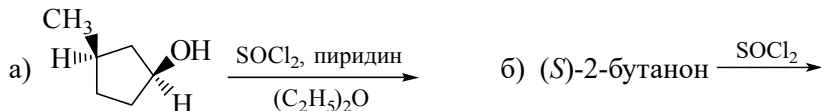




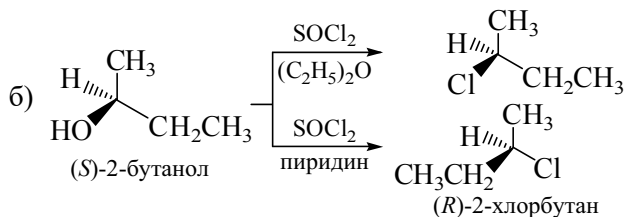
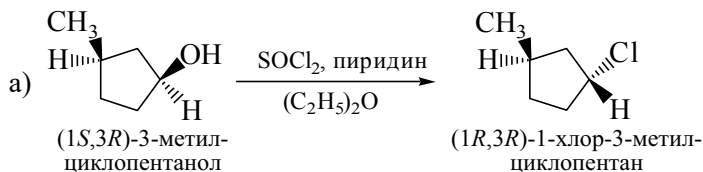
Задача 16.5. Предложите схему механизма следующего превращения:



Задача 16.6. Завершите следующие реакции:



Ответ.



16.3. ЗАДАЧИ

Задача 16.7. Назовите по систематической номенклатуре следующие спирты:

- а) $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{OH}$ б) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}\text{HOH}$
 в) $\text{HOCH}_2\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ г) $\text{C}_6\text{H}_5\overset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{HCH}_3$

Задача 16.8. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) (*R*)-1,2,5-пентантриол; б) (1*R*,2*R*)-1,2-циклогександиол;
 в) 1-этинилциклопентанол; г) 2-метоксиэтанол;
 д) 2-этоксциклопентанол; е) пропилфенилкарбинол;
 ж) метил-*трет*-бутил(фенил)карбинол.

Задача 16.9. Предложите оптимальную схему получения 1-пентанола, применив каждое из следующих соединений в качестве исходного:

- а) 1-пентен; б) 1-бромпентан; в) 2-бромпентан;
 г) 1-пентин; д) 1-бромбутан.

Задача 16.10. Напишите уравнения реакций с указанием реагентов, необходимых для получения 1-пропанола по каждому из следующих методов:

- а) гидроборированием алкена с последующим окислением;
 б) с применением реактива Гриньяра (два варианта);
 в) восстановлением карбоновой кислоты;
 г) восстановлением метилового эфира карбоновой кислоты;
 д) гидрированием альдегида;
 е) восстановлением альдегида с применением NaBH_4 .

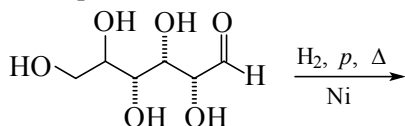
Задача 16.11. Сделайте заключение о пригодности схемы



для следующих превращений:

- а) 1-пропанол из пропана;
 б) *трет*-бутанол из изобутана;
 в) бензиловый спирт из толуола;
 г) (*S*)-1-фенилэтанол из этилбензола.

Задача 16.12. Сорбит — заменитель сахара, который применяют при лечении диабета. Он является также промежуточным продуктом в синтезе витамина С. Сорбит получают гидрированием глюкозы под высоким давлением над Ni-катализатором:



Напишите структурную формулу сорбита.

Задача 16.13. Напишите уравнения реакций с указанием реагентов, необходимых для получения 1-фенилэтанола из следующих исходных соединений:

- а) бромбензол; б) бензальдегид; в) бензиловый спирт;
г) стирол; д) ацетофенон; е) бензол.

Задача 16.14. Напишите уравнения реакций с указанием реагентов, необходимых для получения 2-фенилэтанола из следующих исходных соединений:

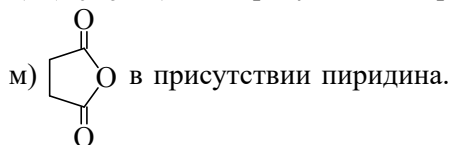
- а) бромбензол; б) стирол; в) фенилацетилен; г) 2-фенилэтаналь;
д) этил-2-фенилэтаноат; е) фенилуксусная кислота.

Задача 16.15. Предложите схему превращения следующих соединений, выбрав в качестве исходного вещества циклогексанол (можете также включать в схему любые необходимые органические или неорганические реагенты):

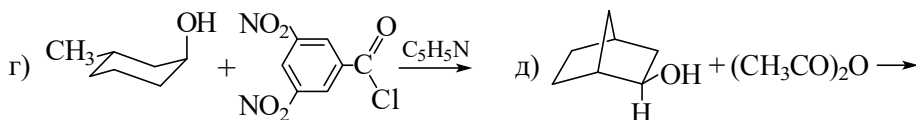
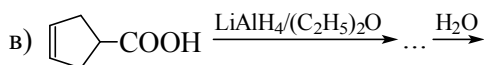
- а) 1-фенилциклогексанол; б) 1-фенилциклогексен;
в) *транс*-2-фенилциклопентанол; г) 2-фенилциклогексанон;
д) *цис*-1-фенил-1,2-циклогександиол; е) 6-оксо-6-фенилгексаналь;
ж) 1-фенил-1,6-гександиол.

Задача 16.16. Напишите структурную формулу продукта, образующегося в реакции 1-пропанола с каждым из следующих реагентов:

- а) H_2SO_4 (кат. кол-во) при 140°C ; б) H_2SO_4 (кат. кол-во) при 200°C ;
в) HNO_3 (в присутствии H_2SO_4 , кат. кол-во);
г) $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{CrO}_3-\text{HCl}$ в CH_2Cl_2 ; д) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4, t$;
е) металлический натрий; ж) амид натрия;
з) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HCl}$; и) $n\text{-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{Cl}$ в присутствии пиридина;
к) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ в присутствии пиридина;
л) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$ в присутствии пиридина;

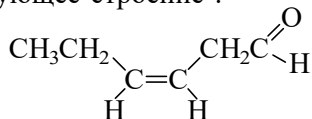


Задача 16.17. Напишите структурную формулу продуктов реакций с указанием стереохимии, где это необходимо.



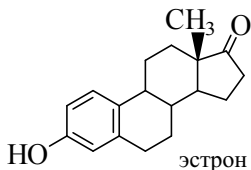
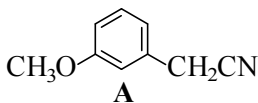
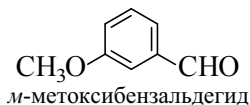
Задача 16.18. *cis*-Изомер 3-гексен-1-ола ответственен за запах зеленых листьев и травы. Применив метод ретросинтетического анализа, предложите схему синтеза этого соединения.

Задача 16.19. Одно из соединений, ответственных за характерный запах помидоров, имеет следующее строение :

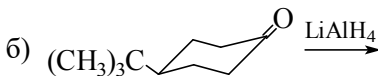
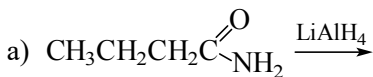


Применив метод ретросинтетического анализа, предложите схему синтеза этого соединения.

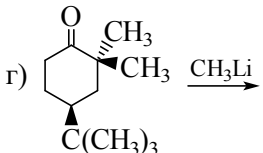
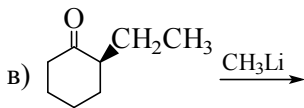
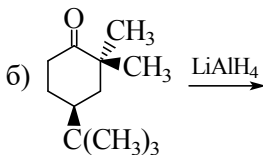
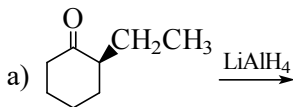
Задача 16.20. *m*-Метоксибензилцианид (А) является промежуточным соединением в синтезе эстрона — женского полового гормона. Предложите оптимальную схему получения соединения А из *m*-метоксибензальдегида (не более трех стадий).



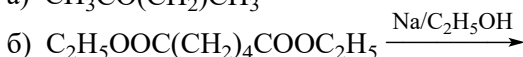
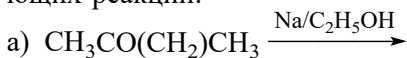
Задача 16.21. Напишите структурную формулу образующегося вещества в следующих реакциях. Укажите стереохимию продукта в реакции б).



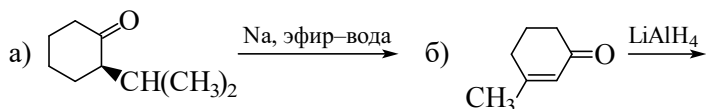
Задача 16.22. Укажите конфигурацию спирта, преимущественно образующегося в следующих реакциях:



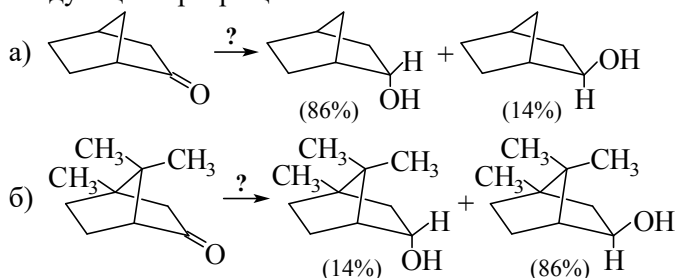
Задача 16.23. Напишите структурную формулу продукта каждой из следующих реакций:



Задача 16.24. Напишите структурную формулу (с указанием стереохимии) продукта следующих реакций:

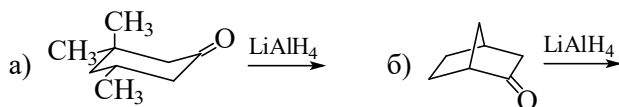


Задача 16.25. Покажите, действием каких реагентов можно осуществить следующие превращения:

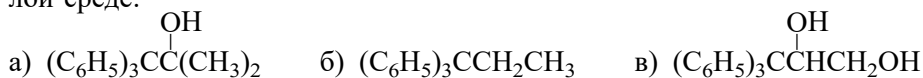


Объясните соотношение стереоизомеров, образующихся в этих реакциях.

Задача 16.26. Напишите структурную формулу продукта, преимущественно образующегося в каждой из следующих реакций. Предложите объяснение.



Задача 16.27. Напишите структурную формулу продукта, преимущественно образующегося при нагревании каждого из следующих спиртов в кислой среде:



Задача 16.28. Предложите схему осуществления следующих превращений:

- а) 1-бром-1-метилциклопентан $\rightarrow$ циклопентилкарбинол;
 б) 1-метилциклопентен $\rightarrow$ *транс*-2-метилциклопентанол;
 в) 1-метилциклопентен $\rightarrow$ 1-метил-1-циклопентанол.

Задача 16.29. Осуществите взаимодействие каждого из следующих эфиров с избытком концентрированной HBr при кипячении. Назовите все полученные соединения.

- а) этилметилэфир; б) *трет*-бутилэтиловый эфир;
 в) тетрагидрофуран; г) 1,4-диоксан.

Задача 16.30. Покажите, как применить реакцию гидроборирования–окисления для получения следующих спиртов:

- а) 4,4-диметил-1-пентанол; б) 1-пентанол;
 в) 3-фенил-1-пропанол; г) *транс*-2-метилциклогексанол.

Задача 16.31. Дайте пространственное (трехмерное) изображение продукта превращения 1-метилциклопентена под действием каждого из следующих реагентов:

- а) 1. $\text{BH}_3\text{--ТГФ}$, 2. CH_3COOH ; б) 1. $\text{BD}_3\text{--ТГФ}$, 2. CH_3COOD ;
в) 1. $\text{BD}_3\text{--ТГФ}$, 2. CH_3COOH ; г) 1. $\text{BD}_3\text{--ТГФ}$, 2. H_2O_2 , $\text{OH}^\ominus$.

Задача 16.32. Покажите, каким образом изобутан можно превратить в следующие соединения:

- а) 2-метилпропен; б) изобутилбромид; в) изобутилиодид;
г) изобутанол; д) *трет*-бутилбромид; е) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CN}$;
ж) изобутилацетат.

Задача 16.33. Выбрав в качестве исходного вещества изобутиловый спирт, покажите, каким образом можно получить каждое из следующих соединений:

- а) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2$; б) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$;
в) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{D}$; г) $(\text{CH}_3)_2\text{CDCH}_2\text{T}$.

Задача 16.34. Укажите исходные соединения, которые необходимо применить для получения следующих соединений по реакции оксимеркурирования–демеркурирования:

- а) 2-бутанол; б) 1-циклогексилэтанол;
в) 3-метил-3-гексанол; г) 1-метилциклогексанол.

Задача 16.35. Завершите следующие превращения, предложив схемы механизма, объясняющие стереохимический результат:

- а) $(R)\text{-2-пентанол} \xrightarrow[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]{\text{SOCl}_2}$ б) $(R)\text{-2-пентанол} \xrightarrow{\text{SOCl}_2, \text{ пиридин}}$

Задача 16.36. Завершите реакции циклогексилмагнийбромида с каждым из следующих соединений:

- а) $\text{C}_2\text{H}_5\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C--CH}_3$, затем NH_4Cl , H_2O ; б) $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}\begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{matrix}$, затем NH_4Cl , $\text{H}_3\text{O}^\oplus$;
в) $\text{CH}_2=\text{O}$, затем NH_4Cl , H_2O ; г) $\text{H}_2\text{C}\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}(\text{CH}_3)_2$, затем $\text{H}_3\text{O}^\oplus$.

Дайте названия полученным соединениям по систематической номенклатуре.

Задача 16.37. Завершите реакции метилмагнийиодида с каждым из следующих реагентов:

- а) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$, затем NH_4Cl , H_2O ; б) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, затем $\text{H}_3\text{O}^\oplus$;
в) $\text{C}_6\text{H}_5\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C--CH}_3$, затем NH_4Cl , H_2O ; г) $\text{H}_2\text{C}\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}(\text{CH}_3)_2$, затем $\text{H}_3\text{O}^\oplus$.

Задача 16.38. Напишите последовательности реакций, по которым изопропанол можно превратить в каждое из следующих соединений:

- а) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_3$; б) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$;
 в) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$; г) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; д) $\text{CH}_3\text{CHDCCH}_3$.

Задача 16.39. Покажите, каким образом 1-бутанол можно превратить в каждое из следующих соединений:

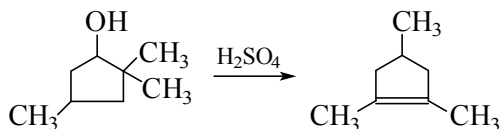
- а) 1-бромбутан; б) 1-бутен; в) 2-бутанол; г) бутан;
 д) 1-гексанол; е) 1-пентанол; ж) 1-бутаналь;
 з) пентановая кислота; и) дибутиловый эфир (2 способа).

Задача 16.40. Покажите, каким образом можно осуществить следующие превращения:

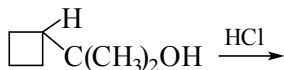
- а) $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$;
 б) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_3 \rightarrow$ 1-фенилпропанол;
 в) $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH} \rightarrow$ 2-фенилэтанол;
 г) 3-фенилпропанол $\rightarrow$ 5-фенилпентанол;
 д) 2-фенилэтанол $\rightarrow$ 2-метил-5-фенил-2-пентанол;
 е) 2-фенилэтанол $\rightarrow$ 5-фенилпентанол.

Задача 16.41. Покажите, каким образом можно получить 1-фенил-2-бутанол из бромбензола и 1-бутена.

Задача 16.42. Предложите механизм следующей реакции:

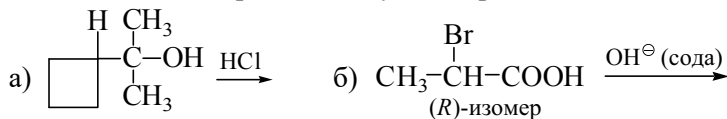


Задача 16.43. Завершите следующую реакцию:

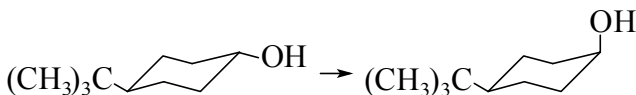


Предложите строение продукта и дайте ему название по систематической номенклатуре.

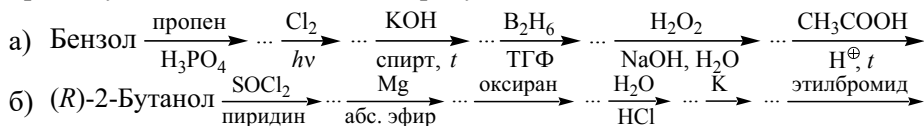
Задача 16.44. Завершите следующие реакции:



Задача 16.45. Предложите путь получения *цис*-4-*трет*-бутилциклогексанола из *транс*-изомера:



Задача 16.46. Заполните схемы превращений с указанием названий всех промежуточных соединений и продуктов.



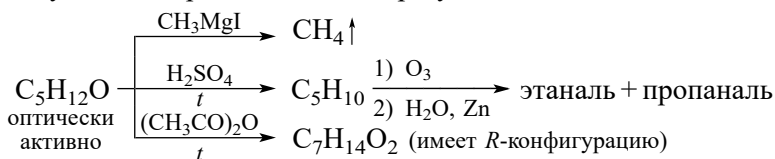
Задача 16.47. Соединение $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ не поглощает в УФ-области. В его ИК-спектре наблюдается широкая полоса поглощения в области $3500\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, а в спектре ПМР имеются следующие сигналы: δ_1 0,91 м. д. (дублет, 6H), δ_2 1,72 м. д. (мультиплет, 1H), δ_3 3,34 м. д. (дублет, 2H), δ_4 4,27 м. д. (синглет, 1H). Определите строение этого соединения.

Задача 16.48. При взаимодействии соединения **A** ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$) с HI образуется соединение **B** ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{I}$). В спектре ПМР вещества **A** имеются один синглет (1), два дублета (3, 6), два мультиплета (1, 1); в скобках указаны относительные интенсивности сигналов. В спектре ПМР вещества **B** наблюдаются синглет (6), триплет (3), квадруплет (2). Установите строение соединений **A** и **B**.

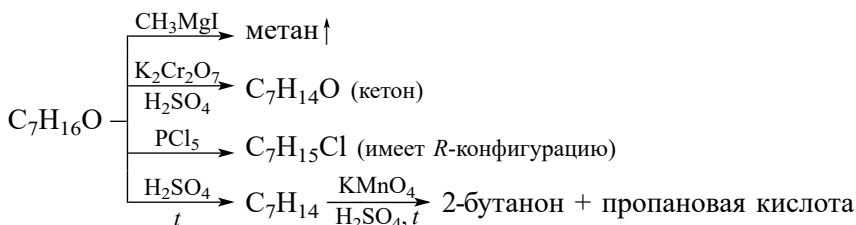
Задача 16.49. В масс-спектре какого из следующих соединений наблюдаются пики с m/z 55, 87, 111 и 126:

- а) 4,7-диметил-1-октанол; б) 2,2,4-триметил-4-гептанол;
в) 2,6-диметил-4-октанол?

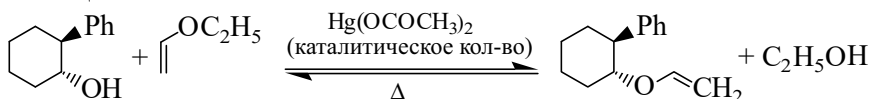
Задача 16.50. Установите строение соединения $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$. Напишите все реакции с учетом стереохимического результата.



Задача 16.51. Установите строение соединения $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$. Напишите все реакции с учетом стереохимического результата.

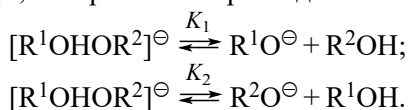


Задача 16.52. Предложите механизм реакции перевинилирования *транс*-2-фенилциклогексанола:



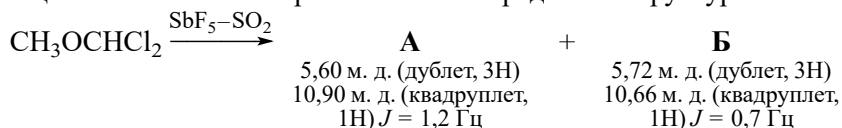
16.4. ЗАДАЧИ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

Задача 16.53. Для определения относительной кислотности спиртов в газовой фазе применяют метод масс-спектрометрии ионного циклотронного резонанса. Для этого в масс-спектрометр вводят эквимольную смесь реперного (R^1OH , константа кислотности K_{a1}) и исследуемого спирта (R^2OH , константа кислотности K_{a2}). В условиях масс-спектрометрического эксперимента генерируется смешанный протон-связанный димерный анион двух спиртов $[\text{R}^1\text{OHOR}^2]^\ominus$, который затем распадается по двум направлениям:

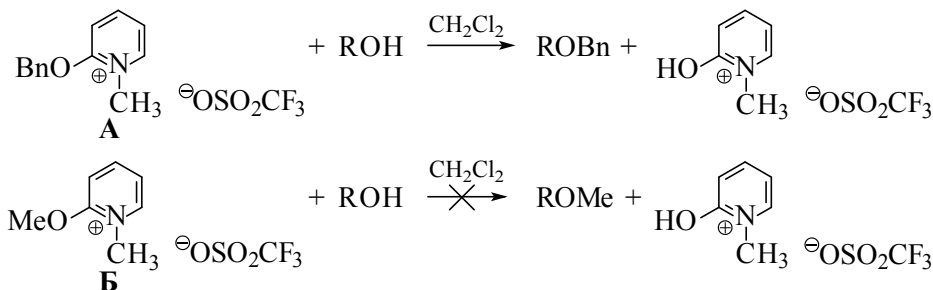


Из полученного масс-спектра можно найти относительные интенсивности анионов $\text{R}^1\text{O}^\ominus$ и $\text{R}^2\text{O}^\ominus$. Выведите уравнение, связывающее отношение интенсивностей $\text{R}^1\text{O}^\ominus/\text{R}^2\text{O}^\ominus$ с константами кислотности соответствующих спиртов.

Задача 16.54. При растворении α, α -дихлорметилового эфира в суперкислоте $\text{SbF}_5\text{--SO}_2$ при -40°C образуется смесь двух катионов, имеющих следующие сигналы в спектрах ^1H ЯМР. Определите структуры **A** и **B**.

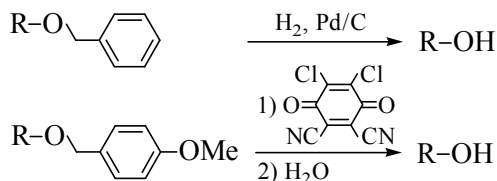


Задача 16.55. Трифлат 2-бензилокси-1-метилпиридиния **A** гладко и селективно реагирует с первичными спиртами, давая соответствующие бензиловые эфиры. В отличие от него трифлат 2-метокси-1-метилпиридиния **B** вообще не вступает во взаимодействие со спиртами:



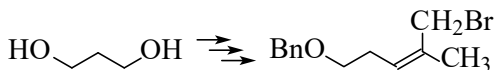
Объясните столь значительную разницу в поведении двух структурно близких реагентов?

Задача 16.56. В синтетической практике для защиты спиртов используются два типа групп: бензильная и *para*-метоксibenзильная. Несмотря на очевидную структурную близость этих защитных групп, их снятие ведут в совершенно различных условиях: в первом случае — восстановлением (гидрированием над палладиевым катализатором), а во втором — окислением (при помощи дихлордицианобензохинона).

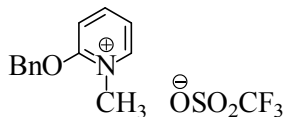


Объясните такое химическое различие бензильной и *para*-метоксibenзильной защитных групп. В какие продукты превращаются защитные группы в процессе этих реакций?

Задача 16.57. Предложите последовательность стадий для осуществления синтеза:



Задача 16.58. Предложите простой способ получения трифлата 2-бензилокси-1-метилпиридиния, формула которого указана ниже, из доступных соединений.



16.5. ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

16.53. см. статьи (1) G. Boand, R. Houriet, T. Gaumann // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1983, 105, 2203. (2) S. A. McLuckey, D. Cameron, R. G. Cooks // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, 103, 1313.

16.54. см. статью G. A. Olah, J. M. Bollinger // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, 89, 2993.

16.55. см. статью K. W. C. Poon, G. B. Dudley // *J. Org. Chem.*, 2006, 71, 3923.

Подсказка. Рассмотрите механизм реакции нуклеофильного замещения в оксипиридиниевых солях А и Б.

16.56. см. (1) F. Carey, R. Sundberg, *Advanced organic chemistry*, 4th Edition, New York, p. 825–826. (2) W. H. Hartung, R. Simonoff // *Org. React.*, 1953, 7, 263. (3) Y. Oikawa, T. Yoshioka, O. Ypunimitsu // *Tetr. Lett.*, 1982, 28, 885.

16.57. см. статью M. Kodama, Y. Shiobara, H. Sumitomo, K. Fukuzumi, M. Minami, Y. Miymoto // *Tetr. Lett.*, 1986, 27, 2157.

Пояснение. «Дифференциацию» двух эквивалентных гидроксидов обычно производят на стадии постановки защитной группы.

16.58. см. статью K. W. C. Poon, G. B. Dudley // *J. Org. Chem.*, 2006, 71, 3923.

Глава 17 ФЕНОЛЫ

17.1. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Вильямсона реакция — получение простых эфиров фенолов взаимодействием алкоксид- или феноксид-иона с галогеналканами в условиях реакции S_N2 .

Кляйзена перегруппировка — термическая изомеризация аллилфенилового эфира в *o*-аллилфенол. Перегруппировка идет через циклическое переходное состояние, в котором связи разрываются и образуются синхронно, и относится к числу сигматропных перегруппировок.

Кольбе–Шмитта реакция — получение ароматических гидроксикислот взаимодействием фенолятов натрия и калия с диоксидом углерода при высокой температуре.

Реймера–Тимана реакция — получение ароматических гидроксиальдегидов взаимодействием фенолов с хлороформом в щелочном растворе.

Феноксид-ион — сопряженное основание фенола; резонансная стабилизация феноксид-иона с участием бензольного кольца — причина повышенной кислотности фенолов.

Фенолы — соединения, в которых гидроксильная группа связана с ароматическим ядром.

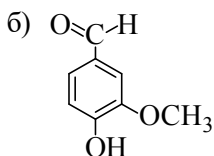
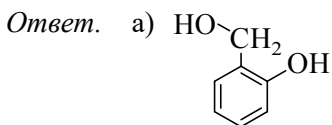
Фриса перегруппировка — перегруппировка сложного эфира фенола до ацилфенола, протекающая при высокой температуре (140–180 °C) в присутствии избытка хлористого алюминия.

Шоттена–Баумана реакция — получение сложных эфиров фенолов взаимодействием фенолов с хлорангидридами карбоновых кислот в водном растворе щелочи или пиридине.

17.2. РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 17.1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- o*-гидроксibenзиловый спирт (салициловый спирт);
- 4-гидрокси-3-метоксибензальдегид (ванилин).

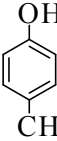
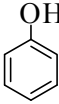
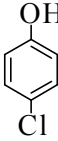
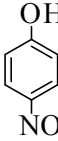
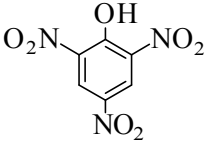


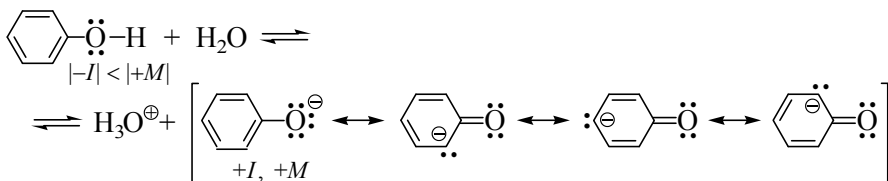
Задача 17.2. Расположите следующие соединения в порядке повышения кислотности:

- а) этиловый спирт; б) 2,4,6-тринитрофенол; в) фенол;
г) *n*-крезол; д) *n*-хлорфенол; е) *n*-нитрофенол.

Поясните ответ.

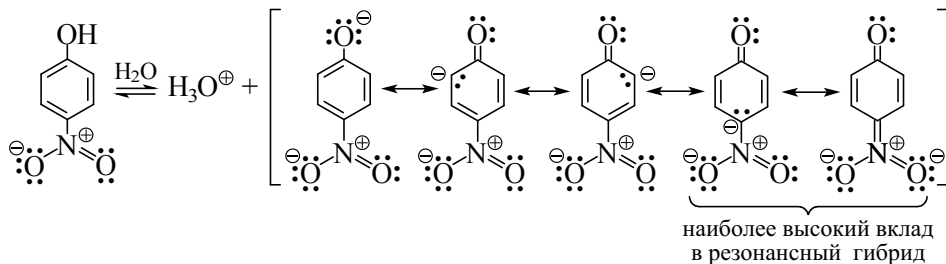
Ответ.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ этиловый спирт					
<i>n</i> -крезол	фенол	<i>n</i> -хлорфенол	<i>n</i> -нитрофенол	2,4,6-тринитрофенол	
pK_a 16	10,26	9,98	9,38	7,15	0,25
кислотность увеличивается $\rightarrow$					



Пояснение. Электроноакцепторные группы в *орто*- или *пара*-положении повышают кислотность замещенного фенола, так как за счет отрицательного эффекта сопряжения способствуют делокализации отрицательного заряда в соответствующем феноксид-ионе и увеличивают его устойчивость. Электронодонорные группы уменьшают кислотность, так как затрудняют делокализацию отрицательного заряда в феноксид-ионе и уменьшают его устойчивость.

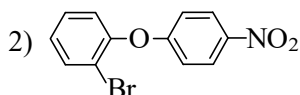
Введение нитрогруппы в *пара*-положение повышает кислотность особенно сильно (почти на три порядка) вследствие эффективной резонансной стабилизации соответствующего феноксид-иона.



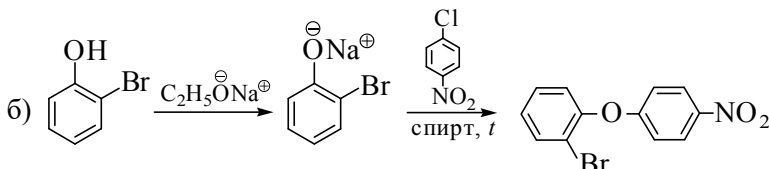
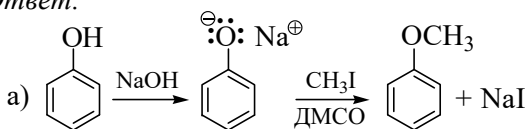
Введение двух и трех нитрогрупп в *орто*- и *пара*-положения еще больше стабилизирует феноксид-ион, что приводит к еще большему повышению кислотности.

Задача 17.3. Предложите оптимальные схемы получения следующих соединений:

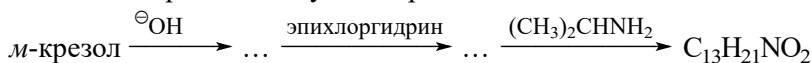
1) анизол



Ответ.

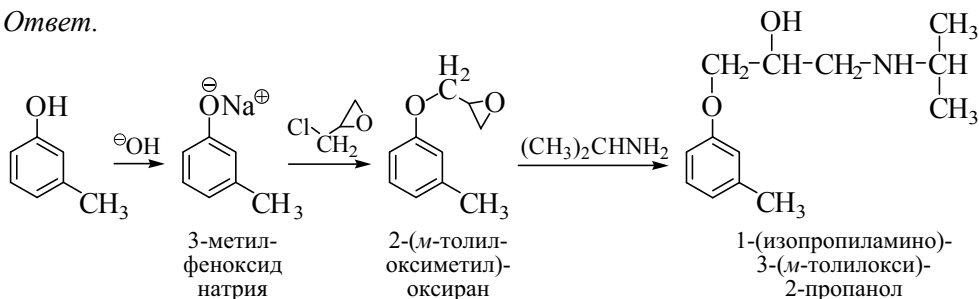


Задача 17.4. Завершите следующие реакции:



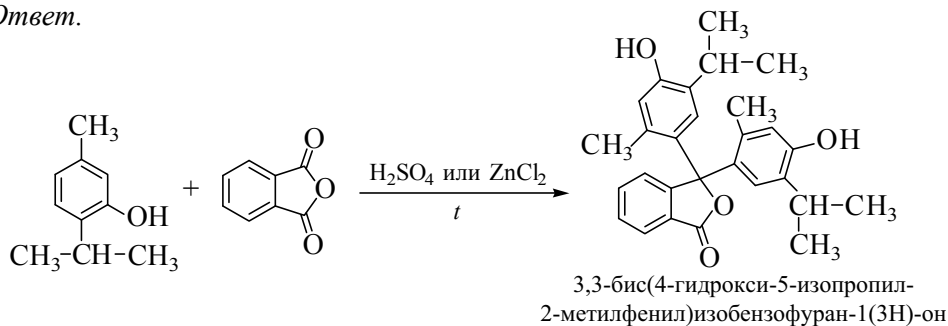
Напишите структурные формулы промежуточных соединений и продукта реакции.

Ответ.

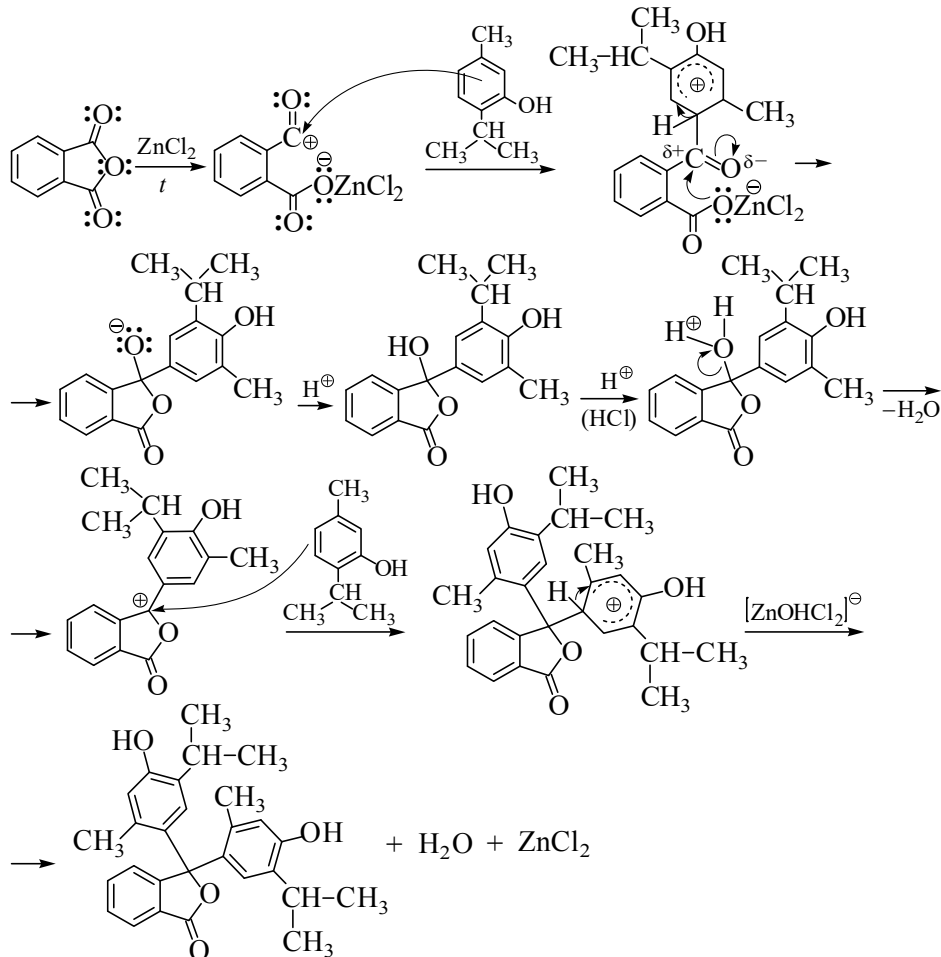


Задача 17.5. Напишите структурную формулу продукта реакции тимола с фталевым ангидридом в присутствии H_2SO_4 или ZnCl_2 . Предложите механизм этого взаимодействия.

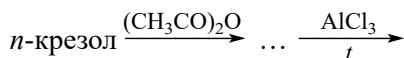
Ответ.



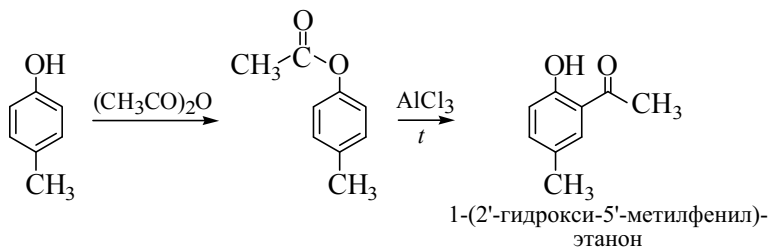
Механизм: активирование фталевого ангидрида с образованием электрофильной частицы с последующим электрофильным замещением по бензольному кольцу в активированное стерически наименее затрудненное положение:



Задача 17.6. Завершите превращения *n*-крезола.



Ответ.

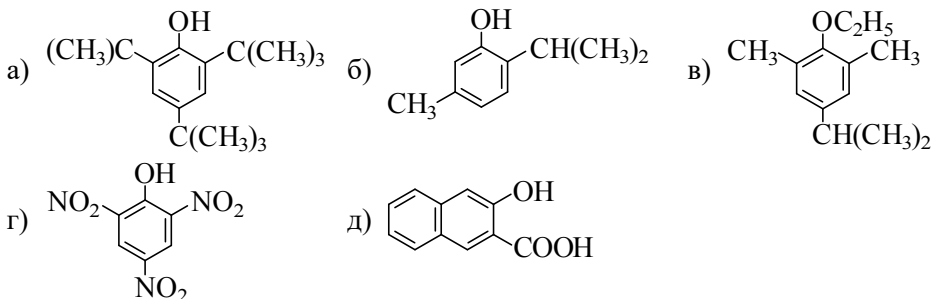


17.3. ЗАДАЧИ

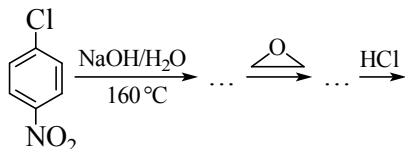
Задача 17.7. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) 4-аллил-2-метоксифенол (эвгенол, содержится в гвоздичном масле);
 б) 3,4,5-тригидроксibenзойная кислота (галловая кислота);
 в) 2-изопропил-5-метилфенол (тимол).

Задача 17.8. Назовите соединения по систематической номенклатуре. Дайте тривиальные названия.



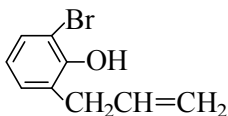
Задача 17.9. Завершите реакции. Назовите исходное вещество и продукты по систематической номенклатуре.



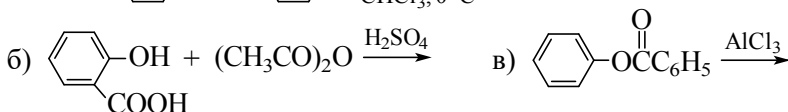
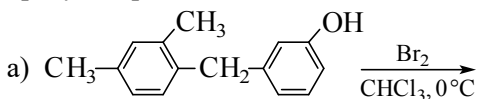
Задача 17.10. Предложите оптимальные схемы получения следующих соединений:

- а) фенол; б) 2,4,6-трис(*трет*-бутил)фенол;
 в) пикриновая кислота; г) салициловая кислота; д) салол; е) аспирин.

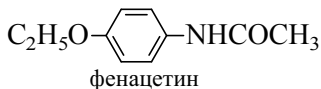
Задача 17.11. Предложите оптимальную схему получения следующего соединения:



Задача 17.12. Завершите превращение, дав объяснение результата. Назовите продукты реакций.



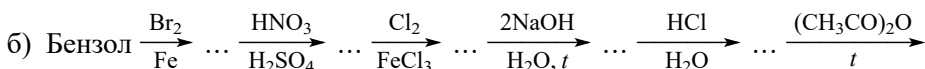
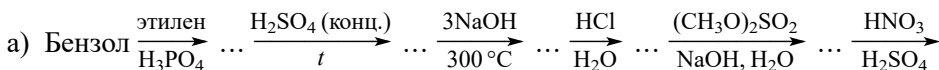
Задача 17.13. Предложите схему получения фенацетина. Укажите структурные формулы промежуточных соединений и условия реакций.



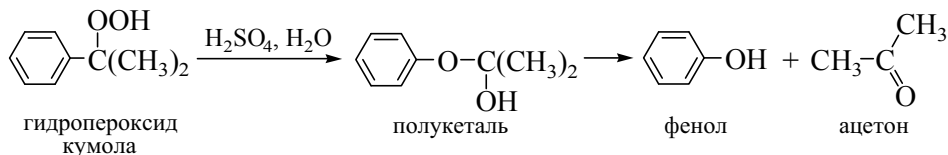
Задача 17.14. Предложите оптимальные схемы получения следующих соединений:

а) *трет*-бутилфениловый эфир; б) *о*-аллилфенол.

Задача 17.15. Заполните схемы превращений, установив строение всех соединений.

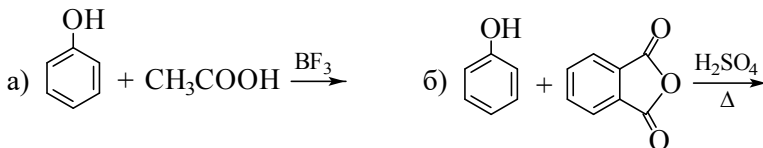


Задача 17.16. Разложение гидропероксида кумола в присутствии минеральной кислоты протекает как перегруппировка с промежуточным образованием полукетала ацетона. Предложите механизм каждой стадии.



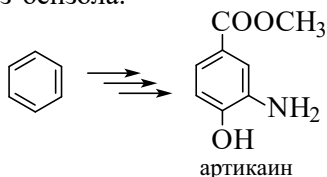
Задача 17.17. Объясните повышенную реакционную способность феноксид-иона в реакциях с электрофильными агентами. Предложите механизм реакций Кольбе–Шмитта и Реймера–Тимана.

Задача 17.18. Реакции Фриделя–Крафтса в присутствии AlCl_3 идут с фенолом неудовлетворительно. Завершите следующие реакции:

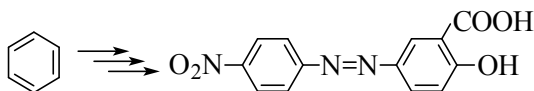


Предложите механизм этих реакций.

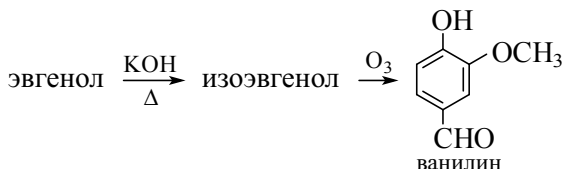
Задача 17.19. Артикаин обладает анестезирующим действием. Предложите схему его получения из бензола.



Задача 17.20. Ализарин желтый Р является индикатором и изменяет свой цвет с желтого на красный при увеличении щелочности среды до pH 11–12. Предложите схему получения этого индикатора, выбрав в качестве исходного соединения бензол.



Задача 17.21. Для промышленного получения ванилина было разработано несколько схем. Одна из них основывается на перегруппировке эвгенола в изоэвгенол в присутствии избытка щелочи и окислении изоэвгенола:

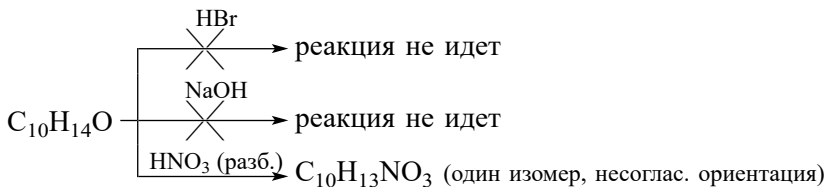


Напишите структурные формулы эвгенола и изоэвгенола.

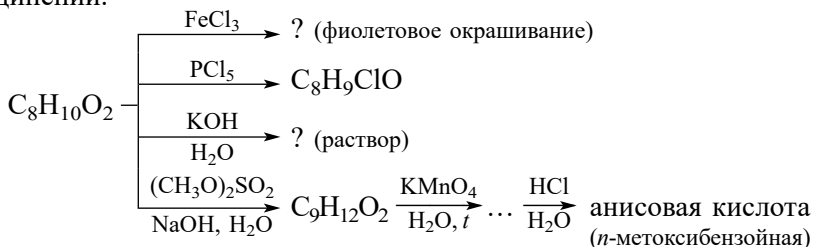
Задача 17.22. Соединение $C_9H_{12}O$ с водными растворами щелочей образует соли. В спектре ПМР этого вещества имеются три синглета: δ_1 2,10 м. д., δ_2 4,13 м. д. и δ_3 6,60 м. д. с соотношением интенсивностей 9:1:2. Определите строение соединения.

Задача 17.23. Раствор 4-нитрофеноксид-иона в воде окрашен в желтый цвет ($\lambda_{\text{макс}} = 400$ нм, $\epsilon = 15\,000$). Почему при подкислении раствора его окраска светлеет ($\lambda_{\text{макс}} = 320$ нм, $\epsilon = 9\,000$)?

Задача 17.24. Установите строение соединения $C_{10}H_{14}O$, если из его ПМР-спектра следует, что все связи $C_{sp^3}-H$ эквивалентны. Заполните схему превращений.

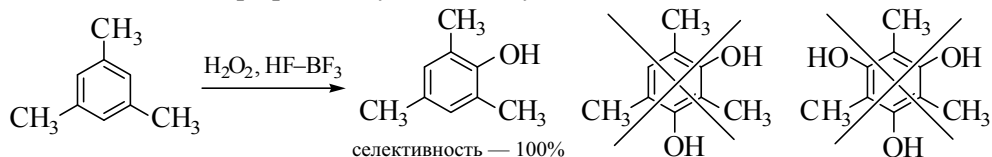


Задача 17.25. Заполните схему превращений, установив строение всех соединений.



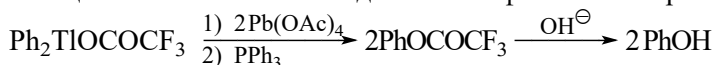
17.4. ЗАДАЧИ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

Задача 17.26 В реакциях гидроксирования аренов пероксидом водорода в присутствии системы $\text{HF}-\text{BF}_3$ только один атом водорода замещается на гидроксигруппу, а продукты ди- и полигидроксирования не образуются даже в следовых количествах. При этом результирующие фенолы, очевидно, являются более электроноизбыточными субстратами по сравнению с исходными ароматами и, соответственно, они должны легче гидроксироваться по электрофильному механизму.



Объясните селективность моногидроксирования аренов в этой реакции.

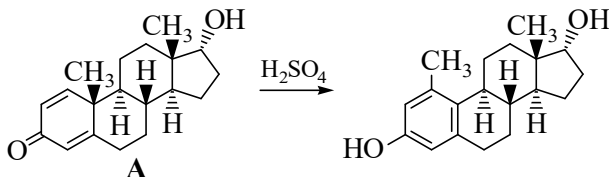
Задача 17.27. Объясните с позиции механизма, в чем состоит роль тетраацетата свинца в «таллиевом» методе синтеза фенолов из аренов:



Задача 17.28. Предложите механизм реакции и объясните изомерный состав продуктов:



Задача 17.29. Напишите механизм превращения диенонa А в метилэстрадиол:



17.5. ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

17.26. см. статью G. A. Olah, A. P. Fung, T. Keumi // *J. Org. Chem.*, 1981, 46, 4305.

17.27. см. статью E. C. Taylor, H. W. Atland, A. McKillop // *J. Org. Chem.*, 1975, 40, 2351.

17.28. см. статью F. G. Bordwell, K. L. Wellman // *J. Org. Chem.*, 1964, 29, 509.

Подсказка. Рассмотрите влияние атома брома на стабильность переходных состояний, приводящих к соответствующим изомерным продуктам.

17.29. см. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford Press, 2001, p. 989.

Глава 18 ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ. ЦИКЛИЧЕСКИЕ ЭФИРЫ

18.1. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Вильямсона реакция — получение простых эфиров по реакции S_N2 между алкилгалогенидами и алкоксид- или феноксид-ионом.

виц — приставка, показывающая, что заместители находятся при соседних атомах углерода; например, 1,2-циклогександиол — это *виц*-диол.

гем — приставка, показывающая, что заместители находятся у одного и того же атома углерода; например, 1,1-дихлорэтан — это *гем*-дихлорид.

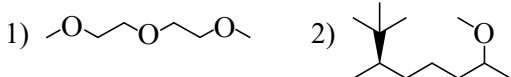
Краун-эфир — макроцикл с несколькими атомами кислорода; например, [12]-краун-4; [15]-краун-5; [18]-краун-6.

Пероксид — соединение, содержащее связь O—O.

Эпоксид — оксид алкена, **оксиран** — трехчленное гетероциклическое соединение с атомом кислорода в цикле.

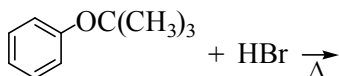
18.2. РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 18.1. Назовите следующие соединения. Где необходимо, определите конфигурацию стереоцентра.

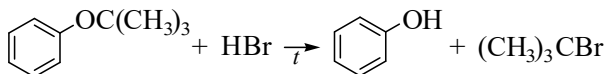


Ответ. 1) диметилловый эфир диэтиленгликоля (по ИЮПАК: 1-метокси-2-(2-метоксиэтокси)этан); 2) (3*R*)-7-метокси-2,2,3-триметилоктан.

Задача 18.2. Завершите реакцию. Предложите схему механизма.

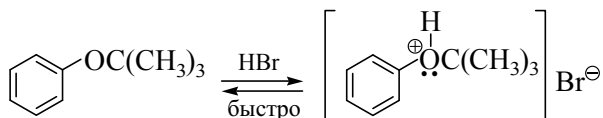


Ответ. Расщепление арилалкиловых эфиров всегда протекает только по связи O—алкил с образованием алкилгалогенида и фенола:

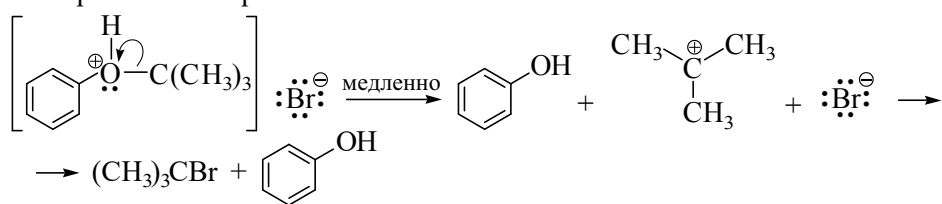


трет-Бутоксibenзол содержит третичную алкильную группу, следовательно, этот эфир будет расщепляться по механизму S_N1 . Схема механизма:

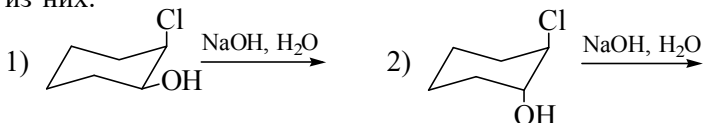
Стадия 1 — протонирование эфира с образованием бромид фенилалкилгидроксония:



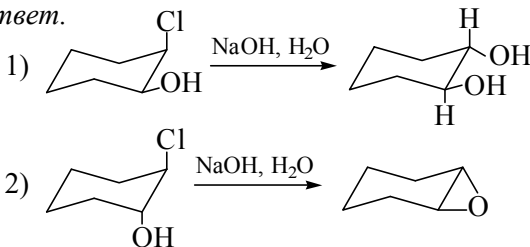
Стадия 2 — ионизация фенилалкилгидроксония с образованием устойчивого третичного карбокатиона:



Задача 18.3. Завершите следующие реакции. Объясните результат каждой из них.

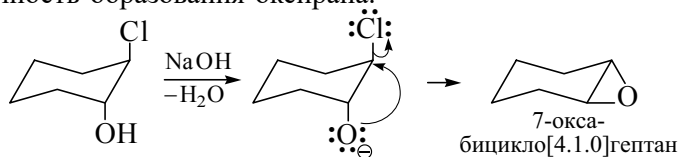


Ответ.

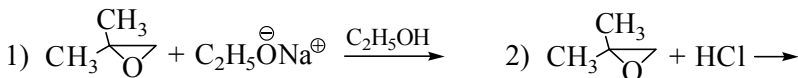


Первая реакция протекает по механизму S_N2 , замещение галогена на гидроксильную группу проходит с обращением конфигурации.

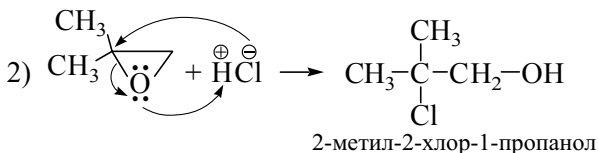
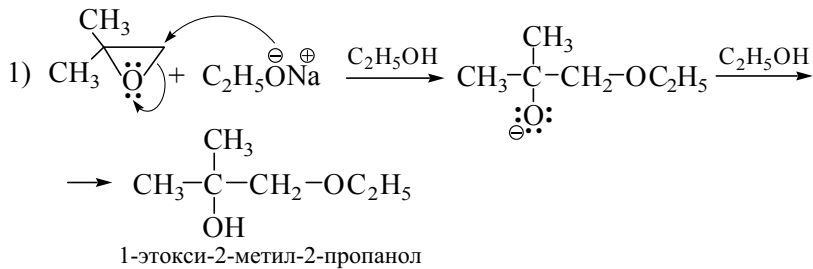
Во второй S_N2 -реакции вступающая группа O^- и уходящая группа Cl^- находятся в антиперипланарной ориентации, что обуславливает стереоспецифичность образования оксирана.



Задача 18.4. Завершите реакции. Назовите продукт каждой из них по номенклатуре ИЮПАК.



Ответ.



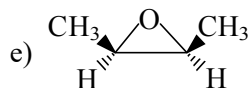
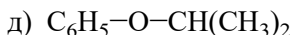
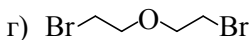
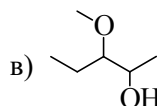
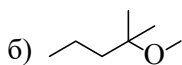
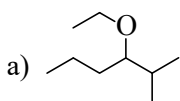
18.3. ЗАДАЧИ

Задача 18.5. Назовите следующие соединения по радикало-функциональной номенклатуре:

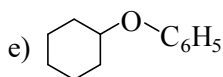
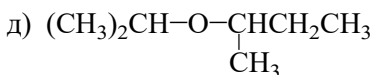
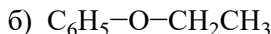
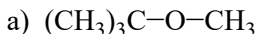
- а) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$; б) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$;
 в) $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

Задача 18.6. Предложите подходящие схемы получения эфиров, перечисленных в задаче 18.5. Примените реакцию Вильямсона.

Задача 18.7. Назовите по систематической номенклатуре ИЮПАК соединения. Там, где необходимо, определите конфигурацию хиральных центров.



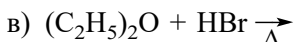
Задача 18.8. Предложите оптимальный способ получения каждого из перечисленных ниже эфиров. Примените реакцию Вильямсона.



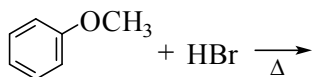
Задача 18.9. Завершите следующие реакции:



Задача 18.10. Завершите реакции. Если они обратимы, покажите, в какую сторону сдвинуто равновесие.

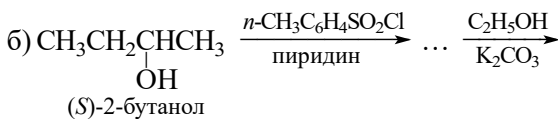
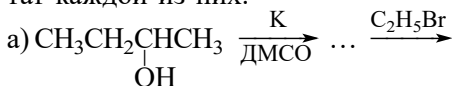


Задача 18.11. Завершите реакцию. Предложите схему механизма.

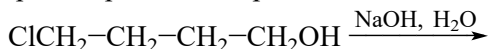


Задача 18.12. Нагревание аллилфенилового эфира при высокой температуре ведет к перегруппировке Кляйзена. Предложите механизм этой перегруппировки, который объясняет строение продукта реакции.

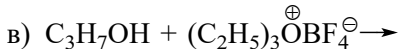
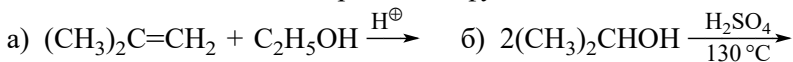
Задача 18.13. Завершите реакции. Предскажите стереохимический результат каждой из них.



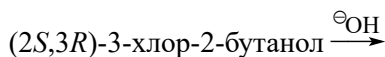
Задача 18.14. Завершите реакцию. Предложите ее механизм.



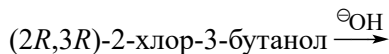
Задача 18.15. Завершите следующие реакции. Назовите конечные продукты по систематической и радикало-функциональной номенклатуре.



Задача 18.16. Завершите реакцию. Дайте трехмерное изображение продукта с учетом стереохимии. Назовите его по систематической номенклатуре.



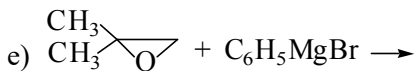
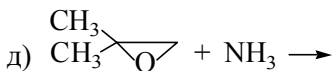
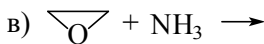
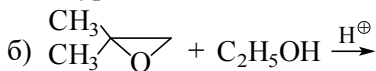
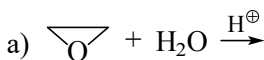
Задача 18.17. Завершите реакцию. Дайте трехмерное изображение продукта с учетом стереохимии. Назовите его по систематической номенклатуре.



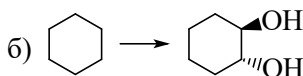
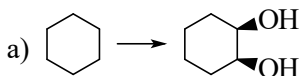
Задача 18.18. Завершите реакции. Дайте трехмерное изображение продукта каждой из них с учетом стереохимии. Назовите продукты.



Задача 18.19. Завершите следующие реакции. Назовите продукт каждой из них по систематической номенклатуре.

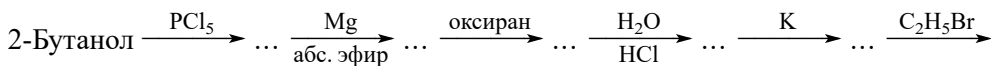


Задача 18.20. Предложите оптимальные пути следующих превращений:

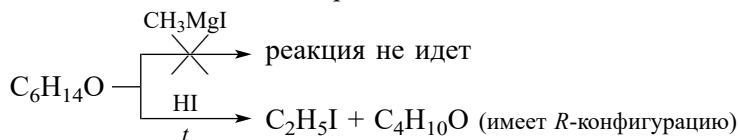


Задача 18.21. При обработке 3,3,5-триметил-1-метиленциклогексана 3-хлорпероксибензойной кислотой (1) или $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$, затем $\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$ (2) получают два различных эпоксида. Изобразите их структуры. Дайте объяснение.

Задача 18.22. Заполните схему превращения. Назовите все соединения.



Задача 18.23. Установите строение соединения $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$, зная, что оно оптически активно. Напишите все реакции.



Задача 18.24. В спектре ПМР соединения $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ есть два синглета с соотношением интенсивностей 3 : 2. Установите строение соединения.

Задача 18.25. На рисунках 18.1 и 18.2 приведены масс-спектры 1-метоксибутана и 2-метоксибутана. Определите, какой спектр соответствует каждому соединению.

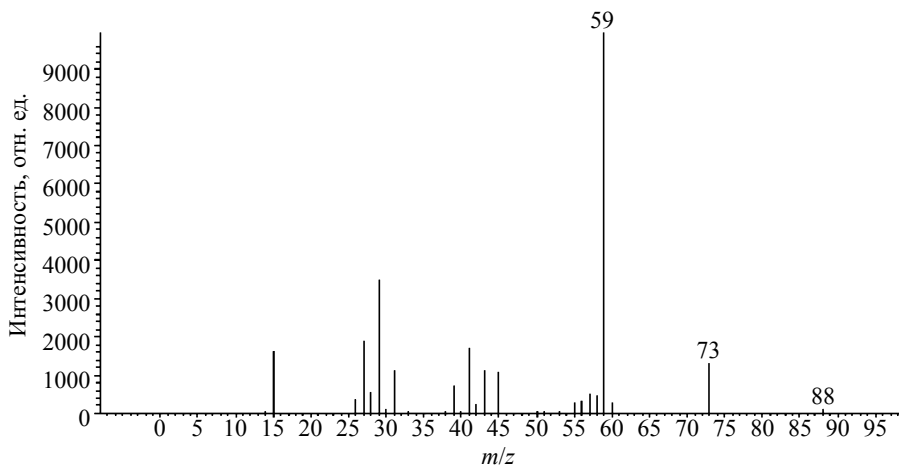


Рис. 18.1

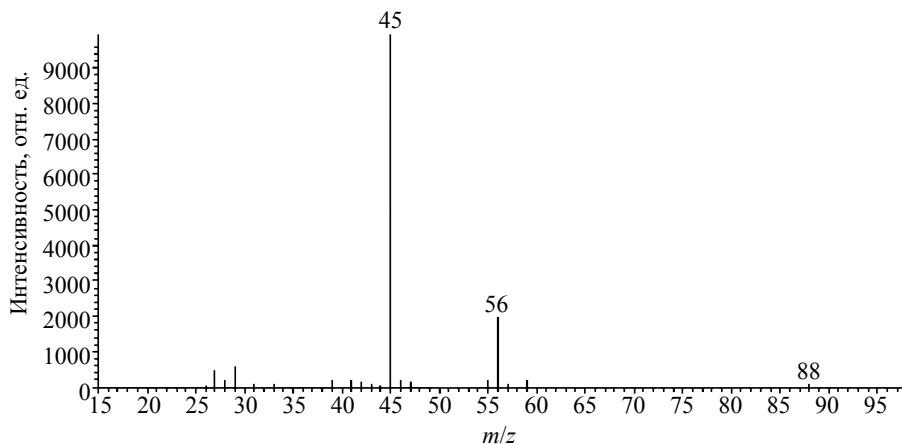


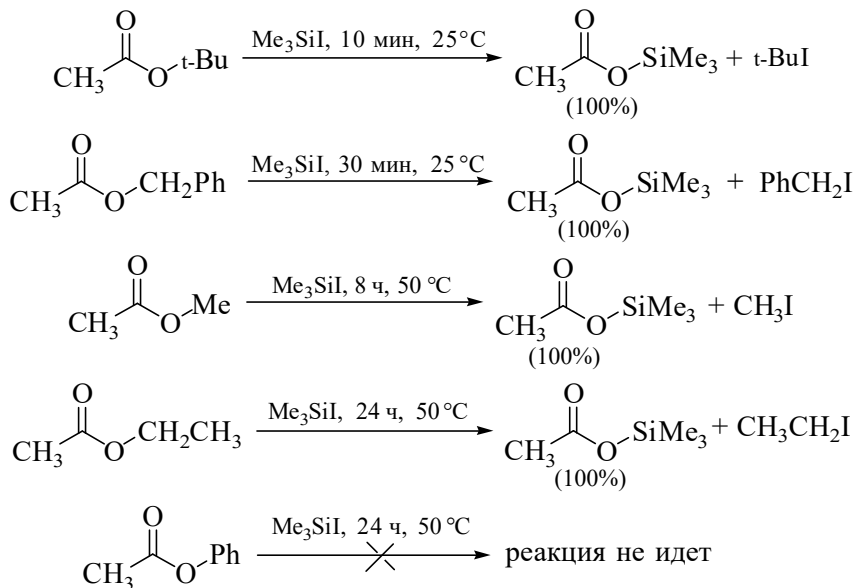
Рис. 18.2

18.4. ЗАДАЧИ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

Задача 18.26. Предложите простой метод синтеза триметилиодсилана Me_3SiI из триметилхлорсилана Me_3SiCl .

Задача 18.27. Объясните, почему бензиловые и *трет*-бутиловые эфиры карбоновых кислот расщепляются легче триметилсилилиодидом, чем ме-

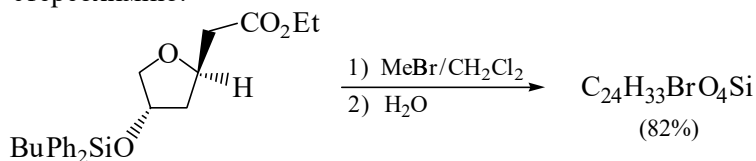
тиловые и этиловые, а фениловые эфиры вообще не вступают в реакцию с Me_3SiI .



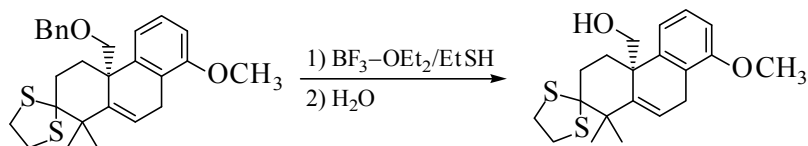
Задача 18.28. Предложите структуры продуктов в реакциях расщепления несимметричных простых эфиров триметилсилилиодидом:



Задача 18.29. Изобразите структурную формулу продукта реакции, укажите его стереохимию.



Задача 18.30. Предложите механизм реакции дебензилирования:



В чем состоит роль этилмеркаптана в этом превращении и почему избирательно расщепляется бензиловый, а не метиловый эфир?

18.5. ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

- 18.26.** см. статьи: (1) М. Е. Jung, М. А. Lyster // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, 99, 968.
(2) М. Г. Воронков, Ю. И. Худобин // *Изв. Акад. Наук, Отд. Хим. Наук.*, 1956, 713.

Пояснение. Селективно синтезировать Me_3SiI прямой реакцией замещения хлора на иод не представляется возможным — здесь получаются равновесные смеси Me_3SiI и Me_3SiCl .

- 18.27.** см. статью М. Е. Jung, М. А. Lyster // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, 99, 968.

Подсказка. Предложите механизм реакции, выявите скоростьлимитирующую стадию и рассмотрите влияние заместителя R в $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{R}$ на скорость этой стадии.

- 18.28.** см. статью М. Е. Jung, М. А. Lyster // *J. Org. Chem.*, 1977, 42, 3761.

Подсказка. Обе реакции протекают селективно — в каждом случае получаются только два продукта, один из которых является иод-производным, а другой — триметилсилиловым эфиром спирта.

- 18.29.** см. статью Y. Guindon, M. Therien, Y. Girard, C. Yoakim // *J. Org. Chem.*, 1987, 52, 1680.

- 18.30.** см. статью K. Fuji, K. Ichikawa, M. Node, E. Fujita // *J. Org. Chem.*, 1979, 44, 1661.

Подсказка. Эффективная работа системы BF_3/EtSH в реакциях дебензилирования объясняется удачным сочетанием активатора (жесткой кислоты Льюиса) и мягкого нуклеофила (этилмеркаптана).

Глава 19 АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

19.1. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Азин — продукт конденсации по карбонильной группе двух молекул альдегида или кетона с гидразином.

Альдегид — соединение, содержащее формильную группу и имеющее общую формулу

$$\text{R}-\text{C}(\text{O})\text{H}.$$

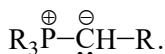
Альдольная конденсация — реакция конденсации двух молекул альдегида или кетона, одна из которых ионизирована с образованием енолята, а другая вступает в реакцию по карбонильной группе в неионизированной форме. Продуктом альдольной конденсации является β -гидроксиальдегид (альдоль).

Арилгидразон — продукт взаимодействия альдегида или кетона по карбонильной группе с арилгидразином.

Ацеталь — продукт присоединения двух молекул спирта к молекуле альдегида по карбонильной группе.

Байера–Виллигера реакция — реакция окисления кетона пероксидом карбоновой кислоты с образованием сложного эфира.

Виттига реакция — реакция альдегида или кетона по карбонильной группе с реактивом Виттига, сопровождаемая получением алкена. Реактивом Виттига называют фосфоран общего строения



Енол — таутомерная форма альдегида или кетона, не содержащая карбонильную группу, но имеющая в своем составе гидроксигруппу при двойной связи.

Енолизация — процесс перехода кетоформы в енольную форму. Енолизация протекает как термодинамически контролируемый процесс в водных и спиртовых щелочах при быстром взаимопревращении кетонной и енольной форм. Енолизация протекает как кинетически контролируемый процесс в присутствии очень сильных оснований в апротонных растворителях, т. е. в условиях, при которых взаимные превращения кетоформы и енольной формы затруднены.

Имин — производное альдегида или кетона, в котором карбонильная группа заменена на группу $\text{C}=\text{N}$. Производное альдегида называют **альдимином**, а производное кетона — **кетимином**.

Канницаро реакция — реакция, в ходе которой из двух молекул альдегида, не содержащих водородные атомы при $\text{C}(\alpha)$ -атоме, образуются спирт и соль карбоновой кислоты.

Кеталь — продукт присоединения двух молекул спирта к молекуле кетона по карбонильной группе.

Кетен — соединение, содержащее кумулированные $C=C$ - и $C=O$ -связи.

Кето-форма — таутомер альдегида или кетона, содержащий карбонильную группу.

Кляйзена–Шмидта реакция — перекрестная кротоновая конденсация, протекающая с участием ароматического альдегида и енолизируемого алифатического альдегида или кетона.

Кижнера–Вольфа реакция — реакция восстановления карбонильной группы в альдегиде или кетоне действием гидразина в присутствии щелочи.

Кротоновая конденсация — реакция альдольной конденсации, завершающаяся дегидратацией альдоля и образованием α,β -ненасыщенного альдегида или кетона.

Перекрестная альдольная (кротоновая) конденсация — реакция альдольной (кротоновой) конденсации, в которой участвуют молекулы двух различных альдегидов или кетонов.

Полуацеталь — продукт присоединения одной молекулы спирта по карбонильной группе альдегида.

Полукеталь — продукт присоединения одной молекулы спирта по карбонильной группе кетона.

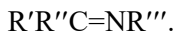
Прямое присоединение — реакция присоединения 1,2-типа к α,β -ненасыщенному альдегиду или кетону.

Семикарбазон — продукт взаимодействия альдегида или кетона с семикарбазидом по карбонильной группе.

Сопряженное присоединение — реакция присоединения 1,4-типа к α,β -ненасыщенному альдегиду или кетону.

Тиосемикарбазон — продукт взаимодействия альдегида или кетона с тиосемикарбазидом по карбонильной группе.

Шиффа основание — соединение общей формулы



19.2. РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

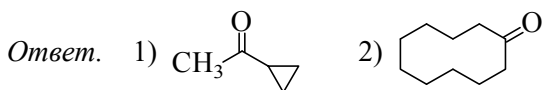
Задача 19.1. Назовите следующие соединения по радикало-функциональной номенклатуре:



Ответ. 1) изопропил(циклопентил)кетон; 2) *трет*-бутил(метил)кетон.

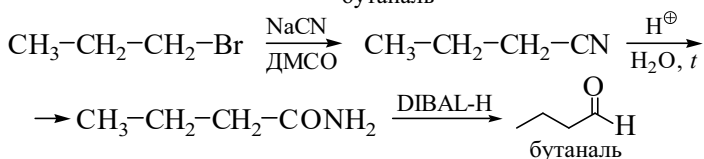
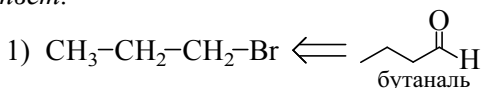
Задача 19.2. Напишите структурные формулы для следующих соединений:

1) метилциклопропилкетон; 2) циклодеканон.

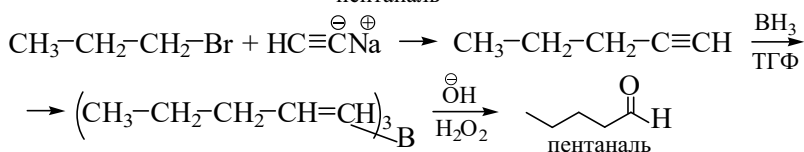
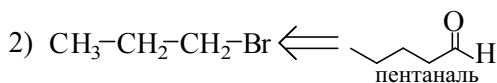


Задача 19.3. Напишите реакции, с помощью которых из 1-бромпропана можно получить: бутаналь, пентаналь, 2-пентанон, ацетальдегид, пропаналь, формальдегид.

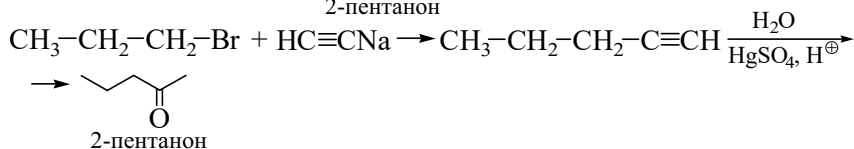
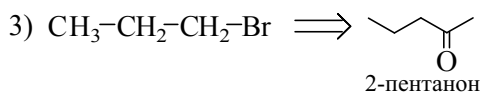
Ответ.



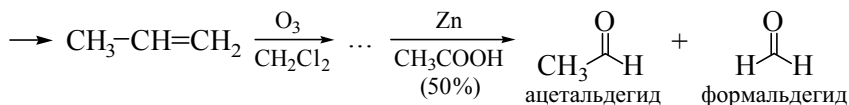
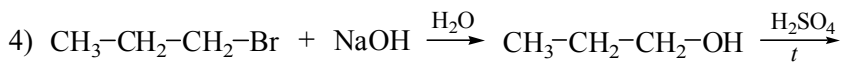
(DIBAL-H — диизобутилалюмогидрид)



пентаналь

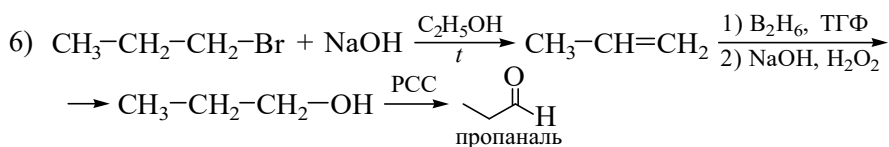
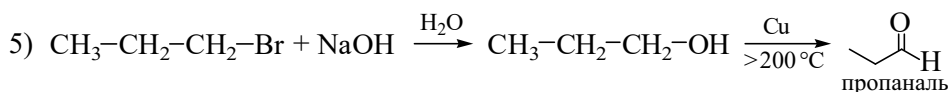


2-пентанон



ацетальдегид

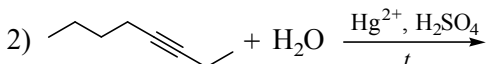
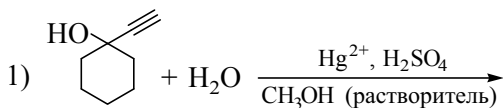
формальдегид



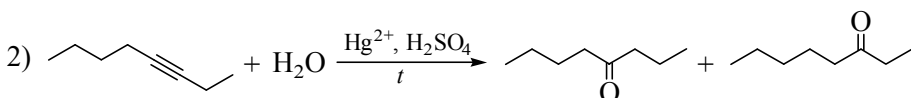
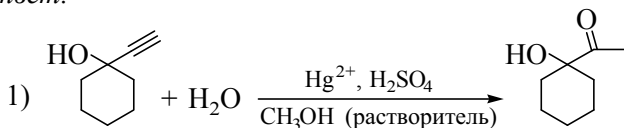
пропаналь

(PCC — пиридиний хлорхромат)

Задача 19.4. Завершите реакции. Какая из этих реакций малоприспособна для препаративных целей?

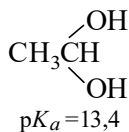
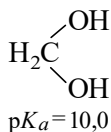


Ответ.



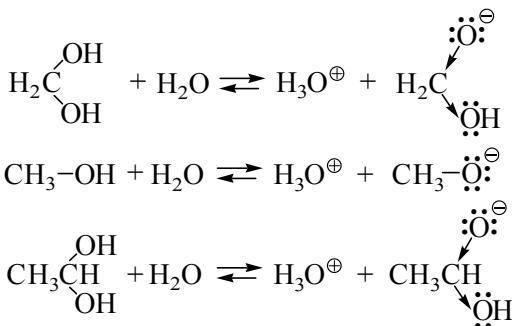
Вторая реакция малоприспособна для препаративных целей, поскольку протекает с образованием трудноразделимой смеси двух изомеров.

Задача 19.5. Гидраты альдегидов и кетонов являются значительно более сильными кислотами, чем спирты ($\text{p}K_a \approx 16\text{--}19$):



Предложите объяснение этому факту.

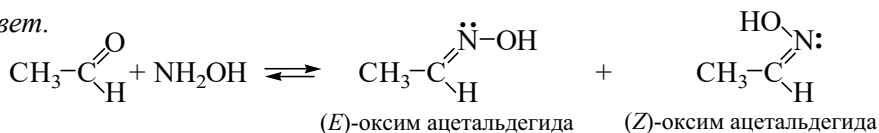
Ответ.



Анионы $\text{HO--CH}_2\text{O}^-$ и $\text{HO--CH}(\text{CH}_3)\text{O}^-$ более стабильны, чем CH_3O^- , благодаря электроноакцепторному эффекту группы OH.

Задача 19.6. Реакция ацетальдегида с гидроксиламином дает продукт, имеющий два CH_3 -дублета в ПМР-спектре. Предложите объяснение.

Ответ.

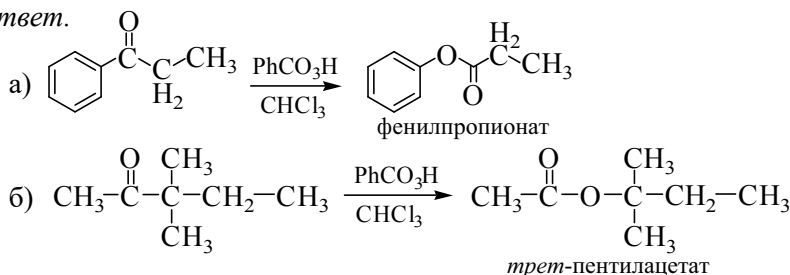


Продукт взаимодействия гидроксиламина и ацетальдегида представляет собой смесь *E* и *Z*-изомеров, поэтому в ПМР-спектре следует ожидать два дублета метильных групп.

Задача 19.7. Какие продукты преимущественно образуются при окислении следующих кетонов по Байеру–Виллигеру:

- а) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_3$; б) 3,3-диметил-2-пентанон?

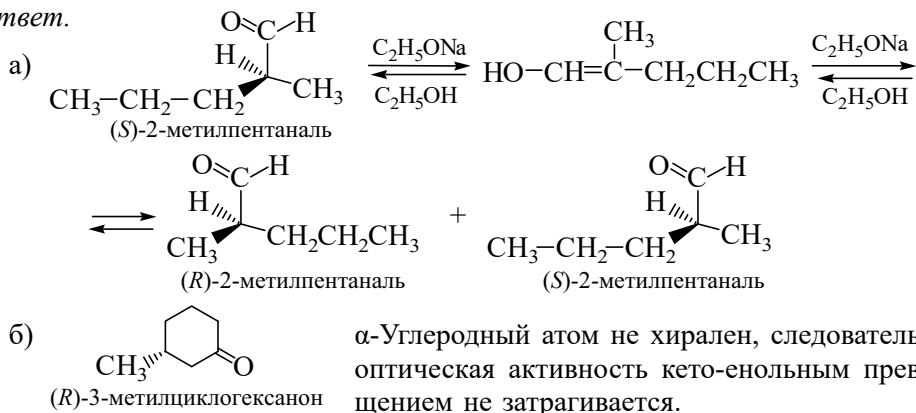
Ответ.



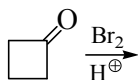
Задача 19.8. Какие из следующих соединений будут подвергаться рацемизации в этаноле в присутствии этилата натрия:

- а) (*S*)-2-метилпентаналь; б) (*R*)-3-метилциклогексанон?

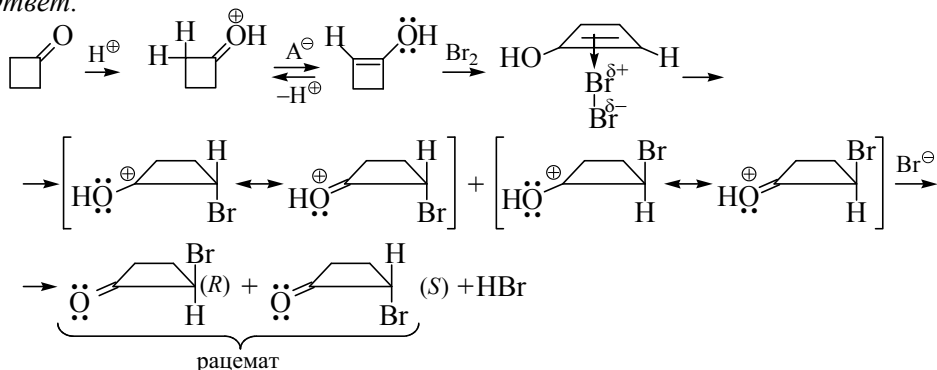
Ответ.



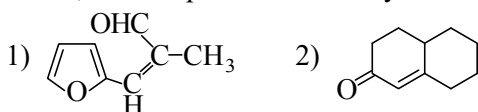
Задача 19.9. Завершите следующую реакцию. Предскажите ее стереохимический результат. Предложите объяснение.



Ответ.

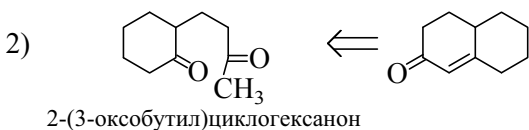
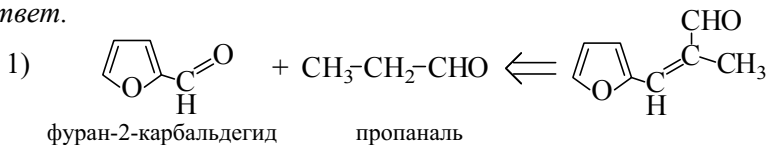


Задача 19.10. Напишите структурные формулы исходных альдегидов и кетонов, из которых можно получить следующие соединения:

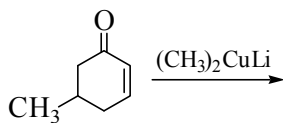


Назовите исходные соединения по систематической номенклатуре.

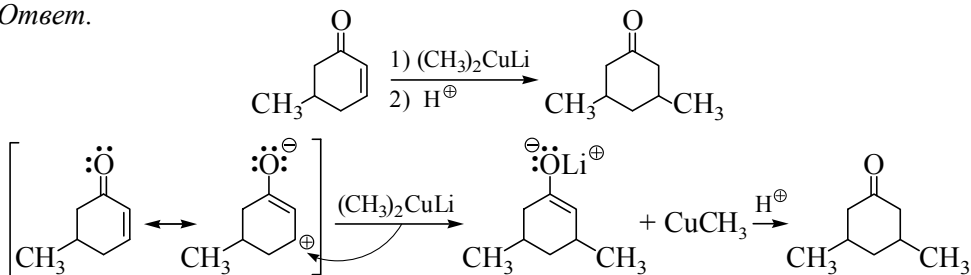
Ответ.



Задача 19.11. Завершите реакцию. Предложите ее механизм.

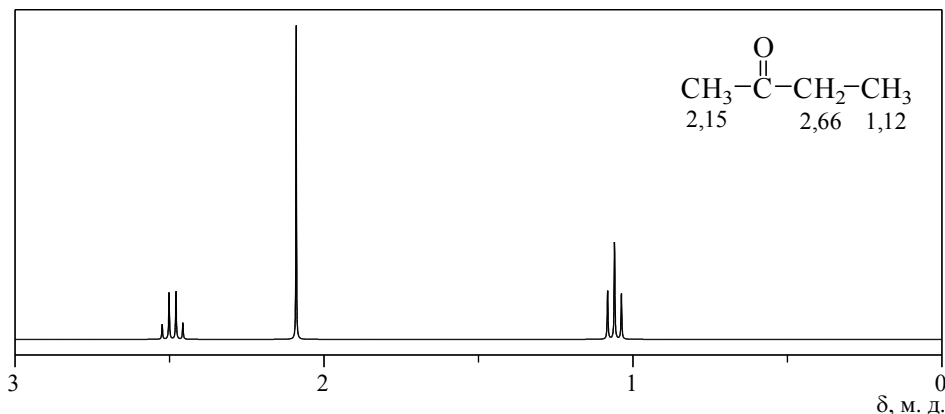


Ответ.



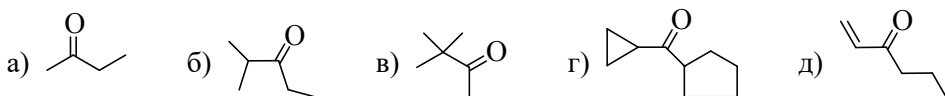
Задача 19.12. Определите строение соединения C_4H_8O , у которого в ИК-спектре наблюдается интенсивная полоса поглощения при 1725 см^{-1} , а в спектре ПМР присутствуют три резонансных сигнала: δ_1 1,12 м. д. (триплет, 3Н), δ_2 2,15 м. д. (синглет, 3Н), и δ_3 2,66 м. д. (квадруплет, 2Н).

Ответ. Это — бутанон. Интенсивная полоса поглощения в ИК-спектре при 1725 см^{-1} принадлежит кето-группе. Синглет (3Н) в спектре ПМР принадлежит одиночной метильной группе. Триплет и квадруплет характерны для CH_2 - и CH_3 -групп, сигналы которых расщепляются друг на друга в этильном фрагменте.



19.3. ЗАДАЧИ

Задача 19.13. Назовите соединения по радикало-функциональной номенклатуре.



Задача 19.14. Назовите соединения, перечисленные в предыдущей задаче, по номенклатуре ИЮПАК.

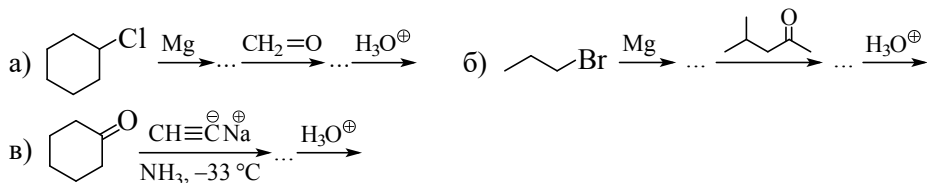
Задача 19.15. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) диметилацеталь пропаналя; б) β -хлормасляный альдегид;
 в) гидразон пропанона; г) оксим циклононанона;
 д) фенилгидразон *n*-метоксибензальдегида.

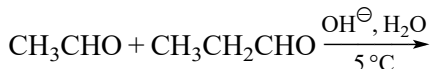
Задача 19.16. Напишите структурные формулы следующих альдегидов и кетонов:

- а) изобутилнеопентилкетон; б) *трет*-бутилциклогексилкетон;
 в) 3,3-диметилциклогексанкарбальдегид; г) 3-метилциклопентанон;
 д) 4-оксоциклогексанкарбальдегид; е) 2-метил-4-оксогексаль.

Задача 19.17. Напишите структурные формулы промежуточных и конечных продуктов следующих превращений:

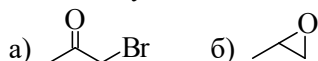


Задача 19.18. Напишите структурные формулы всех продуктов альдольной конденсации:

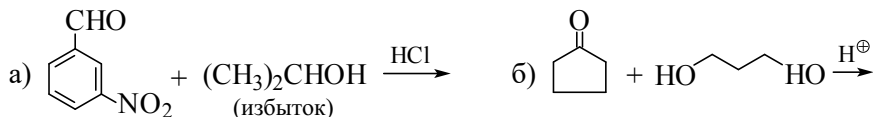


Задача 19.19. Будут ли (*R*)-3-метил-3-фенилбутаналь и (*R*)-3-метил-2-пентанон подвергаться рацемизации в этаноле в присутствии этилата натрия?

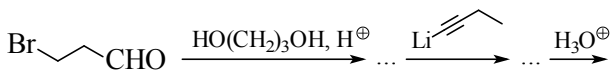
Задача 19.20. Покажите, в каких условиях из ацетона можно гладко получить следующие соединения:



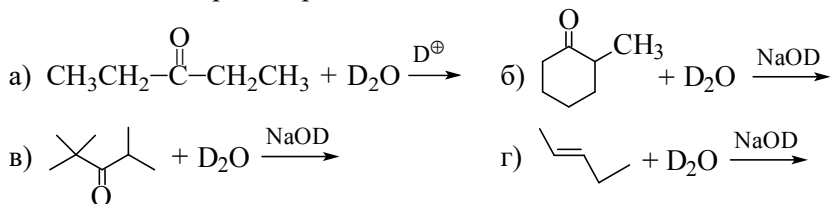
Задача 19.21. Завершите реакции. Назовите полученные соединения.



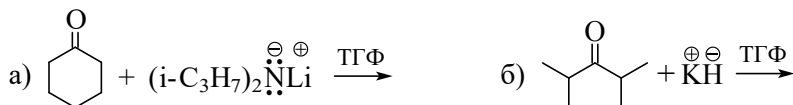
Задача 19.22. Напишите структурные формулы промежуточных и конечных продуктов следующих превращений:



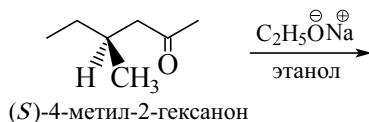
Задача 19.23. Завершите реакции.



Задача 19.24. Завершите реакции. Если они являются равновесными, оцените значения констант равновесия.



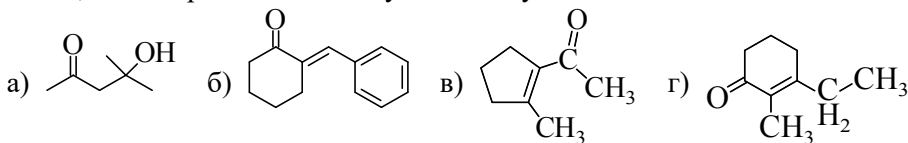
Задача 19.25. Завершите реакцию. Если она обратима, укажите, в какую сторону смещено равновесие. Объясните стереохимический результат.



Задача 19.26. Какие исходные реагенты необходимо применить, чтобы получить следующие алкены:

- а) б) в) 2-метил-2-пентен;
г) 2,2-диметил-3-гексен; д) 3-метил-2-пентен.

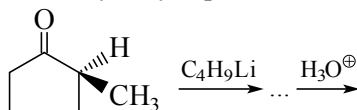
Задача 19.27. Напишите структурные формулы исходных альдегидов и кетонов, из которых можно получить следующие соединения:



Назовите исходные соединения по систематической номенклатуре.

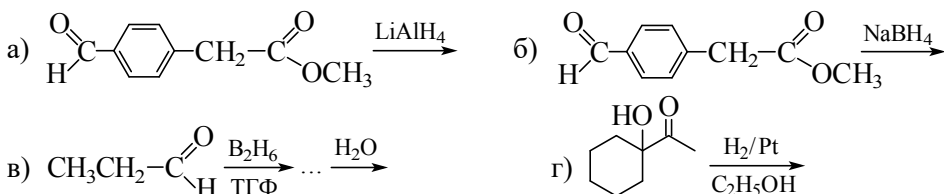
Задача 19.28. Реакция пропаналя с метилмагнийбромидом сопровождается получением вторичного спирта. Напишите его структурную формулу. Предскажите стереохимический результат. Ответ поясните.

Задача 19.29. Завершите следующую реакцию:

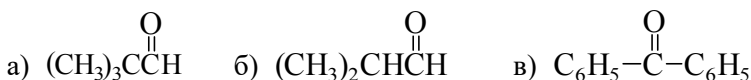


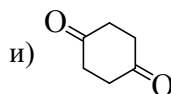
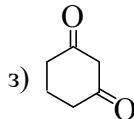
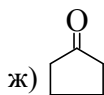
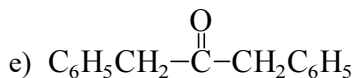
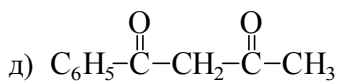
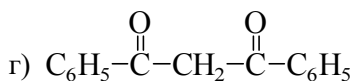
Сколько изомеров образуется? Какой из них преобладает? Предложите объяснение.

Задача 19.30. Завершите следующие реакции:



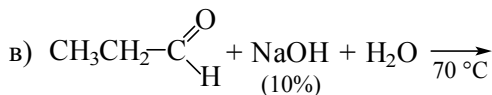
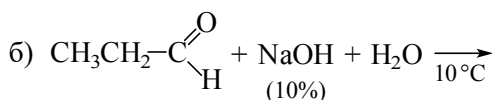
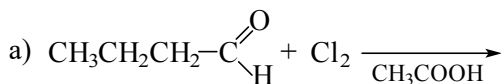
Задача 19.31. Напишите енольные таутомерные формы следующих соединений. Объясните, почему для некоторых соединений енольные формы отсутствуют.



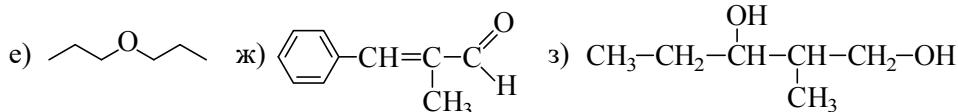
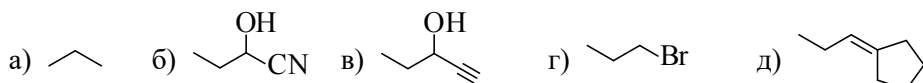


Для каких соединений содержание енольных форм является наиболее высоким?

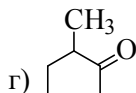
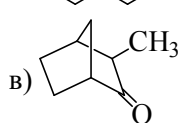
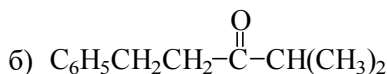
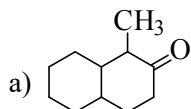
Задача 19.32. Завершите следующие реакции:



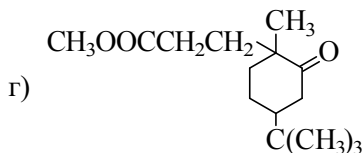
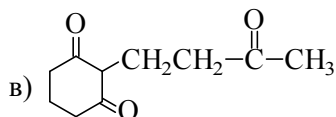
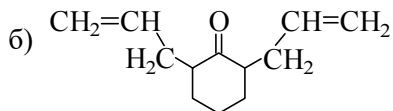
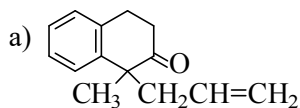
Задача 19.33. Напишите реакции, с помощью которых из пропаналя можно получить следующие соединения:



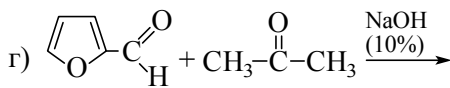
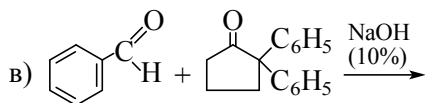
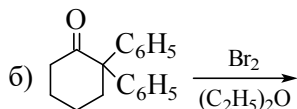
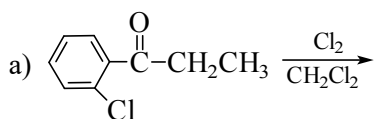
Задача 19.34. Напишите структурные формулы всех возможных енолятов для каждого из следующих кетонов. В каждом случае укажите, какой енолят является наиболее устойчивым.



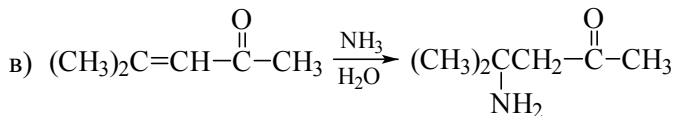
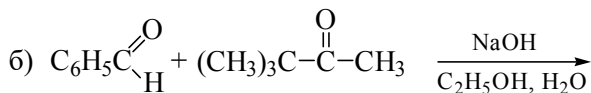
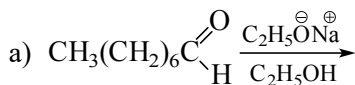
Задача 19.35. Предложите исходные соединения и условия реакции для получения каждого из следующих кетонов. Примените реакцию S_N2 с участием енолят-иона.



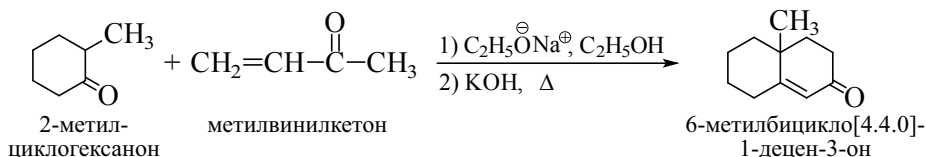
Задача 19.36. Завершите следующие реакции. Предложите схемы механизмов, по которым протекает каждая из них.



Задача 19.37. Завершите следующие реакции. Предложите механизмы, по которым протекает каждая из них.

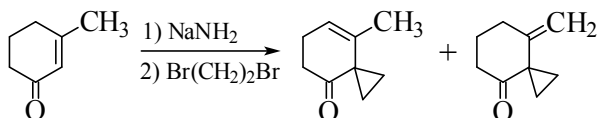


Задача 19.38. Приведенная ниже реакция носит название аннелирования по Робинсону.



Предложите последовательность отдельных стадий, которые составляют ее механизм.

Задача 19.39. При алкилировании 3-метилциклогексен-2-она 1,2-дибромэтаном образуются следующие продукты:

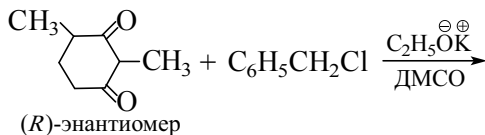


Предложите схему механизма протекающих при этом реакций.

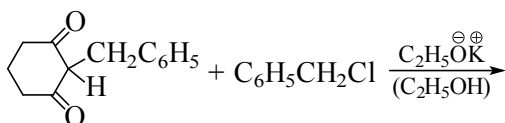
Задача 19.40. Расположите в ряд увеличения кислотности следующие СН-кислоты:

- а) $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ б) $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$
 в) $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ г) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_3$
 д) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ е) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

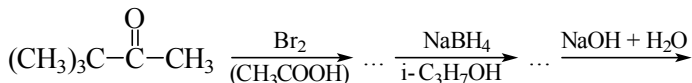
Задача 19.41. Завершите реакцию. Предложите ее механизм, предскажите стереохимический результат. Назовите продукт по систематической номенклатуре.



Задача 19.42. Завершите реакцию. Предложите механизм.

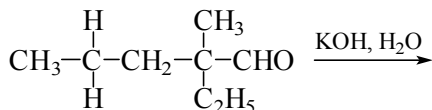


Задача 19.43. Завершите превращение. Предложите строение промежуточных и конечного продуктов.



Назовите конечный продукт. Предскажите стереохимический результат.

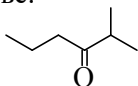
Задача 19.44. Напишите структурную формулу продукта реакции. Предскажите ее стереохимический результат. Назовите продукт по систематической номенклатуре.



Задача 19.45. Продуктом взаимодействия 1,4-бензохинона с HCl является хлоргидрохинон. Предложите механизм этого превращения.

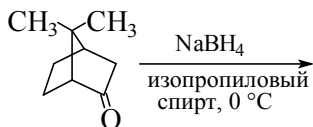
Задача 19.46. В ходе тщательной очистки паральдегида удается выделить два изомера. Один из изомеров имеет в спектре ^{13}C ЯМР только два сигнала, а другой изомер — четыре сигнала. Какое строение имеют эти изомеры?

Задача 19.47. Предположите, какие енольные формы могут образоваться при енолизации пропилизопропилкетона. Укажите, какая из них образуется в преобладающем количестве.



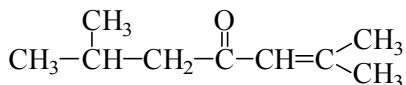
Задача 19.48. Изобразите все таутомерные формы 2,4-пентандиона. В сторону какой формы смещено таутомерное равновесие? Предложите объяснение.

Задача 19.49. Завершите реакцию, обратив внимание на стереохимию процесса восстановления.



Предложите объяснение строению и относительному содержанию продуктов восстановления.

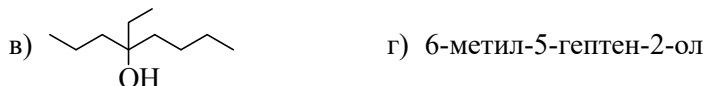
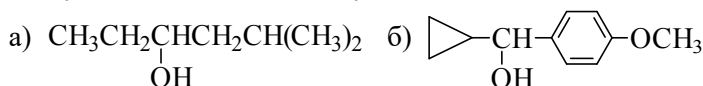
Задача 19.50. На основе ретросинтетического анализа и принимая изобутен в качестве подходящего исходного соединения, предложите схему получения 2,6-диметилгепт-2-ен-4-она.



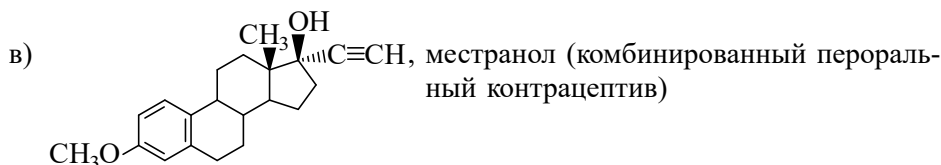
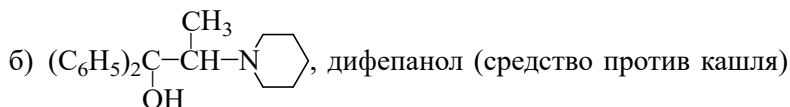
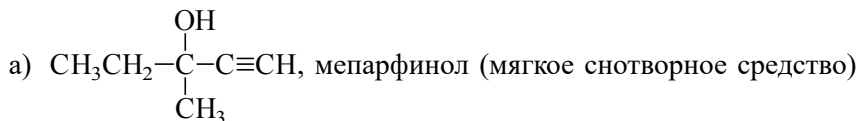
Задача 19.51. Предложите пути превращения 2-хлорпропана в следующие соединения:

- а) 3-метил-2-бутанон; б) 2,3,4-триметил-3-пентанол;
в) 2,4-диметил-3-пентанол.

Задача 19.52. На основе ретросинтетического анализа предложите структуры предшественников (или их синтетических эквивалентов) в синтезе следующих целевых молекул:



Задача 19.53. Покажите структуры предшественников (среди которых имеются металлоорганические реагенты), которые должны быть применены на последних стадиях синтеза следующих лекарств:



Задача 19.54. 2-Гептанон — одно из соединений, ответственных за запах некоторых сортов сыра. Проведите ретросинтетический анализ синтеза 2-гептанона. Укажите предшественников на каждой стадии.

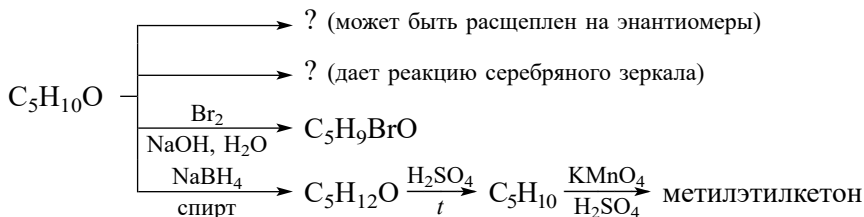
Задача 19.55. Установите структуру соединения $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, которое в ИК-спектре имеет интенсивную полосу поглощения при 1738 см^{-1} , а в спектре ПМР содержит три резонансных сигнала: δ_1 1,24 м. д. (дублет, 6H), δ_2 3,01 м. д. (мультиплет, 1H), и δ_3 9,5 м. д. (дублет, 1H).

Задача 19.56. В области длин волн 200–400 нм соединение **А** имеет две полосы поглощения: $\lambda_{1\text{макс}} = 236\text{ нм}$ ($\varepsilon_1 = 12\,000$) и $\lambda_{2\text{макс}} = 314\text{ нм}$ ($\varepsilon_2 = 20$), а соединение **Б** — одну полосу поглощения: $\lambda_{\text{макс}} = 280\text{ нм}$ ($\varepsilon = 15$). Соотнесите данные УФ-спектров со структурами 2-пентанона и 3-пентен-2-она. Какие электронные переходы возможны в каждом случае?

Задача 19.57. Какие продукты преимущественно образуются при окислении следующих кетонов по Байеру-Виллигеру?

а) циклогексанон; б) метилциклогексилкетон.

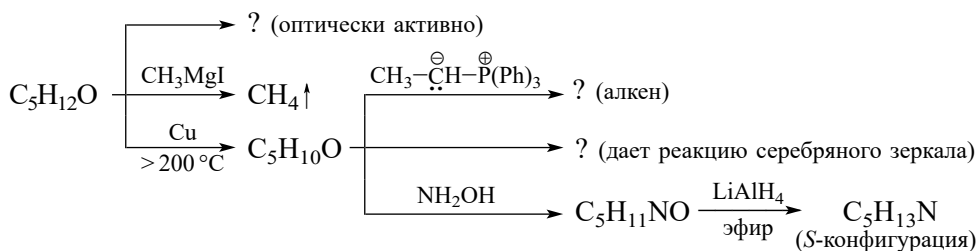
Задача 19.58. Заполните схему превращений, установив строение всех соединений.



Задача 19.59. Заполните схему превращений, установив строение всех соединений.

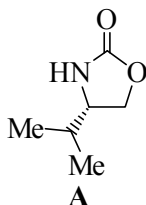


Задача 19.60. Заполните схему превращений, установив строение всех соединений.

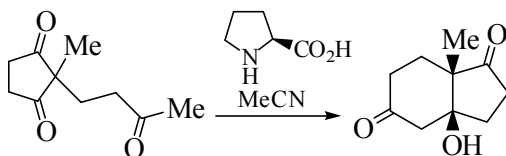


19.4. ЗАДАЧИ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

Задача 19.61. Из какого доступного природного сырья можно получить хиральный оксазолидинон **A** для реакции Эванса? Предложите схему его синтеза.

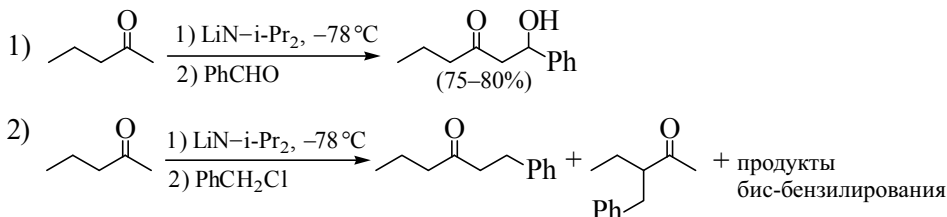


Задача 19.62. Объясните, в чем состоит роль органического катализатора — пролина — в реакциях альдольной конденсации? Почему результирующий продукт образуется в оптически чистом виде?

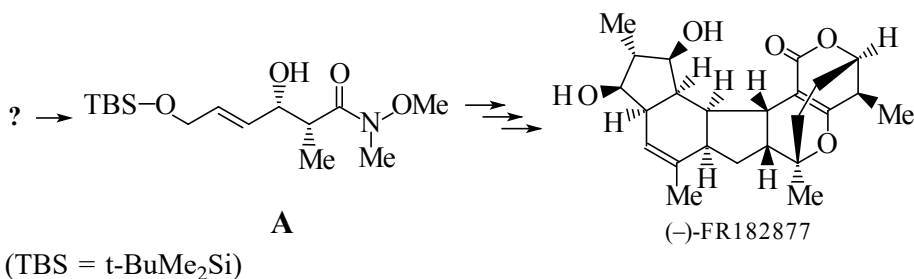


Задача 19.63. При обработке 2-пентанона последовательно диизопропиламидом лития и бензальдегидом при -78°C региоселективно образуется продукт альдольной конденсации по метильной группе [уравнение (1)].

Однако при замене бензальдегида на бензилхлорид в результате реакции образуется смесь изомерных продуктов бензилирования, а также аддуктов бис-бензилирования [уравнение (2)]. Предложите объяснение потери региоселективности в реакции с бензилхлоридом.



Задача 19.64. Предложите схему асимметрического синтеза эфира гидроксамовой кислоты **A** — интермедиата в полном синтезе противоракового препарата (–)-FR182877.



19.5. ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

19.61. см. статью A. Evans, J. Bartroli, T. L. Shih // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, 103, 2127.

19.62. см. статьи (1) Z. G. Hajos, D. R. Parrish // *J. Org. Chem.*, 1974, 39, 1615.
(2) R. A. Micheli, Z. G. Hajos, Noal Cohen, D. R. Parrish, L. A. Portland, W. Sciamanna, M. A. Scott, P. A. Wehrli // *J. Org. Chem.*, 1975, 40, 675.

Подсказка. Альдольная конденсация может активироваться вторичными аминами, которые, взаимодействуя с карбонильным фрагментом, образуют высококонуклеофильные енамины.

19.63. см. статью G. Stork, G. A. Kraus, G. A. Garcia // *J. Org. Chem.*, 1974, 39, 3459.

Подсказка. Сравните относительные скорости взаимодействия литиевого енолята с бензальдегидом и бензилхлоридом, исходя из электрофильности последних.

19.64. см. статью C. D. Vanderwal, D. A. Vosburg, E. J. Sorensen // *Org. Lett.*, 2001, 3, 4307.

Подсказка. Используйте асимметрическую реакцию альдольной конденсации по Эвансу.

Глава 20 КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

20.1. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Амид карбоновой кислоты — соединение, содержащее карбамидную группу $R-C(O)NH_2$.

Аридта-Эйстера реакция — способ превращения карбоновой кислоты в ее следующий гомолог:



Ацилирования реакция — реакция введения ацильной группы в молекулу органического соединения.

Бородина–Хундикера реакция — реакция декарбоксилирования серебряной соли карбоновой кислоты под действием галогена в безводном органическом растворителе.

Габриэля реакция — синтез первичного амина при взаимодействии галогеналкана с фталимидом калия и последующем гидролизе полученного N-алкилимида.

Галогенангидрид карбоновой кислоты — соединение общей формулы $R-C(O)X$, содержащее галогенангидридную группу.

Гелля–Фольгарда–Зелинского реакция — реакция галогенирования карбоновой кислоты в присутствии фосфора, приводящая к получению α -галогензамещенной карбоновой кислоты.

Гофмана реакция — реакция, в ходе которой амид карбоновой кислоты превращается в амин с укорочением углеродной цепи амида на один атом углерода.

Декарбоксилирование — реакция карбоновой кислоты или ее соли, сопровождаемая отщеплением молекулы CO_2 .

Дикмана реакция — внутримолекулярная конденсация сложного эфира дикарбоновой кислоты, протекающая по типу конденсации Кляйзена с образованием 5- или 6-членного циклического β -кетозэфира.

Жир — сложный триэфир, образованный глицерином и одной, двумя или тремя неразветвленными насыщенными или ненасыщенными карбоновыми кислотами: пальмитиновой $C_{15}H_{31}COOH$, стеариновой $C_{17}H_{35}COOH$, олеиновой $C_{17}H_{33}COOH$, линолевой $C_{17}H_{31}COOH$. Как правило, жиры плавятся при температуре выше комнатной.

Карбоновая кислота — соединение, содержащее карбоксильную группу $COOH$.

Кляйзена сложноэфирная конденсация — реакция самоконденсации эфира карбоновой кислоты в присутствии этилата натрия, сопровождаемая получением эфира β -кетокрбоновой кислоты.

Кнёвенагеля реакция — реакция альдегида или кетона со сложным эфиром β -дикрбоновой кислоты в присутствии слабого основания, приводящая к получению α,β -ненасыщенной кислоты.

Масло — сложный триэфир, образованный глицерином и ненасыщенными карбоновыми кислотами. Как правило, масла плавятся при температуре ниже комнатной. Чем больше двойных $C=C$ -связей содержит триацилглицерин, тем ниже его температура плавления.

Михаэля реакция — реакция сопряженного присоединения нуклеофила к α,β -ненасыщенной системе. Первоначально реакцией Михаэля называли взаимодействие малонового эфира с α,β -ненасыщенным карбонильным соединением в присутствии основания.

Мыло — соль высшей карбоновой кислоты и щелочного металла; стеарат натрия — твердое мыло, стеарат калия — жидкое мыло.

Нитрил — органическое соединение, содержащее нитрильную группу CN .

Омыление — щелочной гидролиз сложного эфира карбоновой кислоты.

Перезтерификация — превращение одного сложного эфира в другой под действием соответствующего спирта в присутствии катализатора (кислоты или основания).

Перкина реакция — реакция ароматического альдегида с ангидридом карбоновой кислоты в присутствии слабого основания, приводящая к получению α,β -ненасыщенной кислоты.

Реформатского реакция — реакция альдегидов и кетонов с α -бромэфирами в присутствии цинка, приводящая к получению β -гидроксикрбоновой кислоты.

Розенмунда реакция — реакция восстановления хлорангидрида до альдегида, которая проводится как каталитическое гидрирование на «отравленном» катализаторе — $Pd/BaSO_4$ с добавкой хиолина и серы.

Сложный эфир карбоновой кислоты — соединение, содержащее сложноэфирную группу $C(O)OR'$.

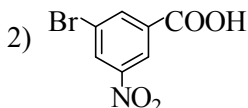
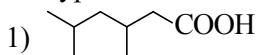
Фишера–Шпайера реакция — реакция карбоновой кислоты со спиртом в присутствии сильной минеральной кислоты, которая ведет к получению сложного эфира.

Шоттена–Баумана реакция — реакция ацилирования спиртов или аминов хлорангидридами карбоновых кислот в присутствии водного раствора щелочи.

Этерификация — реакция получения сложного эфира.

20.2. РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 20.1. Назовите следующие соединения по систематической номенклатуре:



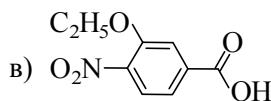
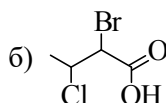
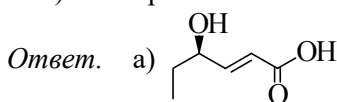
Ответ. 1) 3,5-диметилгексановая кислота; 2) 3-бром-5-нитробензойная кислота.

Задача 20.2. Напишите структурную формулу для следующих соединений:

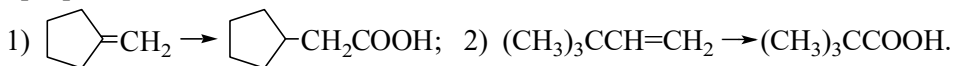
а) (*R*)-4-гидрокси-(2*E*)-гексеновая кислота;

б) α-бром-β-хлормасляная кислота;

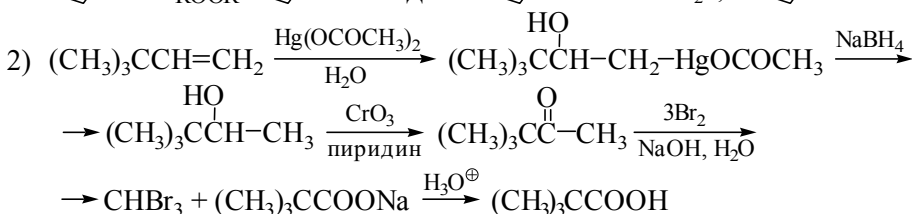
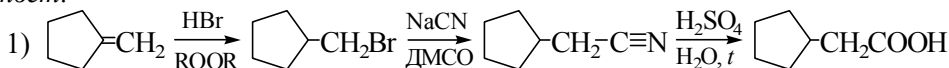
в) 4-нитро-3-этоксibenзойная кислота.



Задача 20.3. Покажите, каким образом можно осуществить следующие превращения:



Ответ.



Задача 20.4. Укажите, какой из двух способов — через реактив Гриньяра или через нитрил — более предпочтителен для реализации следующих превращений:

а) бромбензол $\rightarrow$ бензойная кислота;

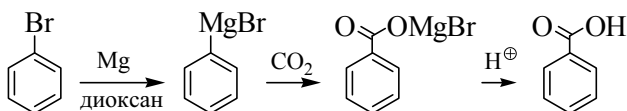
б) 3-хлорпропанол $\rightarrow$ 4-гидроксибутановая кислота;

в) *трет*-бутилхлорид $\rightarrow$ пивалевая кислота;

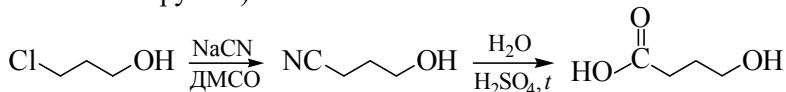
г) *n*-нитробензилхлорид $\rightarrow$ *n*-нитрофенилуксусная кислота.

Ответ.

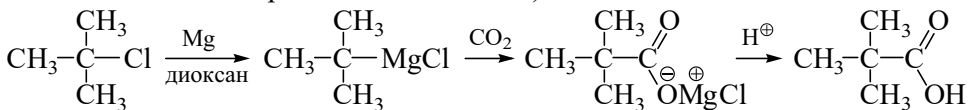
а) через реактив Гриньяра (замещение галогена на цианогруппу в неактивированном арилгалогениде затруднено, в то время как образование реактива Гриньяра можно провести в диоксане):



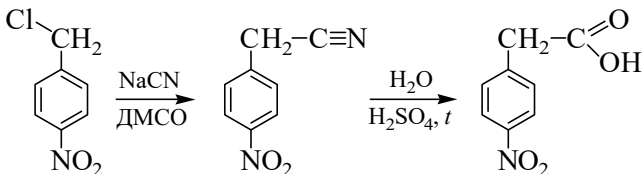
б) через нитрил (предпочтительно замещение, по механизму S_N2 , поскольку использование реактива Гриньяра осложняется наличием гидроксильной группы):



в) через реактив Гриньяра (бимолекулярное нуклеофильное замещение галогена на нитрил с $t\text{-BuCl}$ не идет):



г) через нитрил (наличие нитрогруппы затрудняет получение реактива Гриньяра):



Задача 20.5. Укажите в каждой паре кислот, какая сильнее:

1) $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{COOH}$ или $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$

2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ или $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$

3) $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ или $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

Ответ.

1) $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{COO}^- < (\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$

2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- < \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$

3) $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- > \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$

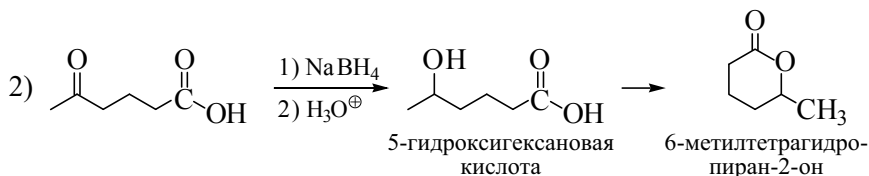
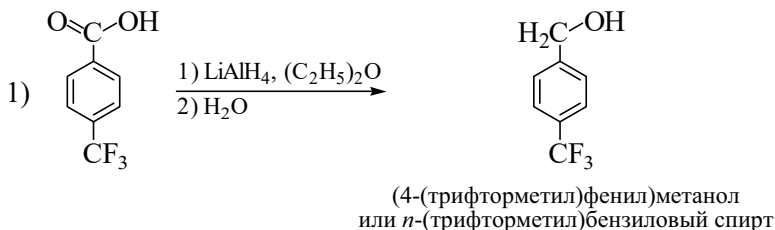
Пояснение. Чем устойчивее образующийся при диссоциации анион (сопряженное основание), тем сильнее кислота. Электронодонорные заместители дестабилизируют анион и тем самым снижают силу кислоты. Электроноакцепторные заместители стабилизируют образующийся анион и увеличивают силу кислоты. Чем дальше по цепи заместитель от карбоксильной группы, тем слабее его влияние.

Задача 20.6. Завершите следующие реакции. Напишите структурные формулы продуктов, назовите их.

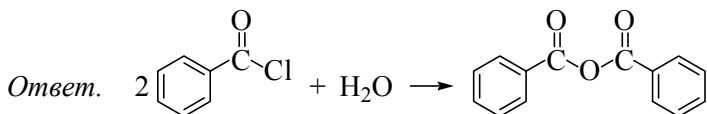
а) n -(трифторметил)бензойная кислота $\xrightarrow[2) \text{H}_2\text{O}]{1) \text{LiAlH}_4, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}}$

б) 5-оксогексановая кислота $\xrightarrow[2) \text{H}_3\text{O}^+]{1) \text{NaBH}_4}$

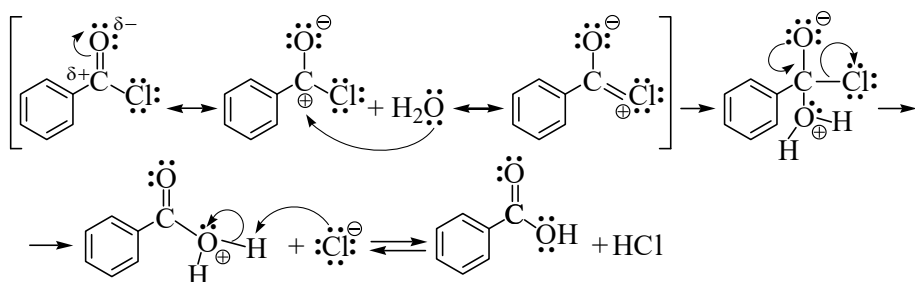
Ответ.



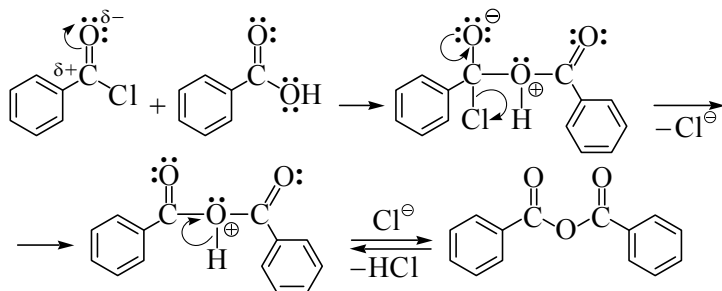
Задача 20.7. Бензойный ангидрид может быть получен взаимодействием 2 молей бензоилхлорида с 1 молем воды. Предложите схему механизма протекающих при этом превращений.



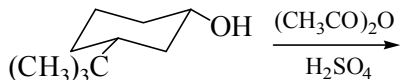
1. Гидролиз хлорангидрида бензойной кислоты:



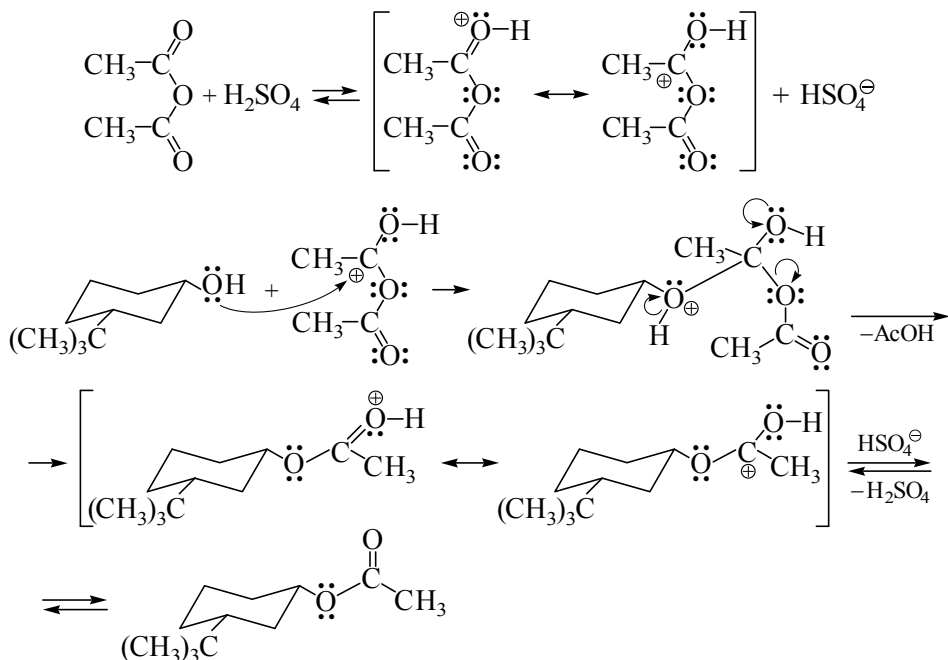
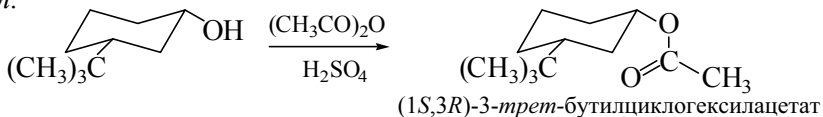
2. Взаимодействие полученной кислоты со вторым молем хлорангидрида:



Задача 20.8. Завершите реакцию. Назовите продукт по систематической номенклатуре. Укажите конфигурацию. Предложите механизм.

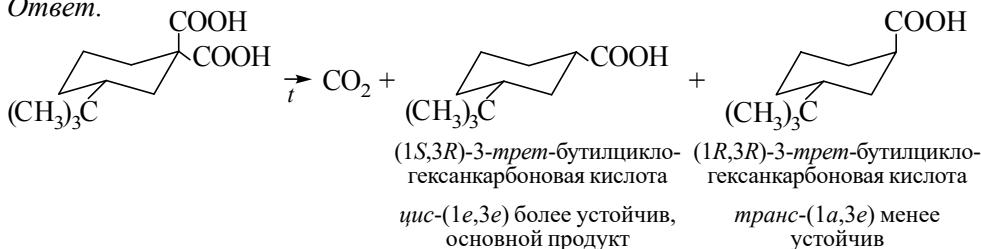


Ответ.



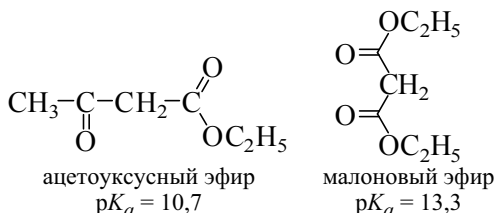
Задача 20.9. При нагревании 3-трет-бутилциклогексан-1,1-дикарбоновой кислоты образуются два изомерных продукта. Назовите их по систематической номенклатуре. Определите конфигурацию. Предположите, какой изомер является преобладающим.

Ответ.

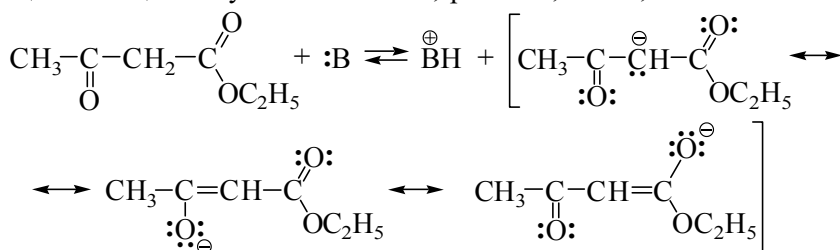


Задача 20.10. Ацетоуксусный и малоновый эфиры являются сильными СН-кислотами: их значения pK_a равны 10,7 и 13,3 соответственно. Предложите объяснение этому факту. Напишите все резонансные структуры их сопряженных оснований. Укажите, какие из енолятных структур наиболее устойчивы.

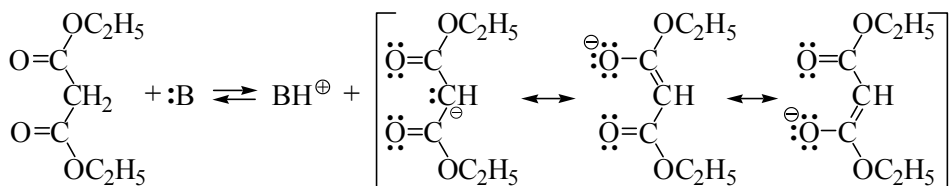
Ответ.



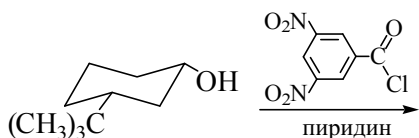
Группа COCH_3 лучше стабилизирует отрицательно заряженный реакционный центр по сравнению с группой COOEt : например, значения констант σ , оценивающих такую способность, равны 0,87 и 0,74 соответственно.



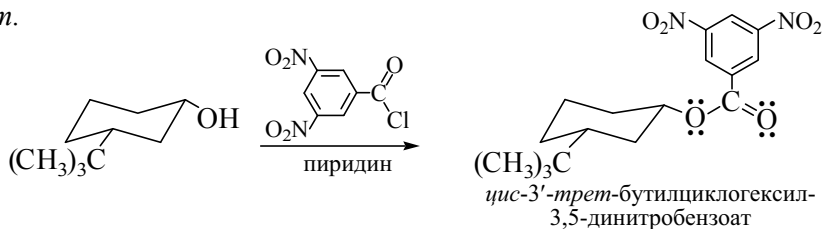
Наиболее устойчивы резонансные структуры, у которых отрицательный заряд находится на электроотрицательном атоме кислорода.

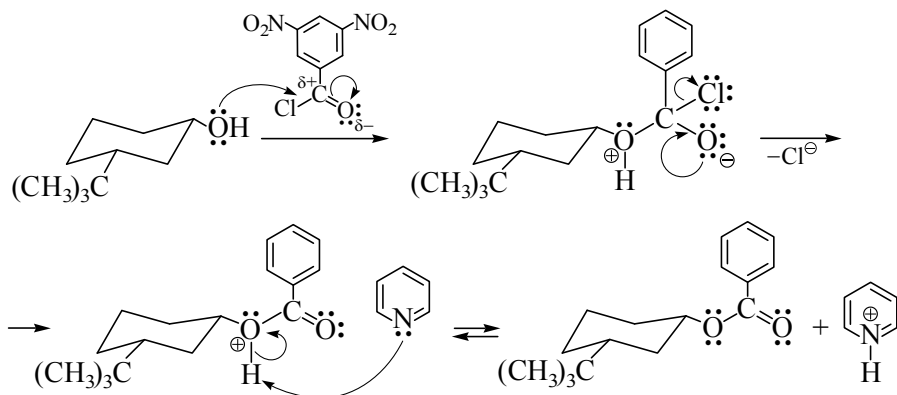


Задача 20.11. Завершите реакцию. Назовите продукт по систематической номенклатуре. Укажите конфигурацию. Предложите механизм.



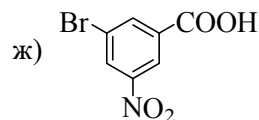
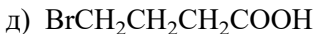
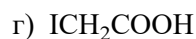
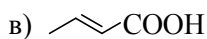
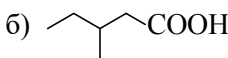
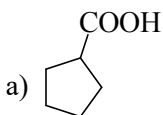
Ответ.





20.3. ЗАДАЧИ

Задачи 20.12. Назовите соединения по систематической номенклатуре.



Задача 20.13. Напишите структурную формулу для каждого из следующих соединений:

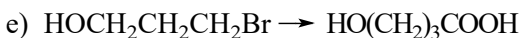
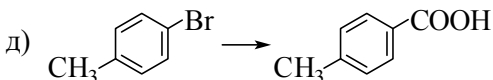
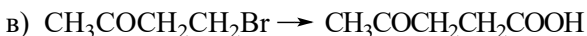
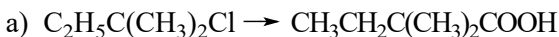
а) β -броммасляная кислота;

б) γ -этоксивалериановая кислота;

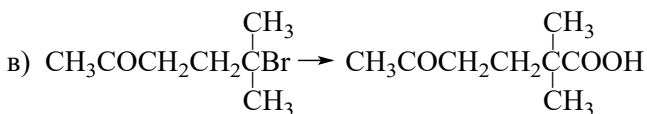
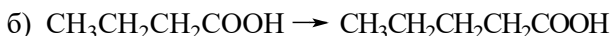
в) гексановая кислота;

г) *цис*-2-бутеновая кислота.

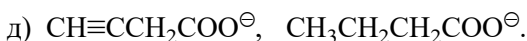
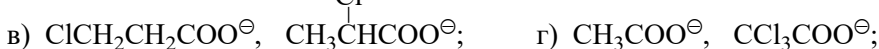
Задача 20.14. Покажите, каким образом можно осуществить следующие превращения:



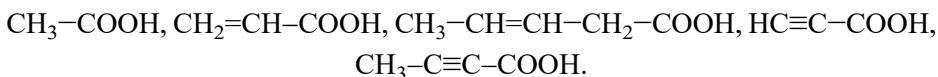
Задача 20.15. Покажите, каким образом можно осуществить следующие превращения:



Задача 20.16. Определите, какой из анионов в приведенных парах является более сильным основанием:



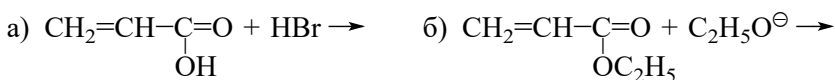
Задача 20.17. Расположите следующие кислоты в порядке увеличения их кислотности:



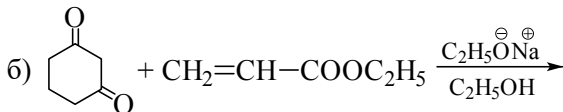
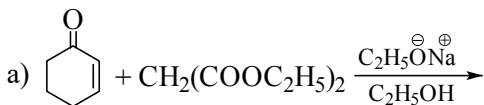
Отнесите следующие значения $\text{p}K_a$ к соответствующим кислотам:

2,60; 4,76; 4,26; 4,51; 1,84.

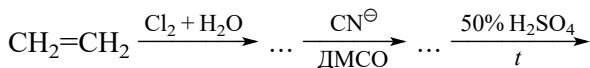
Задача 20.18. Завершите реакции:



Задача 20.19. Завершите следующие реакции:



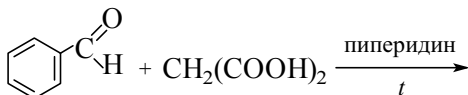
Задача 20.20. Завершите схему превращений. Напишите структурные формулы всех промежуточных и конечного продуктов:



Задача 20.21. Завершите реакцию. Предложите схему механизма, объясняющую строение конечного продукта.



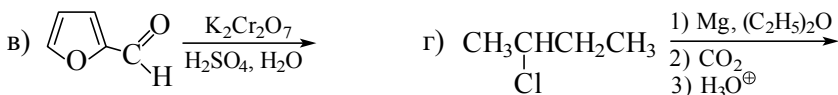
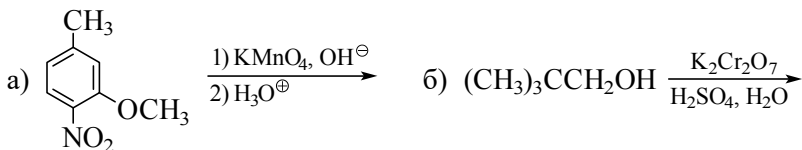
Задача 20.22. Завершите реакцию. Предложите схему механизма.



Задача 20.23. Укажите, какая кислота сильнее.

- а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ или $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$;
 б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ или $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

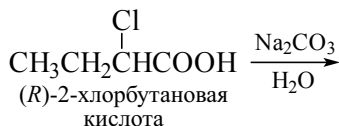
Задача 20.24. Завершите реакции. Назовите их продукты по систематической номенклатуре.



Задача 20.25. Завершите реакции. Напишите структурные формулы продуктов и назовите их. Отметьте, какие из реакций являются равновесными.

- а) бензойная кислота + $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{18^\circ \text{H}^+}$
 б) 5-гидроксипентановая кислота $\xrightarrow{\text{H}^+}$

Задача 20.26. Завершите реакцию. Назовите продукт по систематической номенклатуре и укажите его конфигурацию. Предложите механизм.

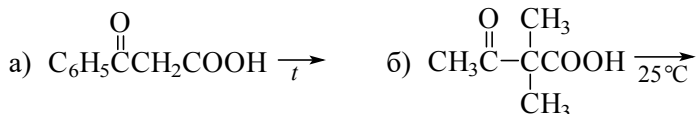


Задача 20.27. Завершите реакции.

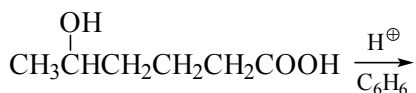


Предложите механизмы реакций. Покажите, какая форма предшествует образованию продукта в каждой из указанных реакций.

Задача 20.28. Завершите реакции.



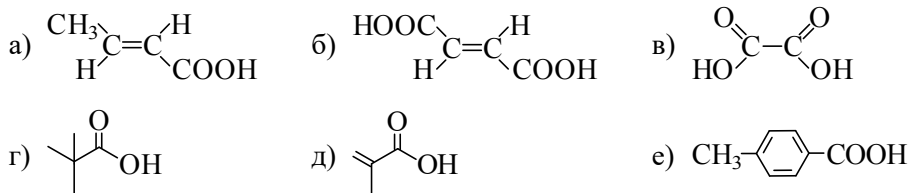
Задача 20.29. Завершите реакцию. Если она обратима, укажите, в какую сторону сдвинуто равновесие. Дайте объяснение. Предложите механизм.



Задача 20.30. Предложите механизмы реакций кислотного- и основно-катализируемого гидролиза этилбензоата.

Задача 20.31. Обработка молочной кислоты тионилхлоридом дает продукт $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$. Напишите структурные формулы исходных и конечных продуктов соответствующей реакции. Предложите механизм.

Задача 20.32. Назовите по систематической номенклатуре следующие соединения. Дайте их тривиальные названия.



Задача 20.33. Предложите последовательности реакций, по которым каждое из нижеперечисленных соединений может быть превращено в пропановую кислоту.

- а) 1-пропанол; б) пропаналь; в) пропен; г) этанол;
д) формальдегид; е) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Задача 20.34. Предложите, каким образом из бензола и следующих ^{14}C -меченых реагентов можно получить бензойную кислоту с меткой в карбоксильной группе.

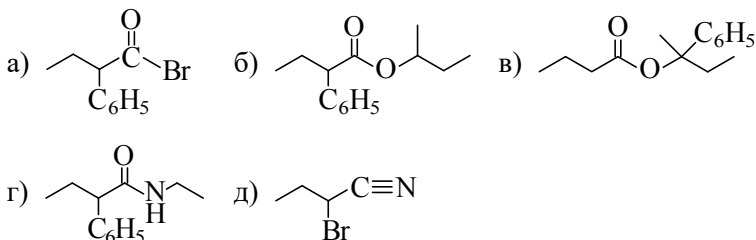
- а) $^*\text{CH}_3\text{Cl}$; б) $^*\text{CH}_2\text{O}$; в) $^*\text{CO}_2$.

Задача 20.35. Покажите, каким образом пропановая кислота может быть превращена в каждое из следующих соединений.

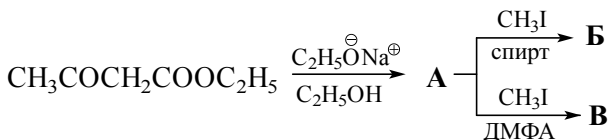
- а) пропанол; б) пропаналь; в) 1-хлорпропан;
г) фенилэтилкетон; д) 3-гексанон; е) 2-бромпропановая кислота;
ж) пропенная кислота; з) пропанамид.

Задача 20.36. При гидрировании левулиновой кислоты $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ над Ni-катализатором (*p*, 220 °C) получен единственный продукт $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$. В его ИК-спектре отсутствует поглощение OH-группы. Предложите структурную формулу продукта. Назовите его по систематической номенклатуре.

Задача 20.37. Назовите по систематической номенклатуре следующие соединения:



Задача 20.38. Завершите превращения ацетоуксусного эфира. Объясните различие в поведении соединения **A** в указанных условиях.



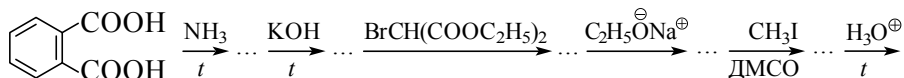
Покажите, из какого продукта (**Б** или **В**) легко получить 2-бутанон и пропановую кислоту. Напишите соответствующие реакции.

Задача 20.39. Щавелевая кислота имеет два значения pK_a : 1,27 и 4,27. Напишите кислотно-основные реакции, к которым относится каждое из этих значений. Объясните, почему указанные значения столь различны.

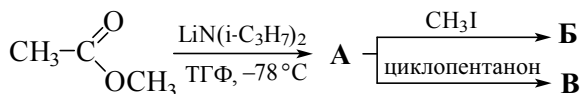
Задача 20.40. Напишите все реакции кислотной диссоциации малоновой кислоты. Укажите, какая из реакций отвечает диссоциации наиболее сильной кислоты, а какая — наиболее слабой. Предложите объяснение.

Задача 20.41. Покажите, как ведут себя при нагревании малоновая, глутаровая и адипиновая кислоты. Если в их термических реакциях имеются различия, предложите объяснение этому факту.

Задача 20.42. Завершите превращение. Напишите структурные формулы всех промежуточных и конечного соединений. Назовите конечный продукт.

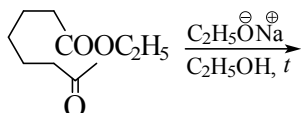


Задача 20.43. Завершите превращения метилацетата. Напишите структурные формулы соединений **А**, **Б**, **В**.



Покажите резонансную стабилизацию там, где она возможна. Предложите и назовите механизмы, по которым образуются соединения **Б** и **В**.

Задача 20.44. Завершите реакцию, предложите механизм. Назовите продукт.



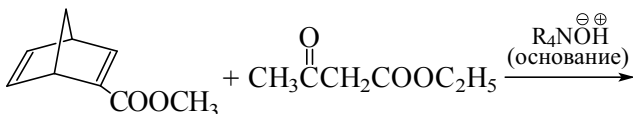
Задача 20.45. Предложите структурную формулу неизвестного соединения, которая отвечала бы следующим характеристикам:

ИК-спектр: 1740 см^{-1} .

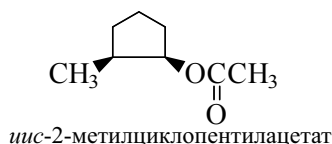
Спектр ^1H ЯМР (δ , м. д.; J , Гц): δ 0,9 (3H, триплет, $J = 7$); 1,2–1,9 (6H, мультиплет); 1,25 (6H, дублет, $J = 7$); 2,3 (2H, триплет, $J = 7$); 5,0 (1H, септуплет, $J = 7$).

Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м. д.): 14,3; 20,2; 23,4; 25,5; 32,2; 33,9; 65,6; 172,0 (сигнал при δ 20,2 м. д. имеет примерно двукратную интенсивность).

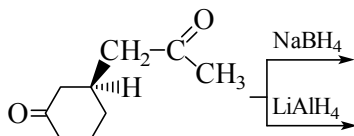
Задача 20.46. Завершите реакцию. Назовите продукт по систематической номенклатуре с указанием конфигурации.



Задача 20.47. Проведите ретросинтетический анализ получения *цис*-2-метилциклопентилацетата. Примите во внимание, что одним из доступных предшественников является *транс*-2-метилциклопентанол.

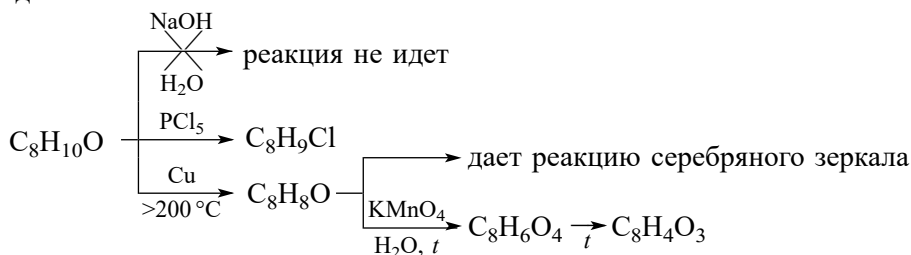


Задача 20.48. Завершите реакции восстановления.

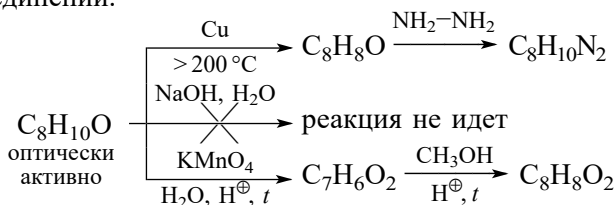


Определите конфигурации хиральных центров в продуктах. Назовите продукты по систематической номенклатуре.

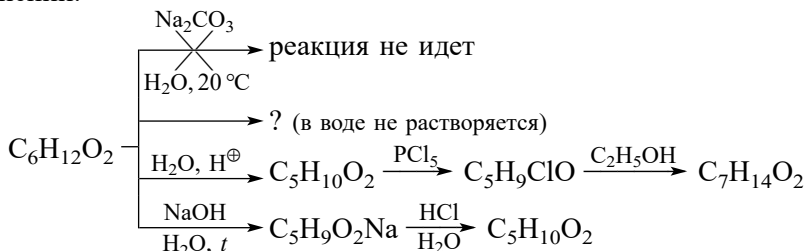
Задача 20.53. Заполните схему превращений, установив строение всех соединений.



Задача 20.54. Заполните схему превращений, установив строение всех соединений.

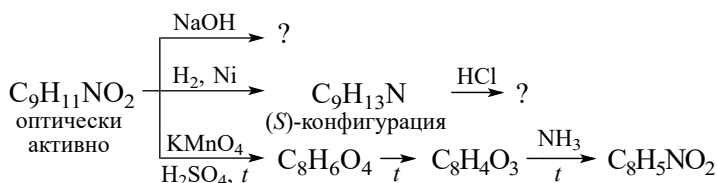


Задача 20.55. Заполните схему превращений, установив строение всех соединений.



Все продукты реакций имеют *R*-конфигурацию.

Задача 20.56. Заполните схему превращений, установив строение всех соединений с учетом стереохимического результата.

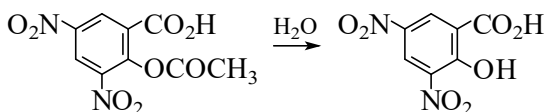


20.4. ЗАДАЧИ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

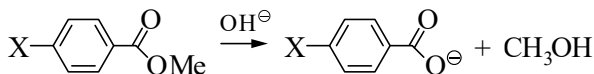
Задача 20.57. Объясните результат следующей реакции:



Задача 20.58. Предложите механизм гидролиза 3,5-динитроаспирина:



Задача 20.59. Экспериментально найденное значение реакционной константы ρ для показанного ниже превращения равно +2,7. Какая стадия является скоростьлимитирующей в механизме этой реакции?



20.5. ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

20.57. см. статью W. E. Truce, P. S. Bailey // *J. Org. Chem.*, 1969, 34, 1341.

Подсказка. Если в реакции использовать дейтерометанол CH_3OD , первый продукт (метил-3-бутеноат) частично содержит дейтерий в α -положении ($\text{CH}_2=\text{CHCHD}\text{COOCH}_3$, 67% обогащения дейтерием).

20.58. см. статью A. R. Fersht, A. J. Kirby // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 5818.

Пояснение. Экспериментально установлено, что, во-первых, анион 3,5-динитроаспирина гидролизует медленнее, чем свободная кислота, во-вторых, при проведении гидролиза в воде, обогащенной изотопом ^{18}O , часть этого изотопа оказывается в результирующем продукте.

20.59. *Пояснение.* Реакция гидролиза сложного эфира протекает как двухстадийный процесс: присоединение гидроксид-иона (стадия Ad_N) и последующее элиминирование метоксид-иона из тетраэдрического интермедиата (стадия E). Электроноакцепторные заместители должны облегчать первую стадию и затруднять вторую. Положительный знак константы ρ реакции указывает на то, что электроноакцепторные заместители облегчают первую стадию, которая и является, таким образом, скоростьлимитирующей.

Глава 21 СУЛЬФОНОВЫЕ КИСЛОТЫ (СУЛЬФОКИСЛОТЫ)

21.1. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Брозилаты — эфиры *n*-бромбензолсульфоновой кислоты общей формулы $n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OR}$.

Мезилаты — эфиры метансульфоновой кислоты общей формулы $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OR}$.

Сульфамидные препараты — амиды сульфаниловой кислоты, амидный атом азота в которых связан с гетероароматическим фрагментом.

Сульфоновые кислоты — соединения общей формулы $\text{R-SO}_3\text{H}$, где R — алкильный, арильный или гетероциклический радикал.

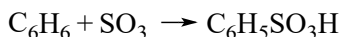
Трифлаты — эфиры трифторметансульфоновой кислоты общей формулы $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OR}$.

Тозилаты — эфиры *n*-толуолсульфоновой кислоты общей формулы $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OR}$.

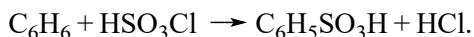
21.2. РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 21.1. Известно, что реакция сульфирования ароматических углеводородов концентрированной серной кислотой обратима. Предложите способы получения бензолсульфоновой кислоты, в которых основная реакция не была бы осложнена обратной реакцией.

Ответ. Необратимо бензол можно просульфировать с применением серного ангидрида



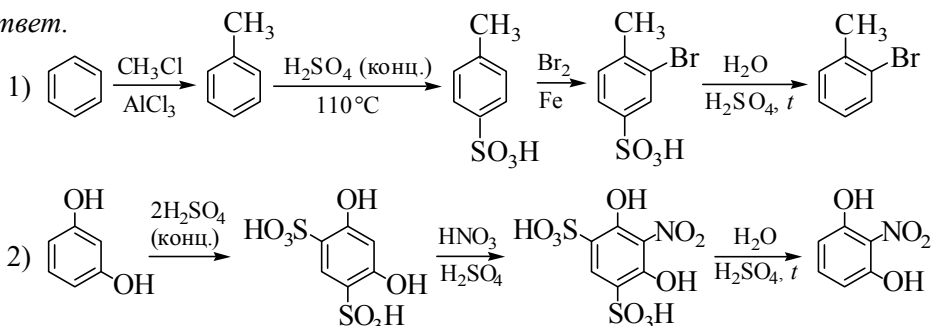
или хлорсульфоновой кислоты



Задача 21.2. В синтезах замещенных бензолов часто применяют временное введение сульфогруппы. Используя этот прием, предложите схемы следующих превращений:

а) бензол $\rightarrow$ *o*-бромтолуол; б) резорцин $\rightarrow$ 2-нитрорезорцин.

Ответ.



Пояснение. В приведенных синтезах сульфогруппа использована для временного обратимого блокирования (защиты) *n*-положения бензольного кольца по отношению к метильной и гидроксильной группам.

21.3. ЗАДАЧИ

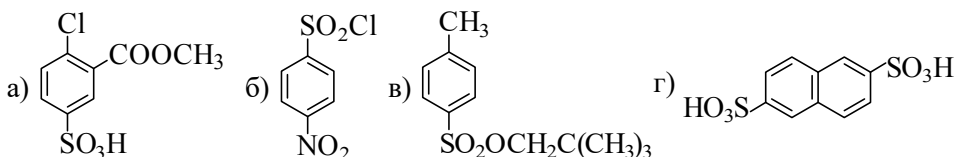
Задача 21.3. Расположите следующие соединения в порядке возрастания их кислотности



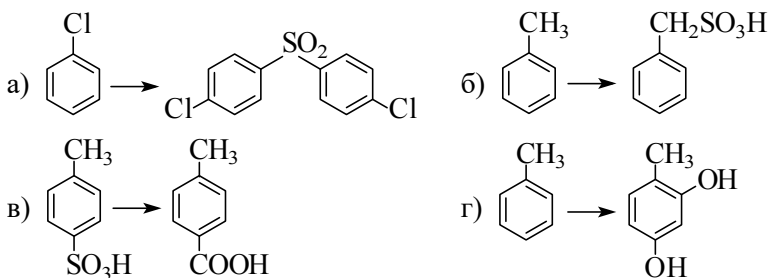
Дайте объяснения.

Задача 21.4. В синтезах замещенных бензолов часто применяют временное введение сульфогруппы. Используя этот прием, предложите схему превращения фенола в 2-бромфенол.

Задача 21.5. Назовите следующие соединения по систематической номенклатуре:

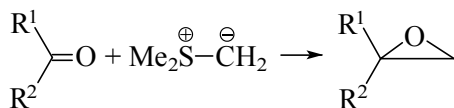


Задача 21.6. Предложите препаративные схемы следующих превращений:

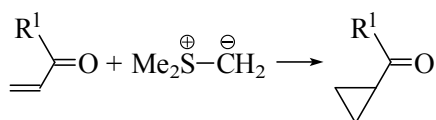


21.4. ЗАДАЧИ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

Задача 21.7. Илиды серы при взаимодействии с карбонильными соединениями образуют эпоксиды:

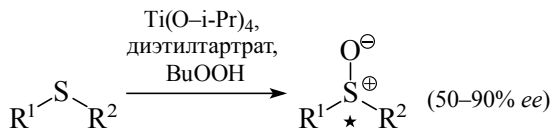


а с α,β -ненасыщенными кетонами — циклопропаны:



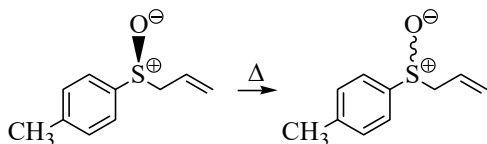
Напишите механизмы этих реакций.

Задача 21.8. Окисление органических сульфидов модифицированным реактивом Шарплесса является эффективным способом синтеза оптически активных сульфонов с *ee* от 50 до 90%.



Каким образом можно установить оптическую чистоту результирующего сульфоксида, в случае, если: 1) он описан в литературе; 2) синтезирован впервые. Как можно установить абсолютную конфигурацию асимметрического центра (*R* или *S*) для основного пространственного изомера в обоих случаях?

Задача 21.9. Большинство сульфоксидов конфигурационно стабильны, т. е. при обычных температурах инверсия атома серы протекает очень медленно. Однако хиральные аллилзамещенные сульфоксиды быстро рацемизируются уже при небольшом нагревании. Почему?



21.5. ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

- 21.7.** см. статью E. J. Corey, M. Chaykovsky // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, 87, 1353.
Подсказка. Илиды серы являются очень сильными нуклеофилами.
- 21.8.** см. статью P. Pitchen, E. Dunach, M. N. Deshmukh, H. B. Kagan // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1984, 106, 8188.
- 21.9.** см. статью P. Bickart, F. W. Carson, S. J. Jacobus, E. G. Miller, K. Mislow // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 4869.

Глава 22 НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

22.1. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Аци-форма — одна из таутомерных форм первичного или вторичного нитроалкана, образующаяся при подкислении нитронат-иона.

Генри реакция — конденсация первичного или вторичного нитроалкана с альдегидом в присутствии щелочи, протекающая по типу альдольно-кетоновой конденсации.

Зинина реакция — реакция восстановления ароматических нитросоединений до аминов действием сульфида аммония. По этой реакции впервые были получены анилин, 2-нафтиламины, *m*-аминобензойная кислота.

Нитронат-ион — сопряженное основание ациформы нитросоединения.

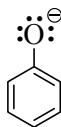
Нитросоединение — производное углеводорода, в молекуле которого один или несколько атомов водорода замещены на нитрогруппу.

Нитро-форма — одна из таутомерных форм первичного или вторичного нитроалкана.

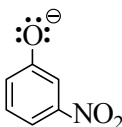
22.2. РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 22.1. В электронных спектрах поглощения феноксид-иона, 3-нитрофеноксид-иона и 4-нитрофеноксид-иона в воде длинноволновая полоса поглощения наблюдается при 235 нм (9400), 380 нм (1500) и 400 нм (15 000) соответственно. Объясните различия в спектрах.

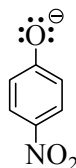
Ответ.



феноксид-ион



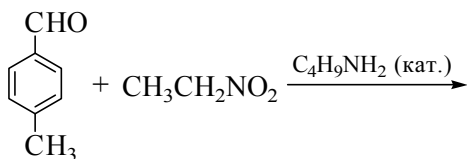
3-нитрофеноксид-ион



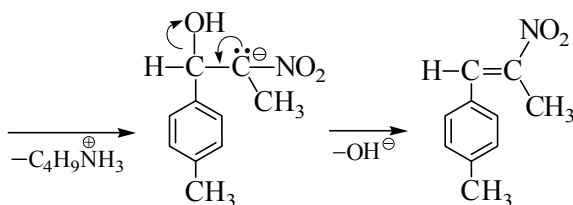
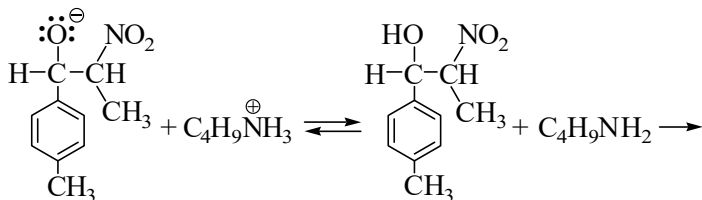
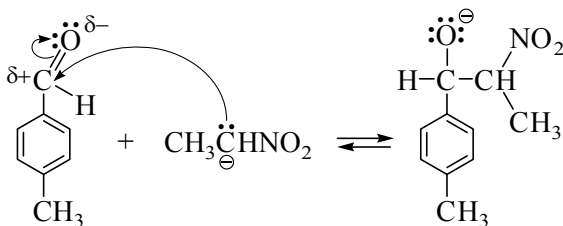
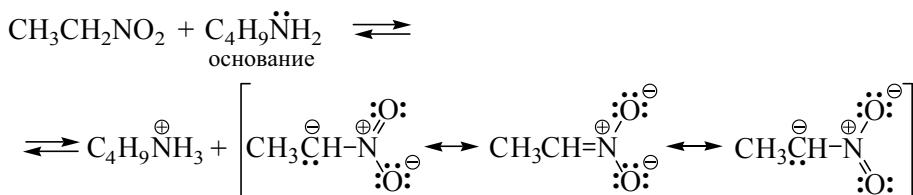
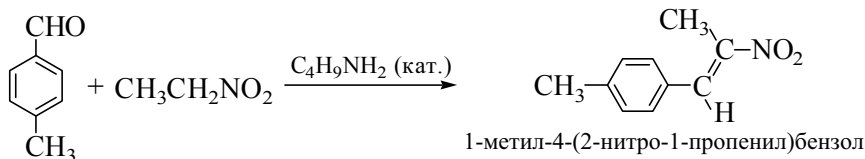
4-нитрофеноксид-ион

Положение полосы длинноволнового поглощения органического соединения в УФ-спектре определяется наличием в этом соединении развитой π -сопряженной системы. В 4-нитрофеноксид-ионе такая система наиболее развита, поскольку π -орбитали O^- -атома и нитрогруппы эффективно сопряжены. Менее развитая π -система в 3-нитро-аналоге. Феноксид-ион имеет наиболее короткую π -сопряженную систему.

Задача 22.2. Завершите реакцию и предложите ее механизм.

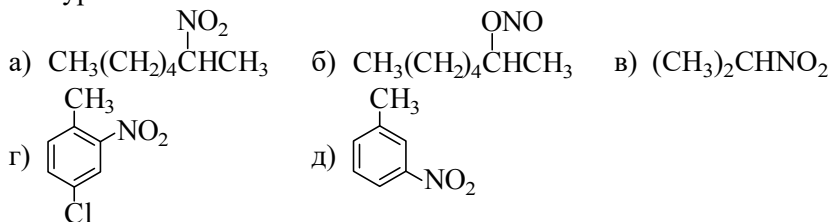


Ответ.

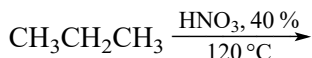


22.3. ЗАДАЧИ

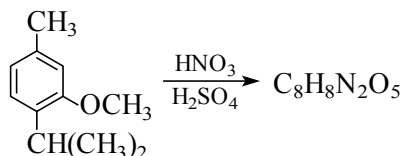
Задача 22.3. Назовите следующие соединения по систематической номенклатуре:



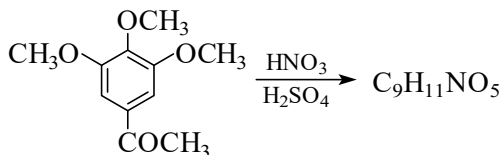
Задача 22.4. Завершите реакцию и назовите ее продукты. Является ли она региоселективной? Предложите механизм.



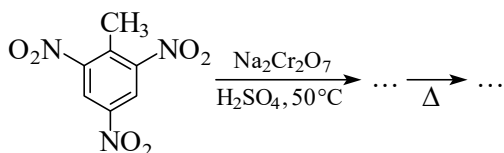
Задача 22.5. Установите строение продукта реакции, предложите механизм его образования.



Задача 22.6. Установите строение продукта реакции, предложите механизм его образования.



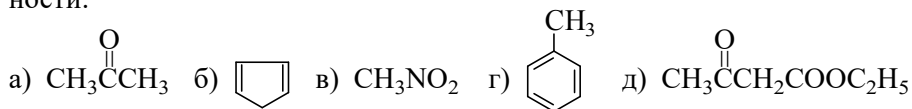
Задача 22.7. Завершите превращение, объясните легкость протекания второй реакции.



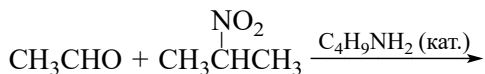
Задача 22.8. Назовите продукт, который преимущественно образуется из м-нитротолуола в каждой из следующих реакций:

- | | |
|--|--|
| а) $\text{Zn}, \text{NaOH-EtOH};$ | б) $\text{Fe}, \text{NH}_4\text{Cl (водн.)};$ |
| в) $\text{NH}_2\text{NH}_2, \text{Ru/C}, \text{KOH-EtOH};$ | г) $\text{Pt/H}_2;$ |
| д) $\text{SnCl}_2, \text{HCl};$ | е) $\text{As}_2\text{O}_3, \text{NaOH (водн.)}.$ |

Задача 22.9. Расположите соединения в порядке возрастания их СН-кислотности:



Задача 22.10. Завершите реакцию и предложите ее механизм.



Задача 22.11. Завершите реакции 1-нитропропана. Предложите механизмы этих реакций.



Задача 22.12. На рис. 22.1 и 22.2 приведены ИК-спектры пропана и 2-нитропропана. Определите, какой спектр соответствует каждому соединению. По каким полосам поглощения можно определить нитрогруппу в органических соединениях?

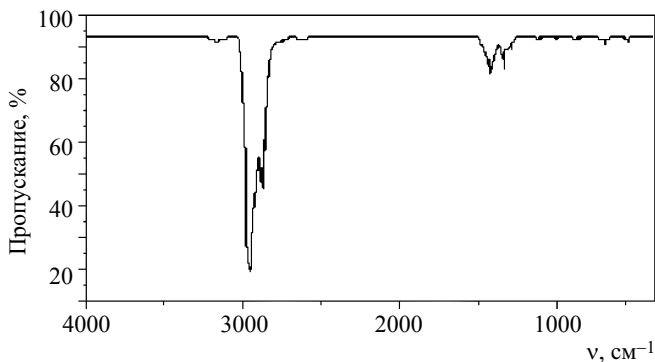


Рис. 22.1

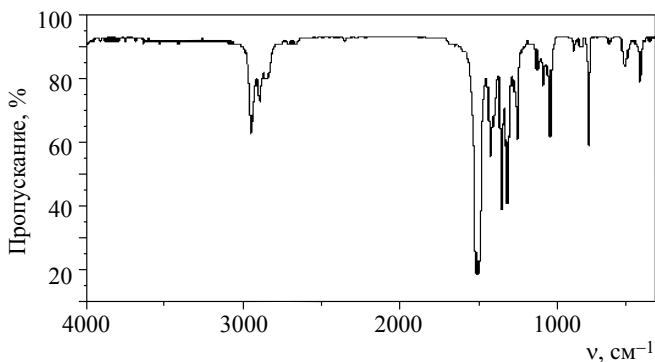
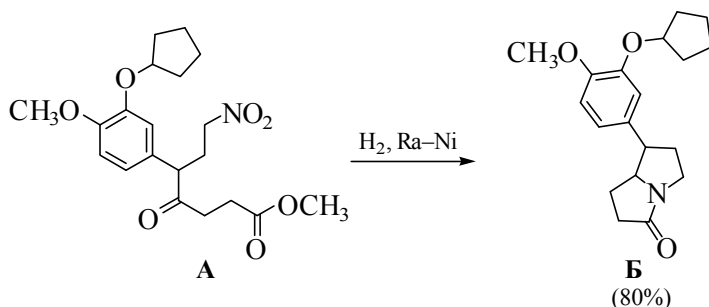


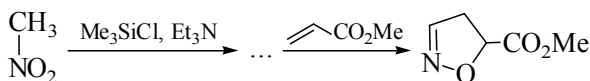
Рис. 22.2

22.4. ЗАДАЧИ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

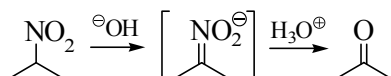
Задача 22.13. Пирролизидинопн Glaxo СМРНРугг является высокоактивным аналогом антидепрессанта Ролипрам и получается в условиях реакции гидрирования функционализированного нитросоединения **A**. Предложите механизм этой реакции.



Задача 22.14. Объясните результат следующей реакции:

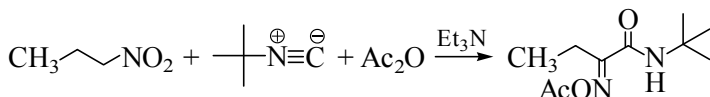


Задача 22.15. В реакции Нефа нитроалкан гидролизуется до соответствующего карбонильного соединения:

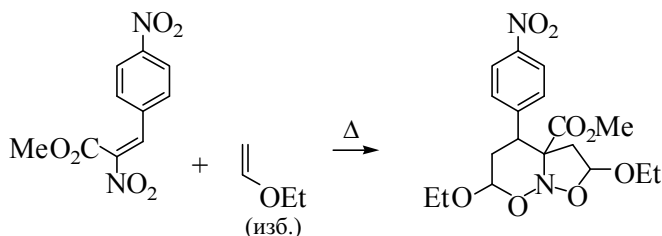


Почему необходимо использовать последовательность *основание* $\rightarrow$ *кислота*, а не действовать сразу кислотой? В виде какого соединения уходит атом азота из нитросоединения?

Задача 22.16. Предложите механизм трехкомпонентной реакции конденсации:



Задача 22.17. Предложите механизм образования бициклического продукта:



22.5. ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

- 22.13.** см. статью M. F. Brackeen, D. J. Cowan, J. A. Stafford, F. J. Schoenen, J. M. Veal, P. L. Domanico, D. Rose, A. B. Strickland, M. Verghese, P. L. Feldman // *J. Med. Chem.*, 1995, 38, 4848.

Подсказка. Гидрирование начинается с восстановления нитрогруппы.

- 22.14.** см. Nitrile oxides, nitrones and nitronates in organic synthesis: novel strategies in synthesis. 6th ed. / edited by Henry Feuer; Wiley WCH: New Jersey, 2008.

Подсказка. Рассмотрите электронную структуру образующегося на первой стадии интермедиата и следующую из этой структуры реакционную способность.

- 22.15.** см. (1) А. П. Нильсен в кн.: Химия нитро- и нитрозогрупп, пер. с англ., т. 1, М.: Мир, 1972, с. 260–370. (2) Nitrile oxides, nitrones and nitronates in organic synthesis: novel strategies in synthesis. 6th ed. / edited by Henry Feuer; Wiley WCH: New Jersey, 2008.

- 22.16.** см. статью P. Dumestre, L. E. Kaim, A. Gregoire // *Chem. Comm.*, 1999, 775.

- 22.17.** см. статью S. E. Denmark, A. Thorarensen // *Chem. Rev.*, 1996, 96, 137.

Глава 23 АМИНЫ

23.1. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Амин — производное аммиака, в котором один или несколько атомов водорода замещены углеводородными заместителями.

Алкалоид — амин природного (растительного) происхождения. Алкалоиды являются основаниями и, как правило, обладают физиологической активностью.

Восстановительное аминирование — получение амина при гидрировании смеси карбонильного соединения и аммиака.

Габриэля реакция — синтез первичных аминов, основанный на алкилировании фталимида и последующем гидролизе N-алкилфталимида.

Гинсберга проба — реакция амина с бензолсульфохлоридом и последующее взаимодействие образовавшегося сульфида с водным раствором щелочи.

Гофмана перегруппировка (гипогалогенитная реакция Гофмана) — реакция амида карбоновой кислоты со щелочным раствором галогена, в результате которой получают первичный амин с укорочением углеродной цепи в нем на один атом.

Енамин — продукт взаимодействия вторичного амина и карбонильного соединения, сопровождаемого отщеплением воды. Аналог енола.

Имины — продукты взаимодействия альдегидов и кетонов с аммиаком и первичными аминами.

Четвертичные аммониевые соединения — аммониевые соли, в которых все атомы водорода замещены на углеводородные радикалы.

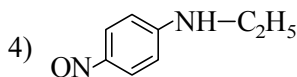
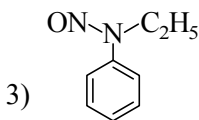
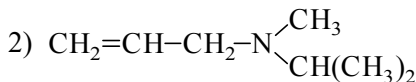
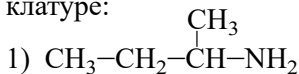
Шиффа основания — имины, образованные из ароматических аминов.

Эшвайлера–Кларка реакция — метилирование первичных или вторичных аминов действием формальдегида и муравьиной кислоты.

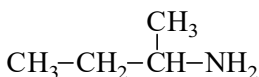
Элиминирование по Коупу — получение алкенов в результате пиролиза оксида третичного амина; протекает по циклическому согласованному механизму.

23.2. РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

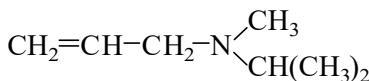
Задача 23.1. Назовите следующие соединения по систематической номенклатуре:



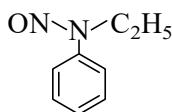
Ответ.



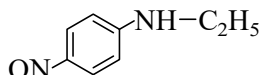
2-бутанамин



N-изопропил-N-метил-2-пропен-1-амин

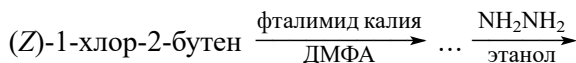


N-нитрозо-N-этиланилин

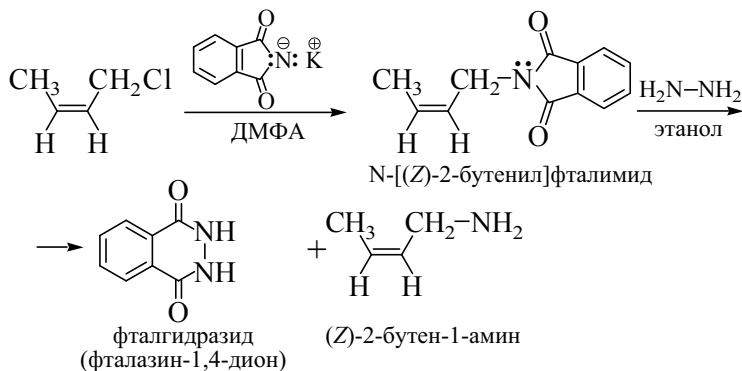


N-этил-4-нитрозоанилин

Задача 23.2. Завершите реакции. Назовите конечный и промежуточный продукты по номенклатуре ИЮПАК. Укажите конфигурацию всех соединений.

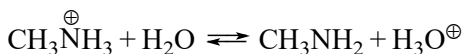
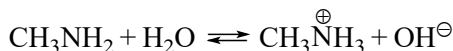


Ответ.



Задача 23.3. Укажите, при каком значении pH при растворении метиламина в воде концентрации CH_3NH_2 и CH_3NH_3^+ одинаковы.

Ответ.



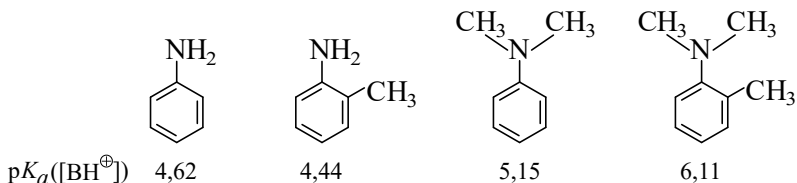
$$K_a([\text{CH}_3\text{NH}_3^+]) = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_2][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]}$$

Т. е.

$$pK_a([CH_3\overset{\oplus}{N}H_3]) = pH - \lg \frac{[CH_3NH_2]}{[CH_3\overset{\oplus}{N}H_3]}.$$

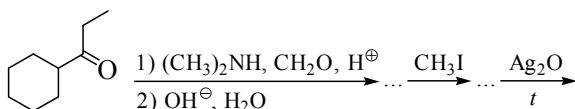
Равные концентрации $[CH_3\overset{\oplus}{N}H_3]$ и $[CH_3NH_2]$ достигаются при $pH = pK_a([CH_3\overset{\oplus}{N}H_3]) = 10,65$.

Задача 23.4. Предложите объяснение значениям pK_a сопряженных кислот следующих ариламинов:



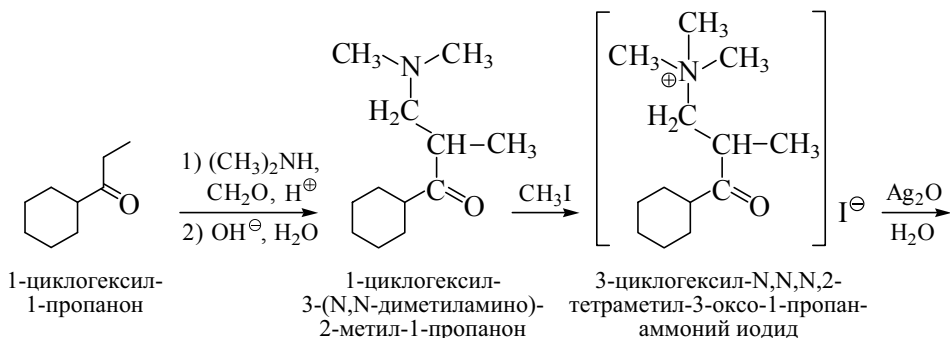
Ответ. Замещение атомов Н в аминогруппе на группы CH_3 повышает основность анилина вследствие электронодонорного влияния этих групп. *o*- CH_3 -группа повышает основность *N,N*-диметиланилина за счет стерического эффекта, который выводит диметиламиногруппу из сопряжения с бензольным кольцом.

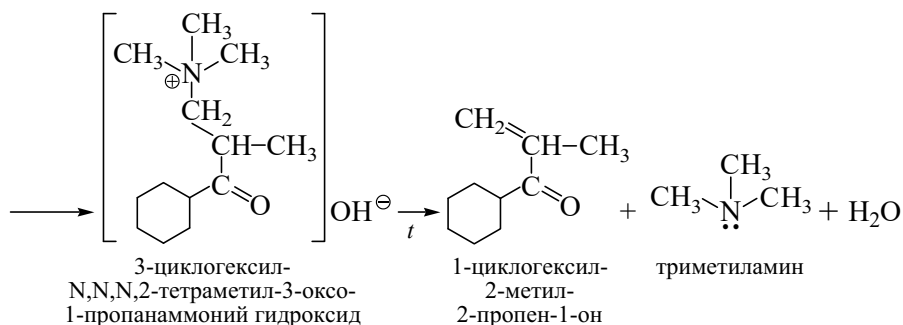
Задача 23.5. Завершите следующее превращение:



Назовите промежуточные и конечный продукты по систематической номенклатуре. Предложите механизмы этих реакций.

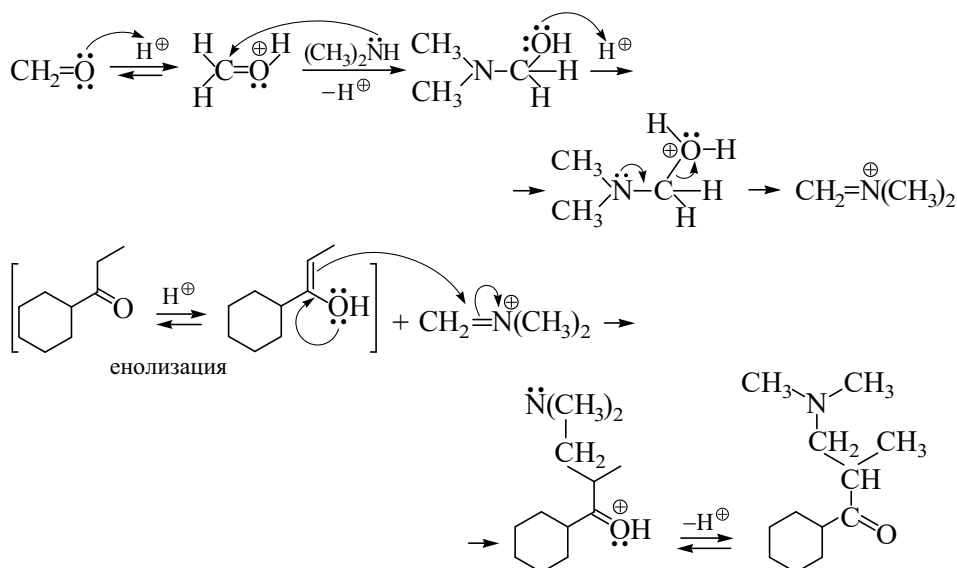
Ответ.



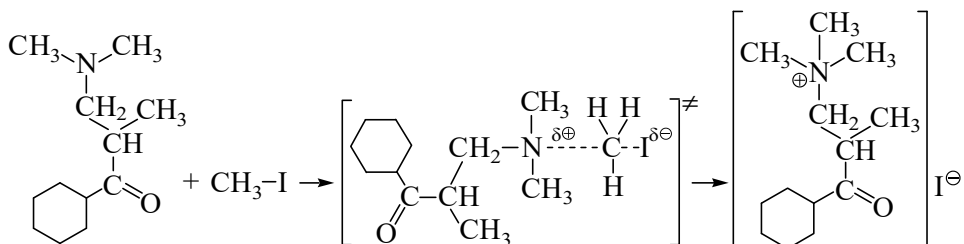


Первая реакция — реакция Манниха. В этой реакции вторичный амин, кетон и формальдегид образуют β-аминокетон.

Промежуточно в ходе реакции образуется иммониевый ион, который реагирует с енольной формой кетона.

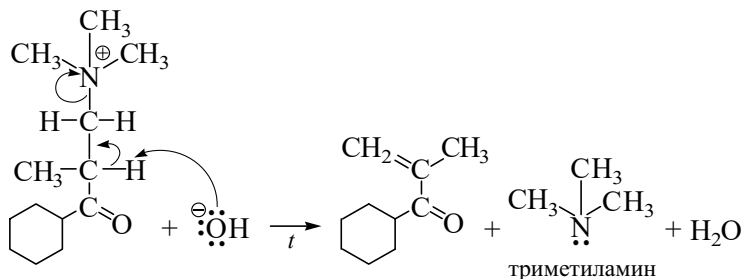


На второй стадии взаимодействие с галогеналканом протекает как бимолекулярное нуклеофильное замещение (S_N2).

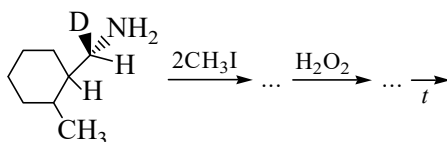


Полученная четвертичная аммониевая соль при действии влажного гидроксида серебра переходит в четвертичное аммониевое основание,

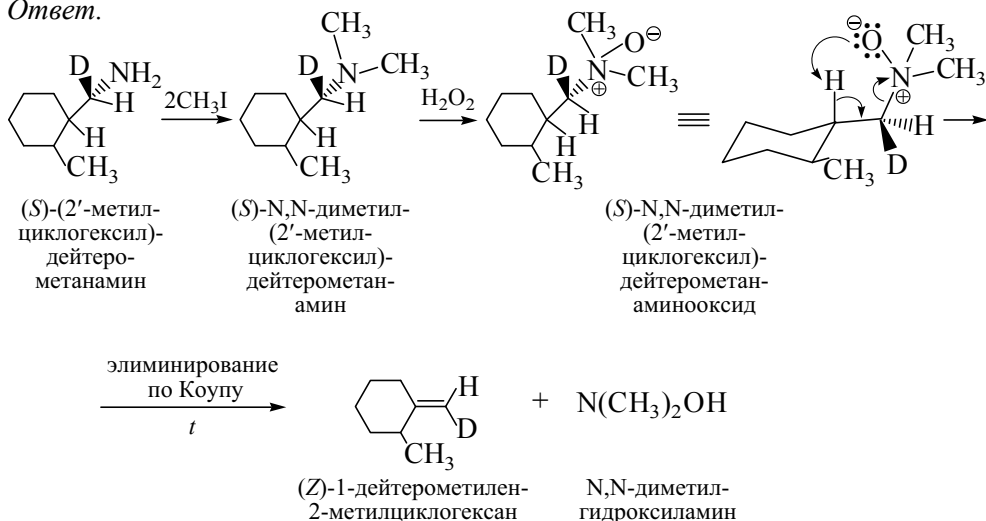
которое в водном растворе полностью диссоциировано. При нагревании четвертичное аммониевое основание подвергается расщеплению по Гофману, которое протекает как *E2*:



Задача 23.6. Завершите реакции. Назовите исходные соединения, промежуточные и конечный продукты. Определите конфигурацию каждого соединения.



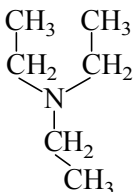
Ответ.



Задача 23.7. В ИК-спектре амина $C_6H_{15}N$ в области $3500\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ отсутствует поглощение. В спектре ПМР этого соединения присутствуют два сигнала, δ_1 1,00 м. д. и δ_2 2,10 м. д., с интегральным соотношением 3:2. Определите строение амина.

Ответ. Отсутствие в ИК-спектре амина поглощения в области $3500\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ говорит об отсутствии протона при атоме азота. Следовательно, амин тре-

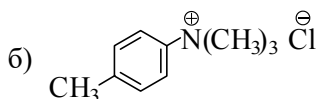
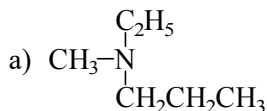
тичный. Из анализа спектра ПМР видно, что в области ароматических протонов сигналы отсутствуют, но имеются два сигнала в области алифатических протонов в соотношении 3:2. Это позволяет сделать вывод, что $C_6H_{15}N$ — это триэтиламин.



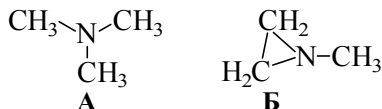
Сигналы трех CH_3 -групп в спектре ПМР находятся при 1,00 м. д. со значением интеграла, равным девяти. Сигнал при 2,10 м. д. принадлежит шести протонам трех CH_2 -групп.

23.3. ЗАДАЧИ

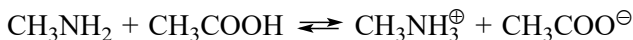
Задача 23.8. Назовите следующие соединения по систематической номенклатуре:



Задача 23.9. Барьеры инверсии для триметиламина (А) и N-метилазиридина (Б) составляют соответственно 6 и 19 ккал/моль. Предложите объяснение этому факту.

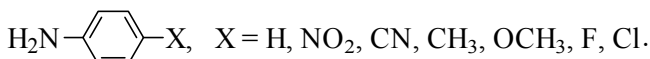


Задача 23.10. Рассчитайте значение константы следующего равновесия в воде:



Задача 23.11. Предложите способ разделения смеси бензойной кислоты, трипропиламина и октана.

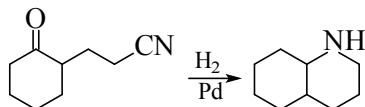
Задача 23.12. Отнесите значения $pK_a([\text{BH}^+])$: 4,62; 5,34; 5,10; 4,65; 3,98; 1,74; 1,00 к следующим замещенным анилинам:



- ж) 2,4,6-триброманилин; з) сульфаниламид;
и) хлорид бензолдиазония; к) тетрафторборат бензолдиазония.

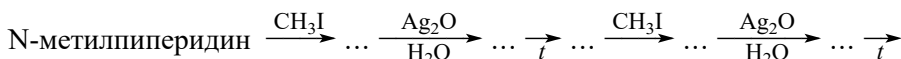
Задача 23.21. Предложите препаративный способ получения β -аминопропионовой кислоты из янтарного ангидрида.

Задача 23.22. Объясните протекание следующей реакции:

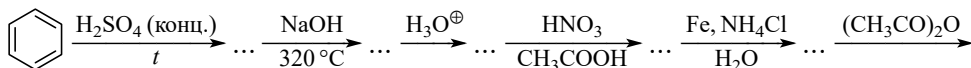


Покажите, какие промежуточные продукты при этом образуются.

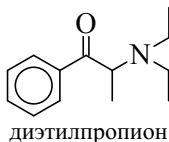
Задача 23.23. Завершите превращения N-метилпиперидина. Покажите строение конечного и всех промежуточно образующихся продуктов.



Задача 23.24. Заполните схему превращений. Назовите промежуточные и конечный продукты. Напишите их структурные формулы.



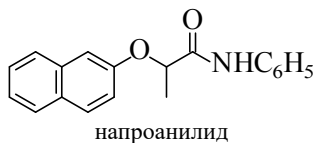
Задача 23.25. На основе ретросинтетического анализа предложите препаративную схему синтеза диэтилпропиона (под торговым наименованием Фепранон) — эффективного препарата, снижающего аппетит и способствующего лечению ожирения.



Задача 23.26. Завершите реакцию. Назовите продукт по систематической номенклатуре и укажите его конфигурацию.



Задача 23.27. На основе ретросинтетического анализа предложите препаративную схему синтеза напроанилида (гербицид). В качестве реагентов могут быть применены анилин, 2-нафтол и пропановая кислота.



Задача 23.28. Применив в качестве реагента нитрит натрия и соляную кислоту, предположите продукты превращения следующих соединений под действием этого реагента:

- а) *m*-нитроанилин; б) 2,6-диметилпиперидин;
в) *N,N*-диметиланилин.

Задача 23.29. Применив анилин в качестве исходного реагента, предложите препаративную схему получения 1,3-дибром-2-иод-5-нитробензола.

Задача 23.30. При взаимодействии 1-бромпентана с аммиаком были синтезированы вещества **A** и **B**. Из уксусного ангидрида и **A** было получено вещество **B**, а из уксусного ангидрида и **B** было получено вещество **Г**. ИК-спектры **B** и **Г** приведены на рис. 23.1 и 23.2. Определите строение **A**, **B**, **B** и **Г**.

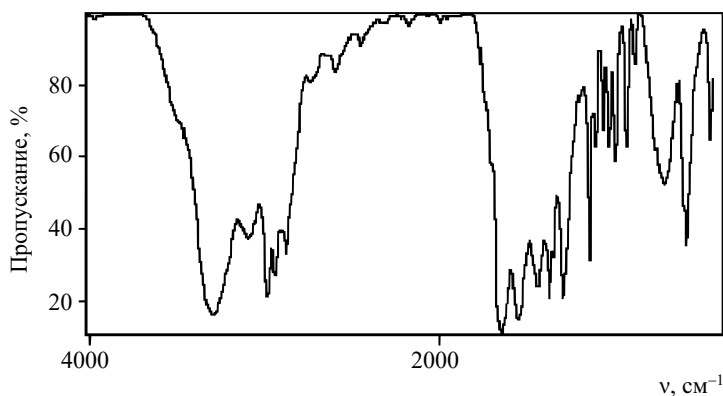


Рис. 23.1

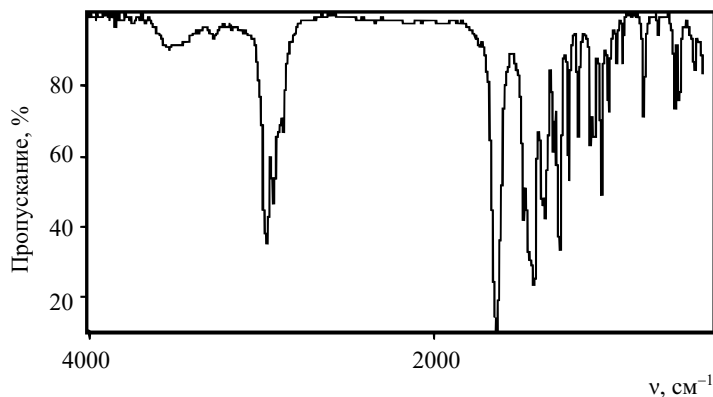


Рис. 23.2

Задача 23.31. Определите строение амина, ИК- и ПМР-спектры которого приведены на рис. 23.3 и 23.4. Молекулярная масса амина — 149.

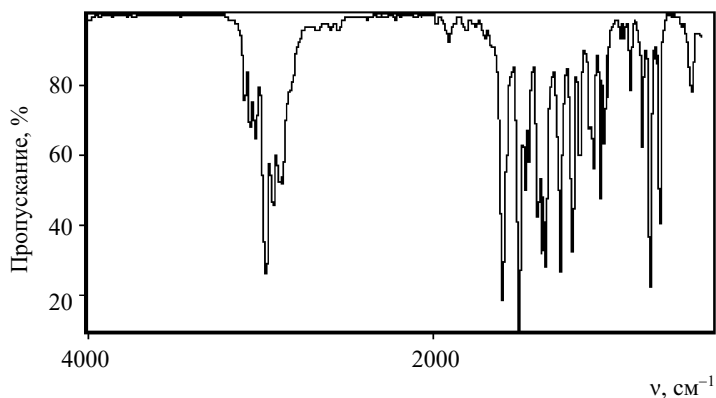


Рис. 23.3

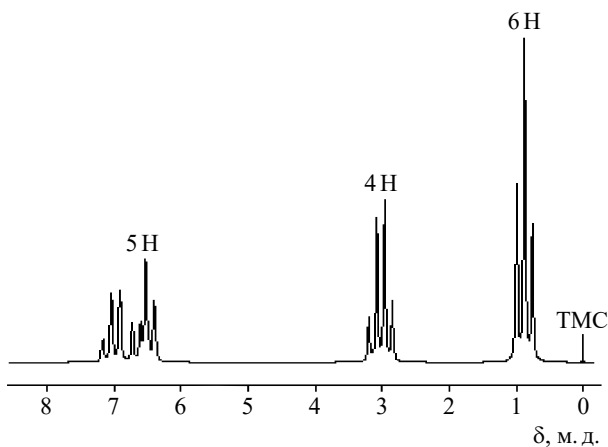
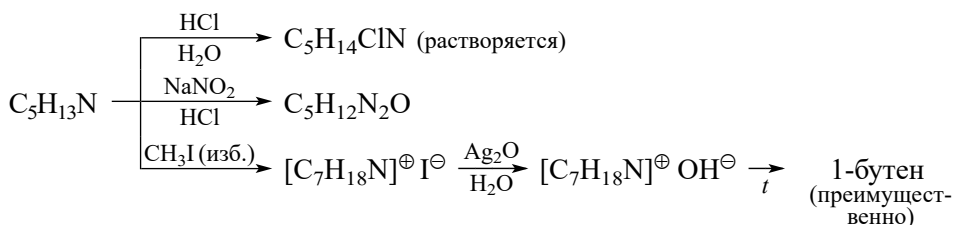
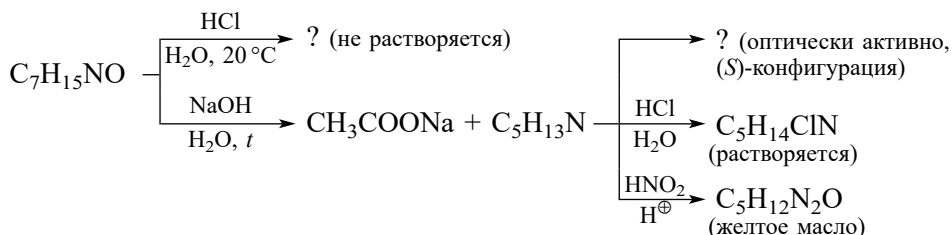


Рис. 23.4

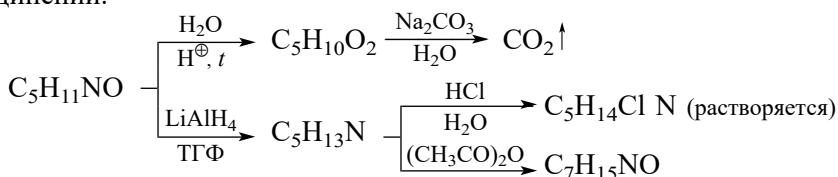
Задача 23.32. Заполните схему превращений, установив строение всех соединений.



Задача 23.33. Заполните схему превращений, установив строение всех соединений.

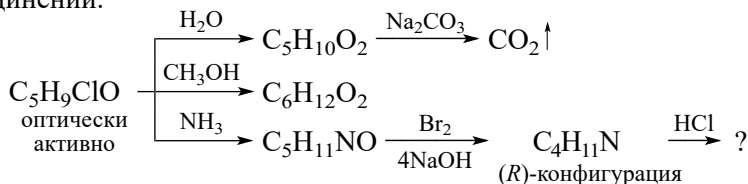


Задача 23.34. Заполните схему превращений, установив строение всех соединений.



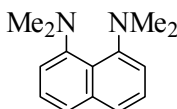
Все продукты имеют (*R*)-конфигурацию.

Задача 23.35. Заполните схему превращений, установив строение всех соединений.

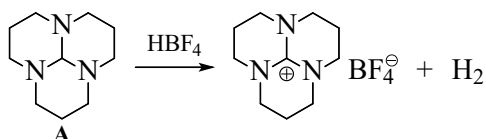


23.4. ЗАДАЧИ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

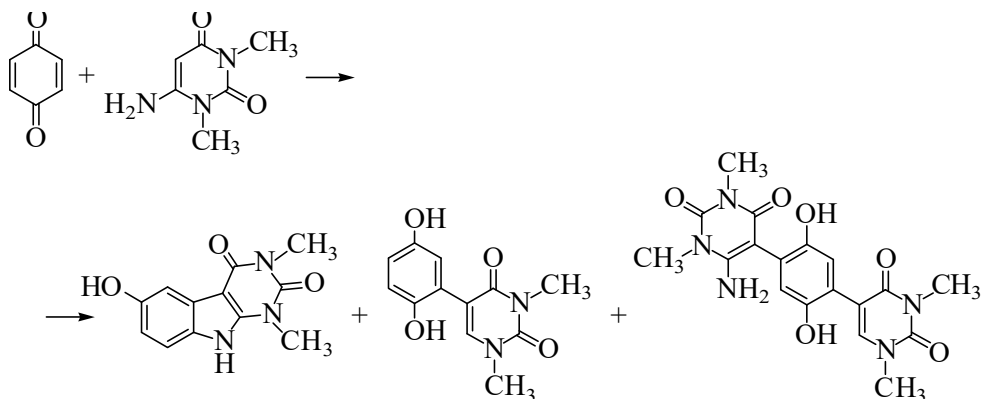
Задача 23.36. Объясните, почему 1,8-диаминонафталины (так называемые «протонные губки») гораздо более сильные основания, чем другие диаминонафталины.



Задача 23.37. Объясните аномальную подвижность третичного атома водорода в молекуле триамина **A**, который при нагревании с HBF_4 выделяет водород.

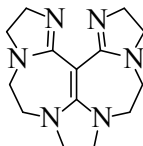


Задача 23.38. Реакция Неницеску между бензохиноном и 1,3-диметил-6-аминоурацилом приводит к смеси трех продуктов:

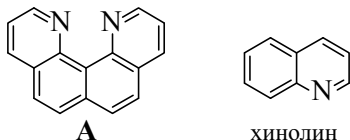


Предложите механизм образования каждого из продуктов.

Задача 23.39. Объясните высокую основность основания Швезингера — одного из самых сильных незаряженных оснований:



Задача 23.40. Объясните, почему хинонинолин **A** является существенно более сильным основанием, чем хинолин.



23.5. ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

23.36. см. статью D. Martin, B. Mayer // *Angew. Chem.*, 1983, 95, 281.

Подсказка. Рассмотрите возможность участия аминогрупп в сопряжении с ароматическим циклом в различных диаминонафталинах.

23.37. см. статью J. Erhardt, J. Wuest // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, 102, 6363.

Подсказка. Рассмотрите аномерные эффекты в структуре **A**.

23.38. см. статью J.-L. Bernier, J.-P. Henichart // *J. Org. Chem.*, 1981, 46, 4197.

23.39. см. статью R. Schwesinger, M. Mißfeldt, K. Peters, H. G. Schnering // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1989, 26, 1165.

23.40. см. J. March, *Advanced organic chemistry*, 6th Edition, 2007, Wiley, p. 380.

Глава 24 ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ

24.1. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Азосоединение — органическое соединение, которое содержит азогруппу $-N=N-$, связанную с двумя углеводородными заместителями.

Арида-Эйстерта реакция — реакция удлинения цепи углеродных атомов карбоновой кислоты на один С-атом с использованием диазометана.

Диазосоединение — органическое соединение, которое содержит диазогруппу $-N=N-X$, связанную с углеводородным заместителем.

Диазония соль — органическое соединение, которое содержит диазониевую группу $-N^+\equiv N:$, связанную с углеводородным заместителем.

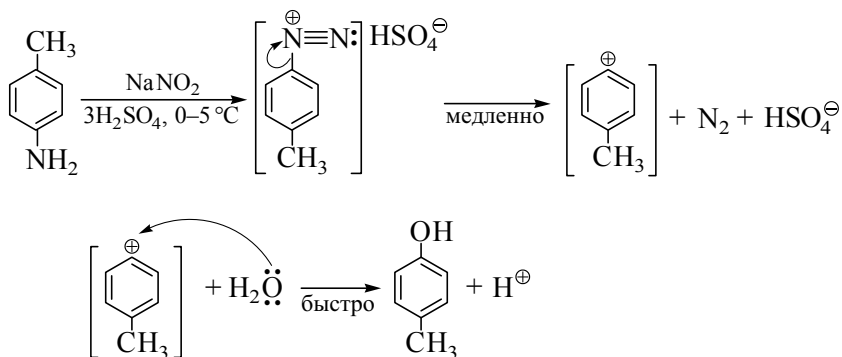
Диазотирование — взаимодействие первичных ароматических аминов с нитритом натрия $NaNO_2$ в присутствии минеральной кислоты.

Зандмейера реакция — замещение диазогруппы на Cl , Br или CN -группу в присутствии солей одновалентной меди.

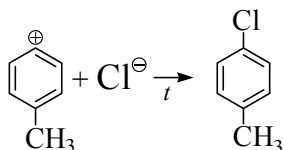
24.2. РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 24.1. Какую минеральную кислоту следует применить для превращения *n*-толуидина в *n*-крезол по реакции замещения диазогруппы на гидроксигруппу. Ответ поясните написанием соответствующих реакций.

Ответ.



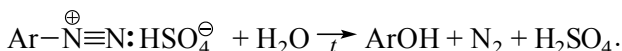
n-Толил-катион, промежуточно образующийся в ходе замещения, очень реакционноспособен и может взаимодействовать с нуклеофилами, присутствующими в растворе, например, с хлорид-ионом:



Поэтому диазотирование *para*-толуидина с целью получения *para*-крезола следует проводить не в соляной, а в серной кислоте. Гидросульфат-ион — значительно более слабый нуклеофил по сравнению с хлорид-ионом и не может конкурировать с водой в реакции с фенил-катионом.

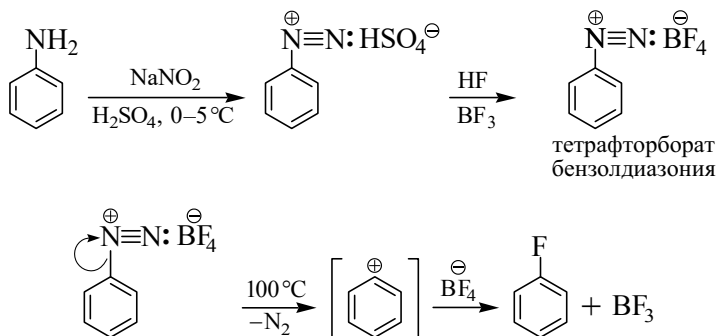
Задача 24.2. В каких превращениях бензодиазоний-иона в качестве промежуточной частицы выступает фенил-катион? Приведите реакции, согласующиеся с фактом его образования.

Ответ. Раствор соли бензодиазония в разбавленной серной кислоте при нагревании дает фенол:

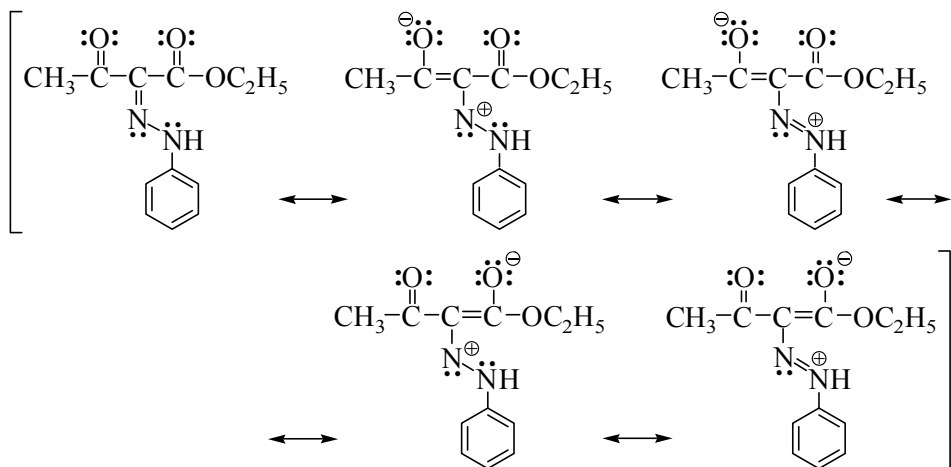


Реакция идет с промежуточным образованием фенил-катиона (механизм превращения показан в ответе к задаче 24.1).

Также с промежуточным образованием арил-катиона протекает замещение диазогруппы на фтор (реакция Шимана):

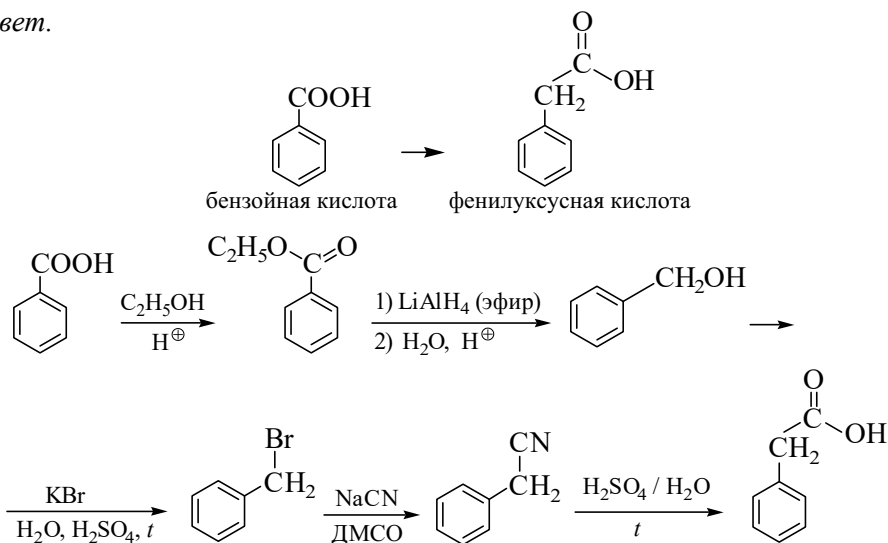


Доказательством образования фенил-катиона в качестве промежуточной частицы может служить его взаимодействие с нуклеофилами, присутствующими в растворе.



Задача 24.4. Предложите способ превращения бензойной кислоты в фенилуксусную кислоту.

Ответ.



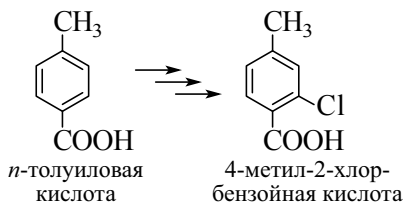
Указанное превращение можно совершить, применив и реакцию Арндта–Эйстера: превращение карбоновой кислоты в ее ближайший гомолог взаимодействием хлорангидрида с диазометаном, перегруппировка образовавшегося диазокетона в кетен и превращение последнего в кислоту.

24.3. ЗАДАЧИ

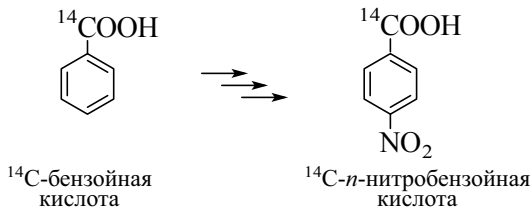
Задача 24.5. Покажите схему превращений, которые претерпевает анилин в условиях реакции диазотирования с последующим изменением pH диазораствора от 3 до 10.

Задача 24.6. Приведите примеры реакции Зандмейера. Какую роль в этой реакции выполняют частицы катализатора? Напишите реакции, подтверждающие ее механизм.

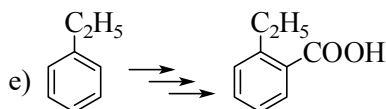
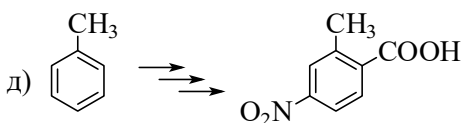
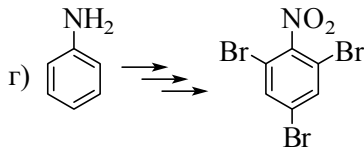
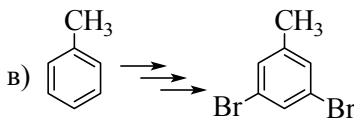
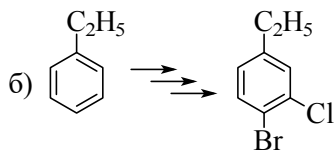
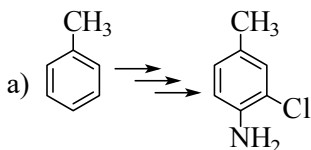
Задача 24.7. Предложите оптимальный способ превращения *n*-толуиловой кислоты в 4-метил-2-хлорбензойную кислоту.



Задача 24.8. Предложите оптимальный способ превращения ^{14}C -бензойной кислоты в ^{14}C -*n*-нитробензойную кислоту.



Задача 24.9. Предложите оптимальные схемы следующих превращений:



Задача 24.10. Предложите оптимальные схемы синтеза из *n*-нитроанилина следующих соединений:

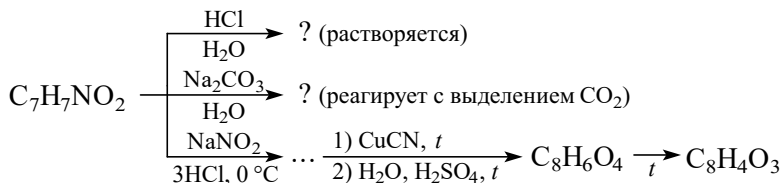
- а) 3,4,5-триброманилин; б) 2,6-дихлор-4-нитроанилин;
в) 3,5-дихлоранилин; г) N-(4-гидроксифенил)ацетамид.

Задача 24.11. Предложите оптимальные схемы следующих превращений:

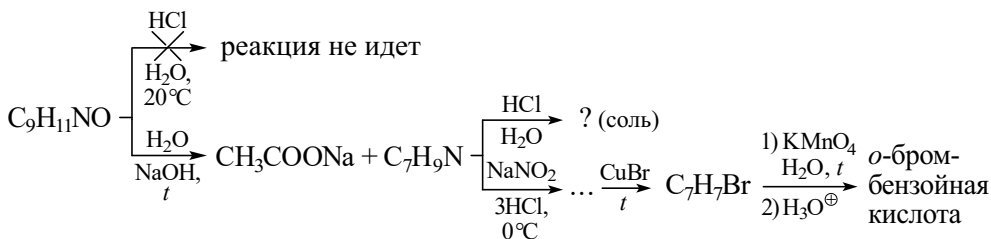
- а) *n*-фторацетофенон из бензола;
б) 1-хлор-2-фтор-3,5-диметилбензол из *m*-ксилола;
в) *o*-хлор-*трет*-бутилбензол из бензола;
г) *n*-диметиламинометилбензонитрил из бензола.

Задача 24.12. Почему бензодиазоний-ион рассматривается в качестве активной формы, бензодиазогидрат — в качестве пассивной формы, а бензодиазотат — в качестве неактивной формы диазосоединения? Ответ поясните написанием взаимных превращений названных частиц.

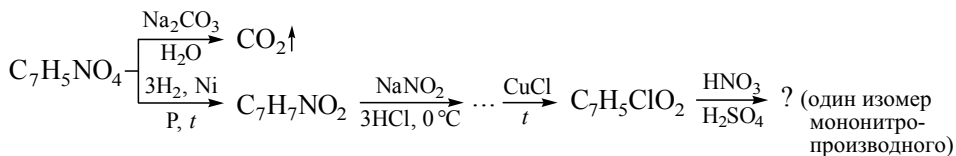
Задача 24.13. Заполните схему превращений, установив строение всех соединений.



Задача 24.14. Заполните схему превращений, установив строение всех соединений.

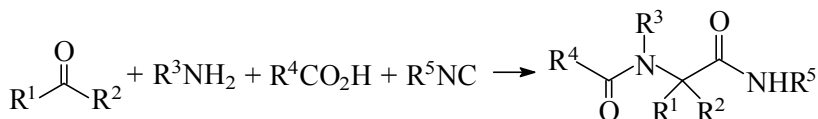


Задача 24.15. Заполните схему превращений, установив строение всех соединений.



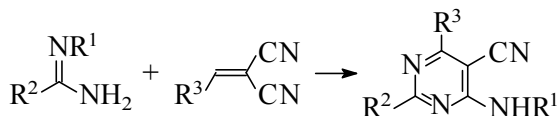
24.4. ЗАДАЧИ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

Задача 24.16. Важнейшим применением изонитрилов является реакция Уги — четырехкомпонентный процесс, приводящий к бис-амидам. В этой реакции последовательно смешиваются альдегид (или кетон), амин, карбоновая кислота и изонитрил:



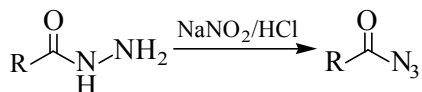
Предложите механизм реакции.

Задача 24.17. Амидины находят применение в синтезе полизамещенных пиримидинов. Так, конденсация N-замещенных амидинов с замещенными алкилиденмалононитрилами приводит к цианозамещенным пириимидинам:

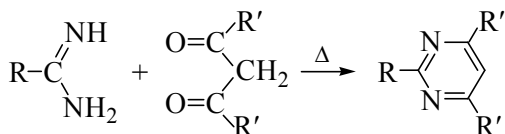


Предложите механизм этого превращения.

Задача 24.18. Напишите механизм реакции образования азида:



Задача 24.19. Напишите механизм конденсации:



24.5. ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

24.16. см. статью I. Ugi // *Angew. Chem.*, 1962, 1, 8.

Подсказка. Реакцию можно проводить и как трехкомпонентный процесс, используя готовое основание Шиффа $R_1R_2C=NR_3$, карбоновую кислоту R_4CO_2H и изонитрил R_5NC .

24.17. см. статью S. K. Robev // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1981, 17, 1153.

Подсказка. Реакция протекает через перегруппировку Димрота.

24.19. см. статью P. Zhichkin, D. J. Fairfax, S. A. Eisenbein // *Synthesis*, 2002, 720.

Глава 25 ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

25.1. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Ганча реакция — получение замещенных пиридинов циклоконденсацией эфиров β -кетокислот с альдегидами и аммиаком с последующим окислением образующихся дигидропиридинов.

Гетероциклические соединения — соединения, молекулы которых наряду с атомами углерода содержат в составе цикла один или несколько гетероатомов.

Кнорра реакция — получение пирролов конденсацией α -аминокетонов с кетонами, содержащими активную метиленовую группу.

Паалы–Кнорра реакция — получение производных пиррола конденсацией 1,4-дикарбонильных соединений с аммиаком или первичными аминами.

Скраупа реакция — получение хинолинов нагреванием первичного ароматического амина с глицерином в присутствии окислителя и дегидратирующего агента.

Фишера реакция — синтез индолов внутримолекулярной конденсацией арилгидразонов альдегидов или кетонов в присутствии кислот.

Чичибабина реакция — α -аминирование пиридинов при действии амида натрия.

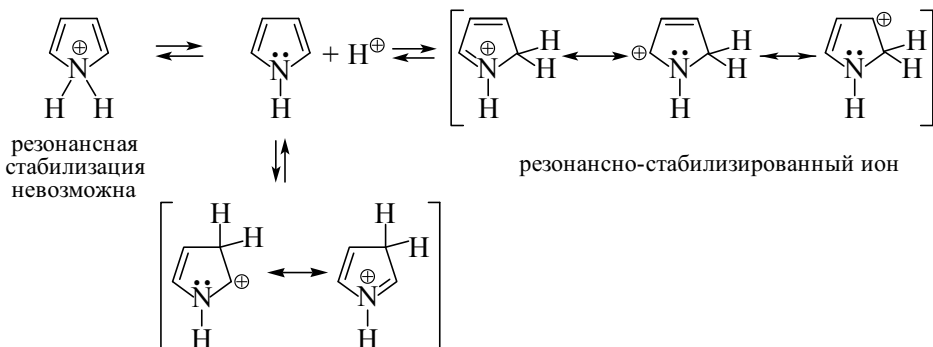
Юрьева реакция — превращение фурана в пиррол, тиофен или селенофен при действии аммиака, сероводорода или селеноводорода над Al_2O_3 соответственно, проводимое при высокой температуре в газовой фазе.

25.2. РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 25.1. С помощью теории резонанса предскажите наиболее предпочтительное место протонирования пиррола.



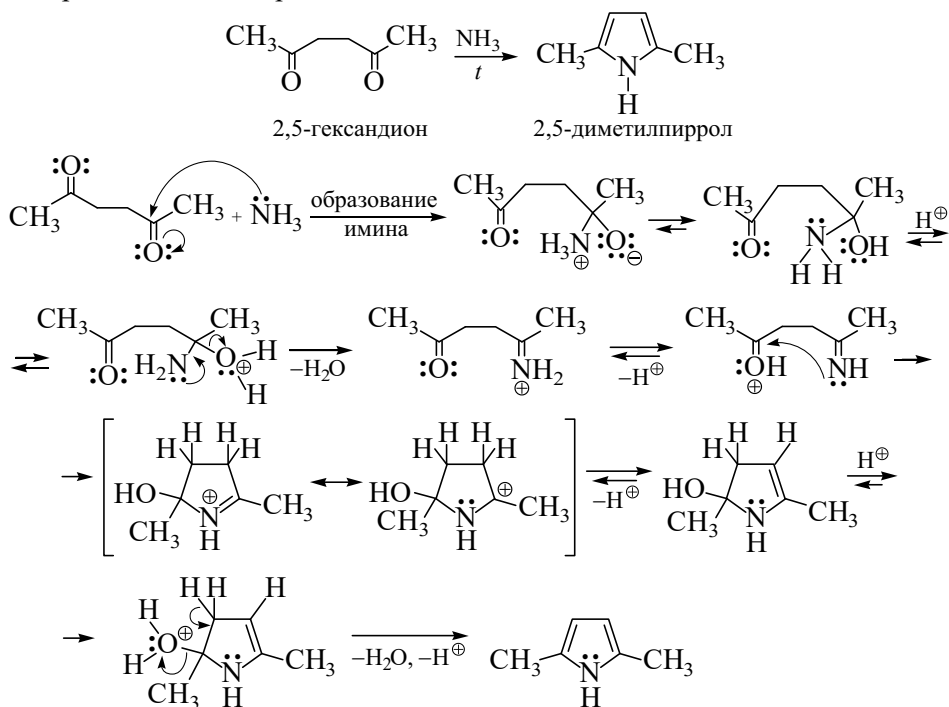
Ответ. Катион, образованный при С-протонировании пиррола, более стабилен, чем катион, образованный при NH-протонировании. С-протонированный пиррол стабилизирован резонансом, в то время как NH-протонированный пиррол к резонансной стабилизации неспособен.



Протонирование пиррола по β -положению менее предпочтительно, чем по α -положению.

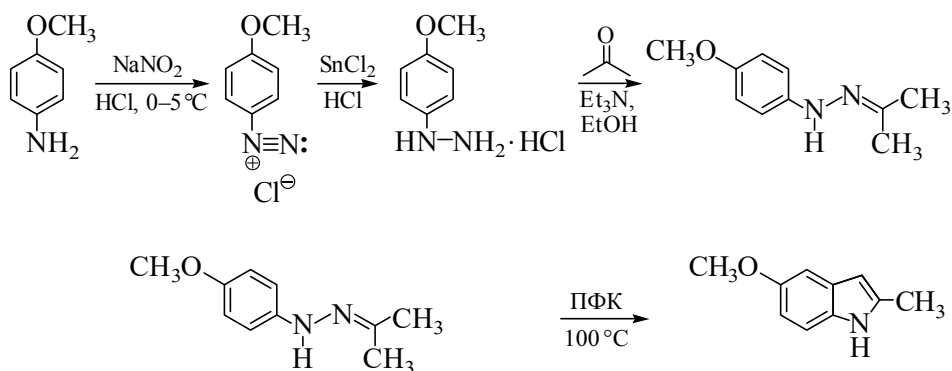
Задача 25.2. Предложите схему механизма образования 2,5-диметилпиррола по реакции Пааля–Кнорра.

Ответ. Замещенные пирролы получают по реакции Пааля–Кнорра путем нагревания 1,4-дикарбонильного соединения с аммиаком или амином.



Задача 25.3. Предложите схему синтеза 2-метил-5-метоксииндола по методу Фишера.

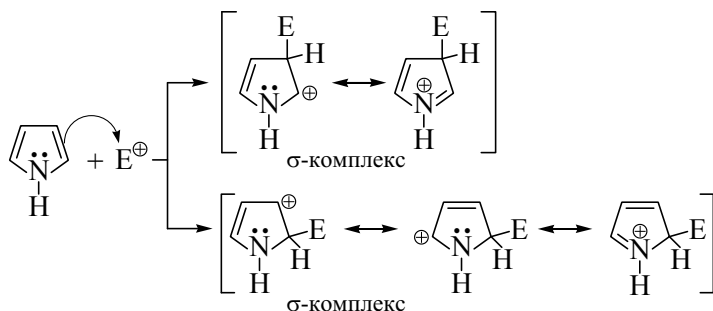
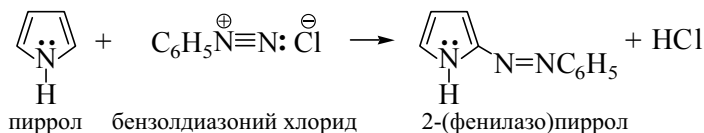
Ответ. По методу Фишера фенилгидразон альдегида или кетона подвергается циклизации при кислотном катализе (BF_3 , ZnCl_2 , полифосфорная кислота).



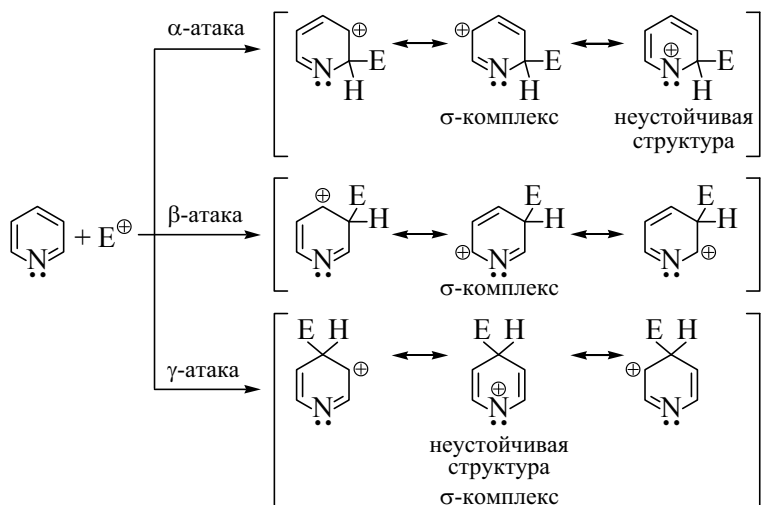
n-метоксифенилгидразон-2-пропанона,
или 1-(4-метоксифенил)-2-(2-пропанилиден)гидразин

Задача 25.4. Почему реакция азосочетания идет с пирролом и не идет с пиридином? Ответ поясните написанием резонансных структур соответствующих σ -комплексов.

Ответ. Пиррол относится к числу электроноизбыточных гетероциклов (6π -электронов локализованы между пятью атомами), вследствие чего легко вступает в реакции $S_E\text{Ar}$, в том числе со слабыми электрофилами (реакция азосочетания).



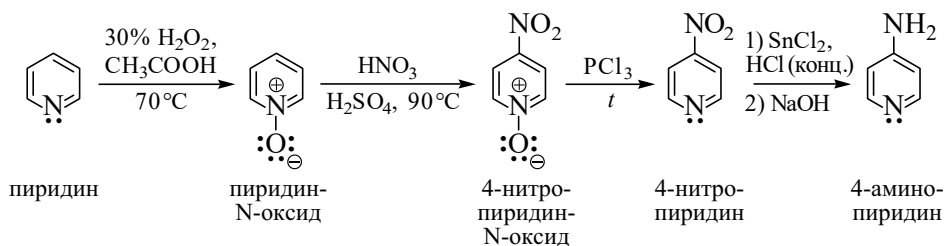
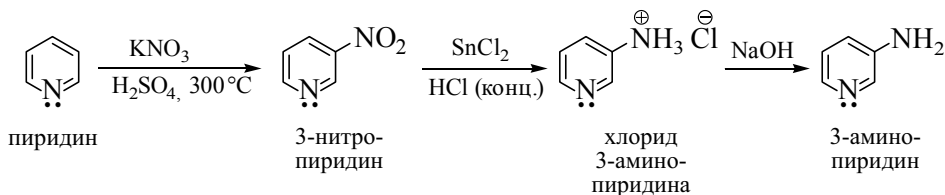
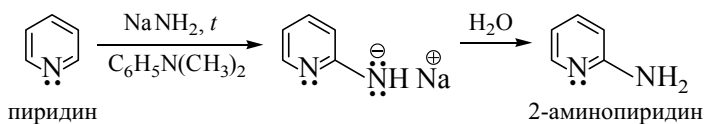
Пиридин относится к числу электронодефицитных гетероциклов. sp^3 -Гибридизованный атом азота оттягивает π -электроны из цикла, вследствие чего пиридин подвергается реакциям S_E только в жестких условиях.



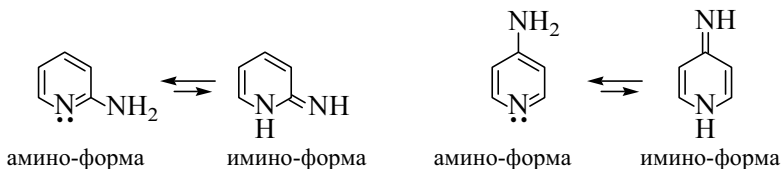
Соль диазония является слабым электрофилом и не взаимодействует с пиридином.

Задача 25.5. Предложите оптимальные схемы синтеза 2-, 3-, 4-аминопиридинов. Какие из них способны к таутомерии? Напишите схемы таутомерных превращений.

Ответ.



2- и 4-аминопиридины способны к таутомерным превращениям:



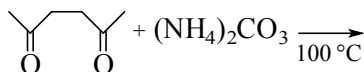
25.3. ЗАДАЧИ

Задача 25.6. Синтез хинолина по Скраупу включает ряд стадий. Напишите эти стадии. Предложите механизм каждой из них.

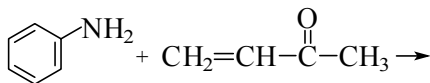
Задача 25.7. 2-Галогенпиридины подвергаются нуклеофильному замещению значительно легче, чем пиридин. Почему?

Задача 25.8. Предложите схему синтеза 2,5-диметилиндола по методу Фишера.

Задача 25.9. Завершите следующую реакцию:



Задача 25.10. Завершите реакцию и предложите ее механизм.



Задача 25.11. Предложите пример синтеза производного пиррола по реакции Кнорра. Напишите схему механизма.

Задача 25.12. Предложите оптимальные схемы синтеза 3- и 4-нитропиридинов.

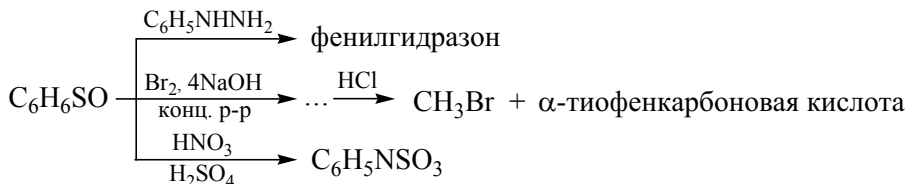
Задача 25.13. Предложите схему синтеза 2-бутилпиридина.

Задача 25.14. Предложите схему синтеза 3-диэтиламинометилиндола. Объясните преимущественное образование 3-замещенного индола.

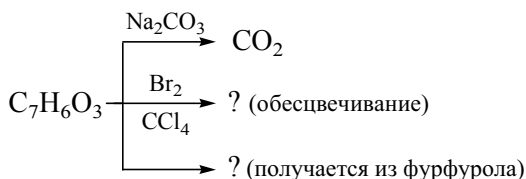
Задача 25.15. Предложите схему механизма получения 2,4,6-триметилпиридина по методу Ганча.

Задача 25.16. Сравните основность пиррола и пиридина. Предложите объяснение различия в их основности. Какое из этих соединений является амфотерным? Поясните причину этого свойства.

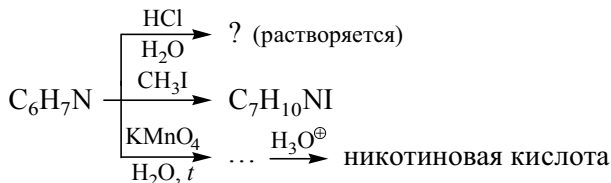
Задача 25.17. Заполните схему превращений, установив строение всех соединений.



Задача 25.18. Заполните схему превращений, установив строение всех соединений.

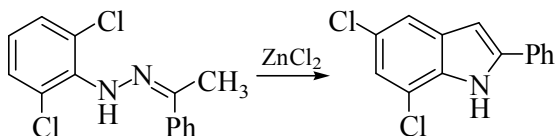


Задача 25.19. Заполните схему превращений, установив строение всех соединений.

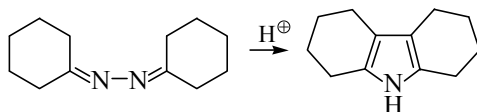


25.4. ЗАДАЧИ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

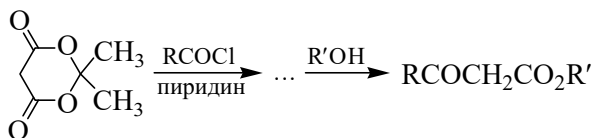
Задача 25.20. Объясните аномальный результат реакции индолизации по Фишеру:



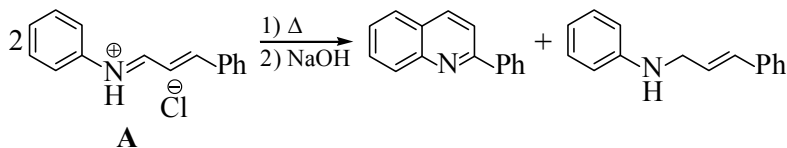
Задача 25.21. Напишите механизм реакции получения пирролов по Пилоти:



Задача 25.22. Предшественники в синтезах пирролов по Кнорру — β -дикарбонильные соединения — можно получать из кислоты Мельдрума. Этот одностадийный метод включает ацилирование кислоты Мельдрума и последующий алкоголиз продукта. Предложите механизм этих превращений.



Задача 25.23. В реакции Скраупа интермедиатами могут выступать иминевые соли типа **A**. Эта соль при нагревании в безводном диметилсульфоксиде дает 4-фенилхинолин и *N*-[(2*E*)-3-фенил-2-пропен-1-ил]анилин. Предложите механизм образования этих продуктов.



25.5. ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

25.20. см. статью Н. Ishii // *Acc. Chem. Res.*, 1981, 14, 275.

Подсказка. Рассмотрите возможные пути превращения интермедиата, возникающего на стадии сигматропной перегруппировки.

25.21. см. статью В. Robinson // *Chem. Rev.*, 1969, 69, 227.

Подсказка. Реакция Пилоти механистически родственна синтезу индолов по Фишеру.

25.22. см. статью Y. Oikawa, K. Sugano, O. Yonemitsu // *J. Org. Chem.*, 1978, 43, 2087.

Подсказка. Кислота Мельдрума обладает высокой C—H кислотностью.

25.23. см. статью J. J. Eisch, T. Dluzniewski // *J. Org. Chem.*, 1989, 54, 1269.

Глава 26 УГЛЕВОДЫ

26.1. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Альдаровая кислота — дикарбоновая кислота, получаемая окислением моносахарида разбавленной азотной кислотой. При окислении глюкозы получают глюкаровую кислоту.

Альдоновая кислота — монокарбоновая кислота, продукт окисления альдозы бромной водой. Кетозы бромной водой не окисляются.

Аномерный атом углерода — полуацетальный (или полукетальный) атом углерода в циклической форме углевода.

Аномерный эффект — преобладание аксиальной ориентации гидроксигруппы при атоме С-1 в пиранозных формах некоторых моносахаридов.

Аномеры — диастереомеры, образующиеся в ходе внутримолекулярной реакции между гидроксигруппой и альдегидной (или кетогруппой) углевода. Аномеры различаются конфигурацией только при аномерном атоме углерода. Аномеры — частный случай эпимеров (см. ниже).

Дезоксисахара — сахара, в которых по крайней мере одна гидроксильная группа замещена водородом. Как правило, дезоксисахар характеризуется наличием в нем метиленовой или метильной группы.

Дисахариды — углеводы, молекулы которых включают два фрагмента моносахарида.

Килиани–Фишера метод — последовательность реакций, с помощью которых альдозу можно превратить в моносахарид, содержащий на один атом углерода больше, чем исходная альдоза (реакция удлинения цепи моносахарида).

Моносахариды — простейшие углеводы, которые гидролизом не могут быть превращены в более простые карбогидраты.

Мутаротация — изменение оптической активности сахара, обусловленное наличием в его структуре полуацетального С-атома и возможностью взаимоперехода открытой формы в циклическую.

Полисахариды — углеводы, молекулы которых включают более 8 фрагментов моносахаридов.

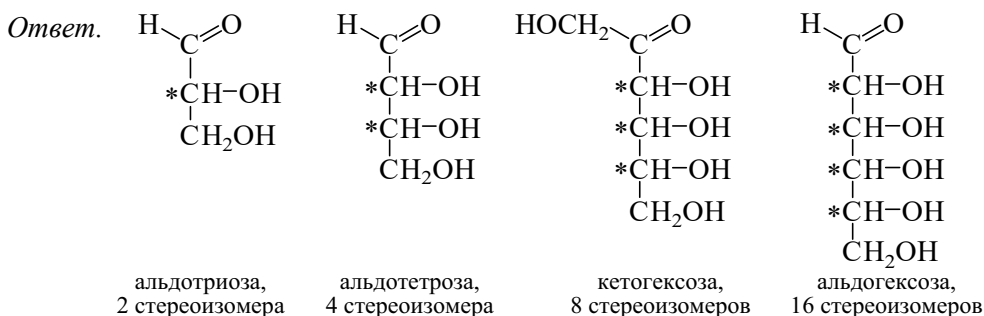
Руффа реакция (деградация по Руффу) — реакция, с помощью которой углеродная цепь альдозы укорачивается на одно звено; реакция проводится действием пероксида водорода на соль альдоновой кислоты в присутствии ионов трехвалентного железа.

Хеурса формула — приближенное к пространственному изображение циклического сахара, в котором кольцо представлено в виде плоского многоугольника. С помощью формул Хеурса можно различать *цис*- и *транс*-изомеры, но не аксиальные и экваториальные конформеры.

Эпимеры — стереоизомеры, содержащие несколько хиральных центров, но различающиеся по конфигурации только одного из центров. Аномеры — частный случай эпимеров.

26.2. РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

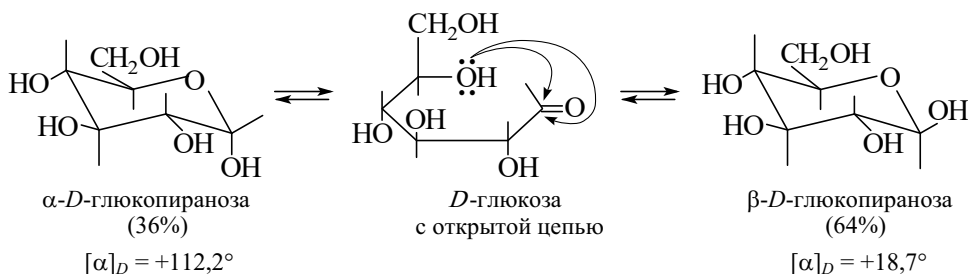
Задача 26.1. Сколько хиральных центров содержится в альдотриозе, альдотетрозе, кетогексозе, альдогексозе? Какое число стереоизомеров имеет каждый из этих моносахаридов?



В альдотриозе содержится один хиральный центр, в альдотетрозе — 2, кетогексозе и альдогексозе — 3 и 4 соответственно. Хиральные центры обозначены звездочками.

Задача 26.2. Напишите схему превращений, которые претерпевает β -D-глюкопираноза ($[\alpha]_D = +18,7^\circ$) будучи растворенной в воде?

Ответ. Водный раствор β -формы глюкозы со временем изменяет угол оптического вращения до равновесного значения, равного $+52,5^\circ$. Это явление называется мутаротацией. Его причина заключается в том, что циклические формы полуацетала (α - и β -аномеры) в водном растворе находятся в равновесии с открытой формой:

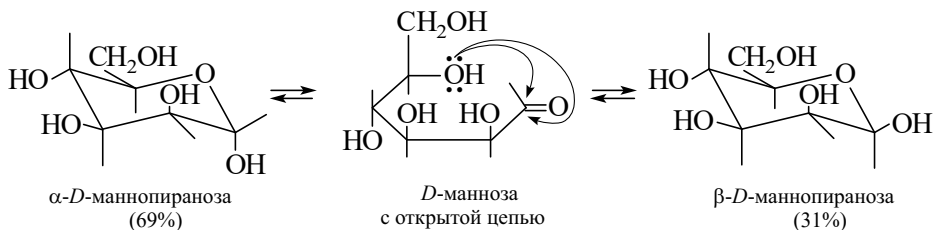


В этих условиях каждый акт рециклизации открытой формы вновь до глюкопиранозы равновероятно ведет к образованию двух аномеров, что и обуславливает изменение угла вращения.

Задача 26.3. На примере маннопиранозы объясните, в чем состоит суть аномерного эффекта.

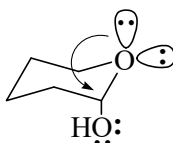
Ответ. Аномерный эффект — преобладание аксиальной ориентации (над экваториальной) гидроксигруппы при атоме С-1 в пиранозных формах некоторых моносахаридов.

D-манноза в равновесии имеет большее содержание α -аномера:



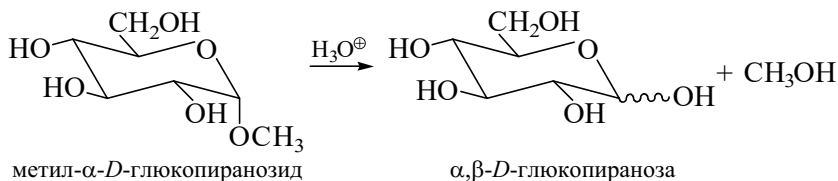
α -Аномер более устойчив, чем β -аномер вследствие стереоэлектронного эффекта, определяемого взаимным расположением О-атома пиранового цикла и α -гидроксигруппы.

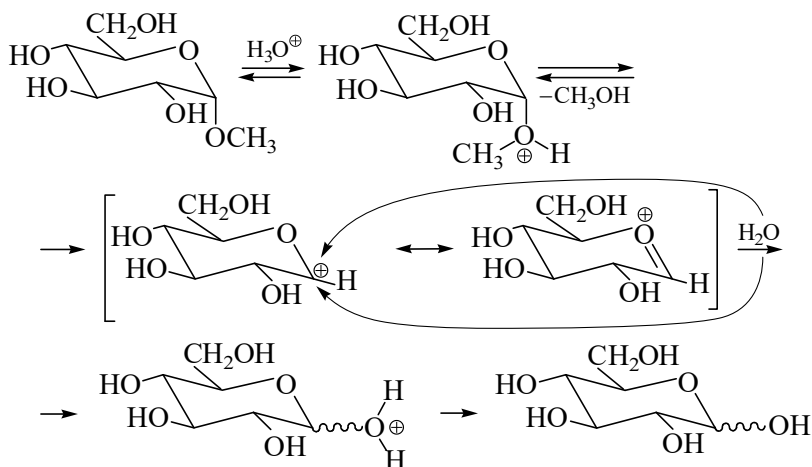
В рамках орбитального подхода аномерный эффект рассматривается как стабилизирующее $n\text{--}\sigma^*$ -сопряжение НЭП (n -орбиталь) пиранового атома кислорода и разрыхляющей σ^* -орбитали (С–О)-связи, которые находятся в благоприятной для перекрывания антиперипланарной ориентации:



Задача 26.4. Напишите схему превращений, которые объясняют изменение оптической активности метил- α -*D*-глюкопиранозид ($[\alpha]_D = +158^\circ$) в разбавленной соляной кислоте.

Ответ.





Задача 26.5. Укажите, какие из перечисленных ниже производных *D*-глюкозы относятся к восстанавливающим сахарам:

- а) α -*D*-глюкопираноза; б) β -*D*-глюкопираноза;
 в) метил- β -*D*-глюкопиранозид; г) пентаметил- α -*D*-глюкопиранозид;
 д) пентаацетат α -*D*-глюкопиранозы;
 е) 2,3,4,6-тетра-*O*-метил-*D*-глюкопираноза.

Поясните ответ. Напишите структурные формулы перечисленных соединений.

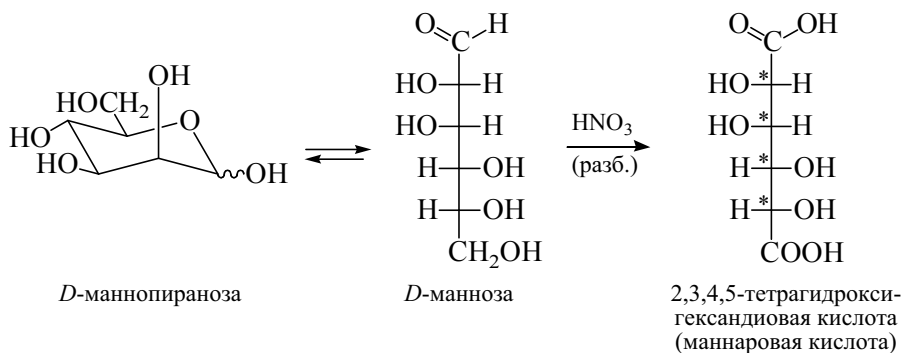
Ответ.

Восстанавливающие сахара	Невосстанавливающие сахара
α-<i>D</i>-глюкопираноза β-<i>D</i>-глюкопираноза	метил-β-<i>D</i>-глюкопиранозид пентаацетат α-<i>D</i>-глюкопиранозы пентаметил-α-<i>D</i>-глюкопиранозид 2,3,4,6-тетра-<i>O</i>-метил-<i>D</i>-глюкопираноза

Пояснение. Моносахариды и дисахариды, дающие реакцию «серебряного зеркала» с реактивом Толленса и красный осадок с реактивом Бенедикта–Фелинга, называются *восстанавливающими*. Для этих сахаридов в водных растворах характерно равновесие циклической и открытой форм. Моносахариды и дисахариды, не способные к таким реакциям, называются *невосстанавливающими*. Эти сахариды в водных растворах находятся только в циклической форме.

Задача 26.6. Изобразите открытую форму продукта окисления *D*-маннозы, разбавленной азотной кислотой. Назовите этот продукт. Сделайте заключение о его оптической активности.

Ответ.



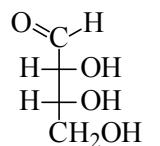
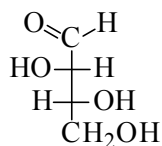
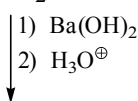
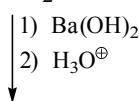
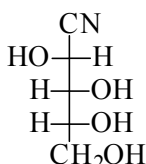
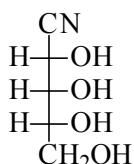
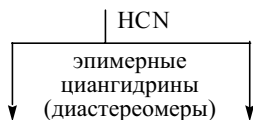
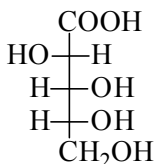
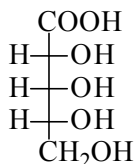
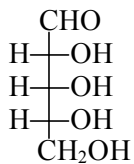
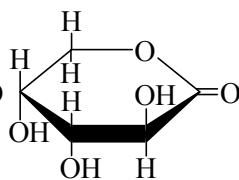
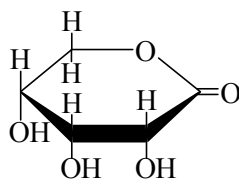
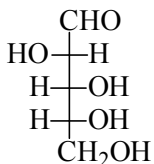
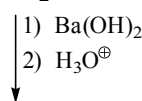
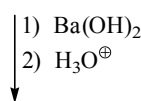
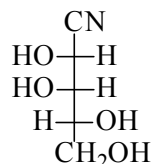
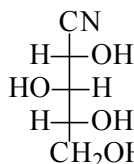
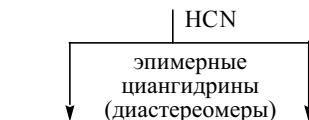
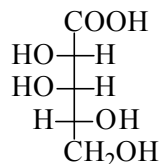
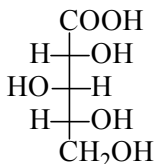
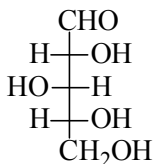
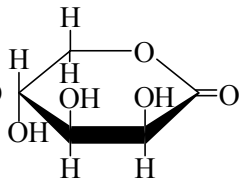
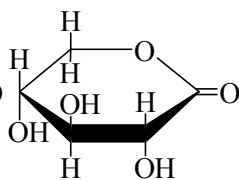
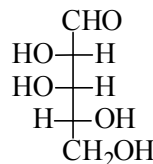
Оптическая активность сохраняется, поскольку определяющие ее хиральные центры при окислении не затрагиваются.

Задача 26.7. Какие продукты могут быть получены по схеме синтеза Килиани–Фишера из следующих моносахаридов:

- а) *D*-эритроза; б) *D*-треоза.

Ответ. На первой стадии по методу Килиани–Фишера получают циангидрин, который является смесью диастереомеров. Смесью разделяют и дальнейшие превращения проводят с индивидуальными диастереомерами.

Циангидрин после гидролиза и дегидратации дает γ -лактон, который восстанавливают до альдозы, содержащей на один атом углерода больше, чем исходный моносахарид.

*D*-(-)-эритроза*D*-(-)-треозаэпимерные
альдоновые кислотыэпимерные
γ-альдонолактоны*D*-(-)-рибоза*D*-(-)-арабинозаэпимерные
альдоновые кислотыэпимерные
γ-альдонолактоны*D*-(+)-ксилоза*D*-(-)-ликсоза

26.3. ЗАДАЧИ

Задача 26.8. Какие превращения претерпевает индивидуальная α -*D*-глюкопираноза ($[\alpha]_D = +112,2^\circ$), будучи растворенной в водном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$?

Задача 26.9. Напишите схему превращений, которые претерпевает метил- β -*D*-глюкопиранозид ($[\alpha]_D = -33^\circ$) при обработке разбавленной щелочью.

Задача 26.10. Каким образом метил α -*D*-глюкопиранозид можно превратить в α -*D*-глюкопиранозу, которая не содержала бы β -аномер?

Задача 26.11. В нейтральном и щелочном растворах гликозиды не подвергаются мутаротации. Однако они претерпевают мутаротацию в присутствии разбавленной соляной кислоты. Объясните этот факт.

Задача 26.12. Изобразите кресловидные формулы всех стереоизомеров *D*-глюкопиранозы. Какой из них наиболее устойчив? Дайте объяснение.

Задача 26.13. Напишите схему превращений, которые претерпевает α -пентаметил-*D*-глюкопиранозид в разбавленной соляной кислоте.

Задача 26.14. Напишите схему превращений, которые претерпевает β -*D*-глюкопираноза при обработке бромной водой. Изобразите циклические структуры конечного продукта.

Задача 26.15. β -*D*-Глюкопираноза подвергается окислению:

а) при действии бромной воды; б) при действии разбавленной HNO_3 .
Какие продукты при этом образуются? Сделайте заключение об их оптической активности.

Задача 26.16. Изобразите проекционную формулу Фишера для продукта окисления *D*-эритрозы, разбавленной азотной кислотой.

Задача 26.17. *D*-Манноза может быть как правовращающей, так и левовращающей. Дайте объяснение этому факту.

Задача 26.18. Примените метод деградации Руффа к каждой из альдопентоз. Какие моносахариды при этом получают?

Задача 26.19. Напишите формулы Хеуорса для следующих сахаридов:

а) α -*D*-галактопираноза; б) α -мальтоза;
в) метил β -*D*-маннозид; г) β -целлобиоза.

Задача 26.20. *D*-Глюкоза, *D*-манноза и *D*-фруктоза реагируют с тремя молями фенилгидразина с образованием одного и того же озаона. Напишите соответствующие реакции. Какое пространственное строение имеет озаон?

Глава 27 АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ И ПРОТЕИНЫ (БЕЛКИ)

27.1. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Аминокислота — карбоновая кислота, содержащая в качестве заместителя аминогруппу.

Белок (протеин) — полимер, в котором фрагменты α -аминокислот соединены амидными (пептидными) связями.

Глобулярные белки — белки, имеющие выраженную сферическую форму. Глобулярными белками являются ферменты и многие гормоны.

Дипептид — соединение, в котором фрагменты двух аминокислот соединены пептидной связью.

Изоэлектрическая точка — значение pH , обозначаемое pH_i , при котором концентрация биполярного иона данной аминокислоты является максимальной.

Незаменимые аминокислоты — α -аминокислоты, которые не синтезируются в организме человека.

Олигопептид — олигомер, в молекуле которого пептидными связями соединены фрагменты от трех до десяти α -аминокислот.

Пептидная связь — амидная связь, которая связывает фрагменты двух аминокислот.

Полипептид — полимер, в молекуле которого пептидными связями соединены фрагменты свыше десяти α -аминокислот.

α -Спираль — конформация пептида, в которой полипептидная цепь образует спираль.

Сэнгера метод — метод определения N-концевой аминокислоты в полипептидной цепи; действующим реагентом в методе является 2,4-динитрофторбензол.

Фермент (энзим) — хиральный биологический катализатор, как правило, белковой природы. По названию фермента можно судить о типе реакции, которую он катализирует (оксидаза, редуктаза, ацилаза, деацилаза и т. д.).

Фибриллярные белки — белки, имеющие форму волокон и более высокую молекулярную массу, чем глобулярные белки. Фибриллярными являются белки волос, костей, кожи и т. д.

Штреккера–Зелинского метод — метод получения α -аминокислот, заключающийся в обработке альдегида смесью из цианида калия и хлорида аммония с последующим гидролизом α -аминанитрила.

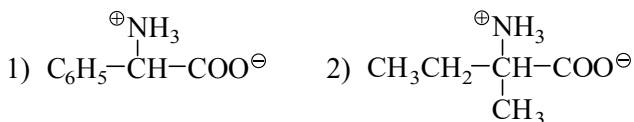
Эдмана реакция (деградация белков по Эдману) — метод отщепления от белка и идентификации N-концевой аминокислоты; действующим реагентом в реакции является фенилизотиоцианат.

C-концевая аминокислота — аминокислота на конце полипептидной цепи, несущая свободную карбоксильную группу и связанная с пептидным остатком посредством своей аминогруппы.

N-концевая аминокислота — аминокислота на конце полипептидной цепи, несущая свободную аминогруппу и связанная с пептидным остатком посредством своей карбоксильной группы.

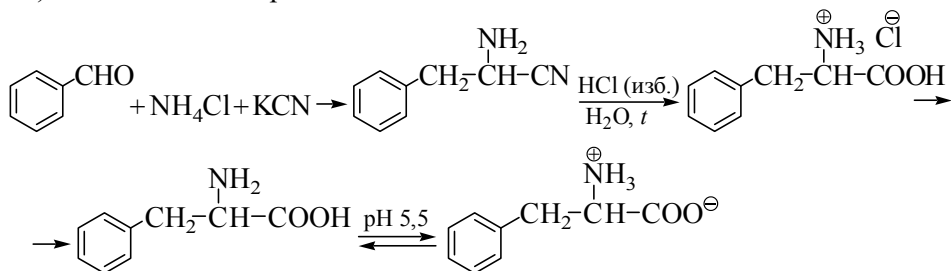
27.2. РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 27.1. Предложите схемы синтеза следующих аминокислот:

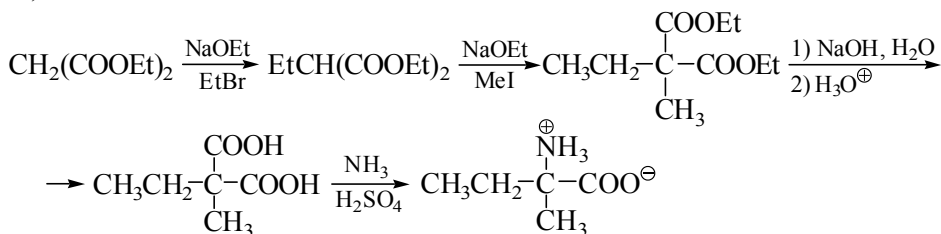


Ответ.

1) Реакция Штеккера:



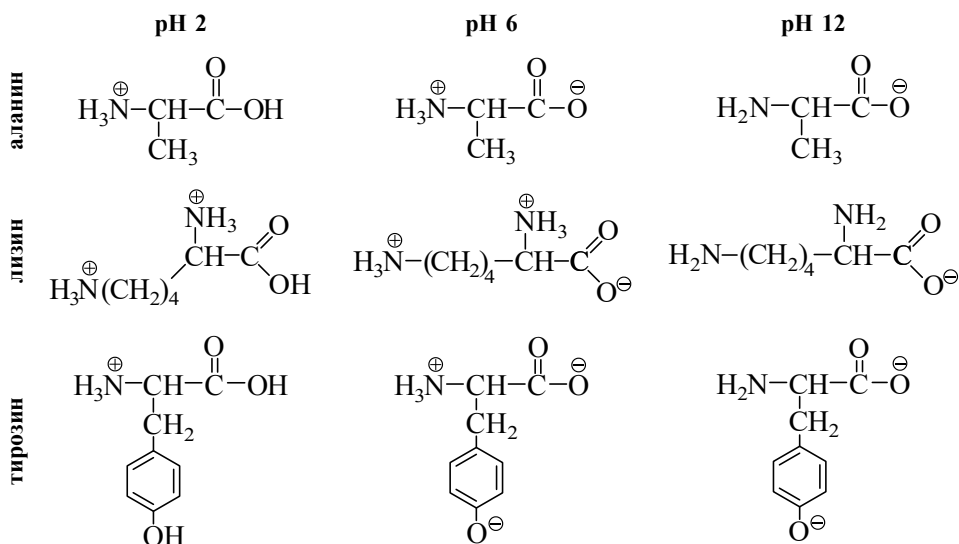
2) Оптимальная схема синтеза:



Задача 27.2. Определите, в какой форме находится каждая из аминокислот в водном растворе при pH 2, 6 и 12:

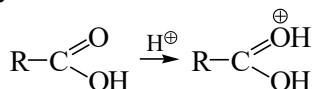
а) аланин; б) тирозин; в) лизин.

Ответ.

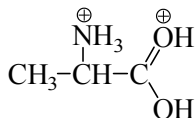


Задача 27.3. Аланин подвергается кислотнo-катализируемой этерификации медленнее, чем пропановая кислота. Предложите объяснение этому факту.

Ответ. Кислотнo-катализируемая этерификация начинается с протонирования карбонильной группы:



В случае аланина



Вследствие сильно выраженного электроноакцепторного эффекта аммонийная группа снижает основность, а следовательно, и способность к протонизации карбонильной группы.

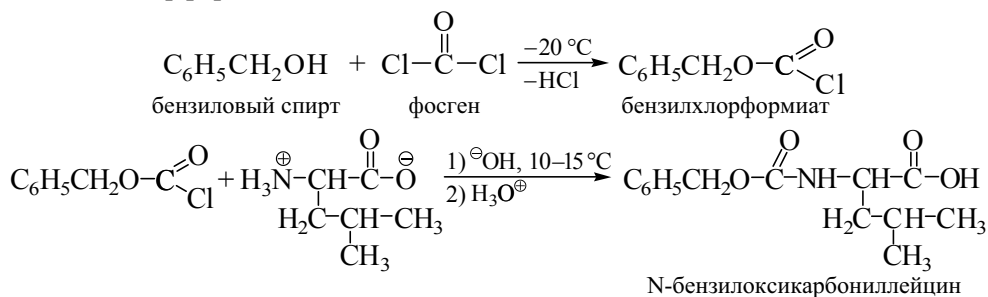
Задача 27.4. Объясните, почему ацетильная и бензоильная группы мало пригодны в качестве N-защитной группы в пептидном синтезе.

Ответ. Снятие ацетильной и бензоильной групп в качестве защитных пришлось бы проводить в условиях, в которых пептидная связь гидролизуеться.

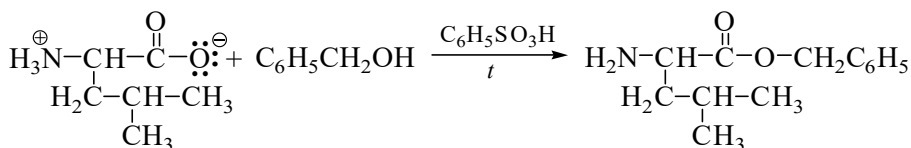
Задача 27.5. На примере лейцина покажите применение бензилокси-карбонильной и бензильной защиты для амино- и карбоксильной групп α-аминокислот. В чем заключается преимущество указанных защитных функций?

Ответ.

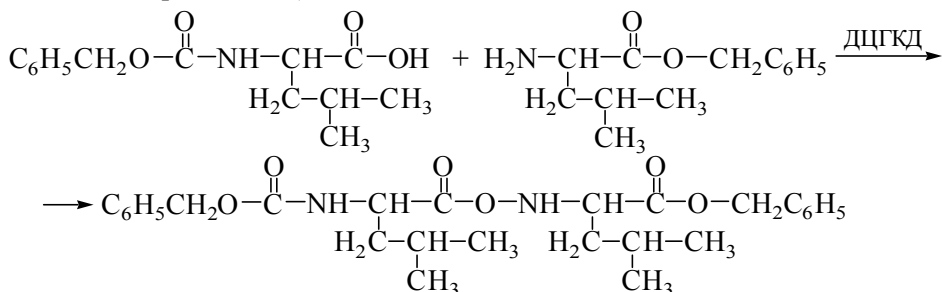
- 1) В целях получения целевого пептида предварительно проводят защиту аминогруппы первой аминокислоты, для чего ее обрабатывают бензилхлорформиаом.



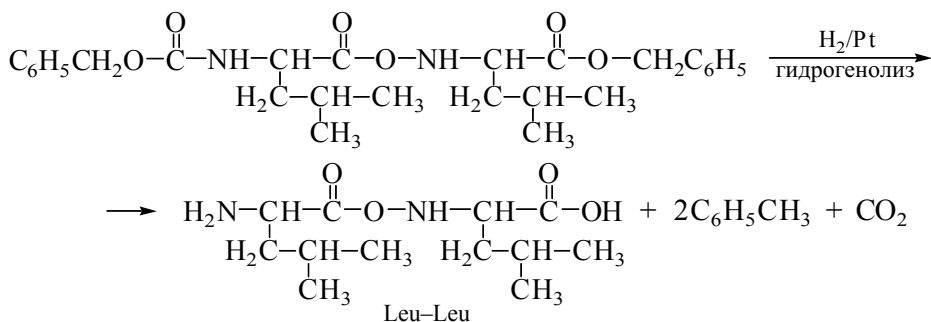
- 2) Во второй аминокислоте должна быть защищена С-концевая группа:



- 3) Затем проводится синтез целевого пептида (ДЦГКД — дициклогексилкарбодиимид):



Защитные группы снимаются гидрогенолизом:



Преимущество бензилоксикарбонильной и бензильной групп заключается в легкости их удаления.

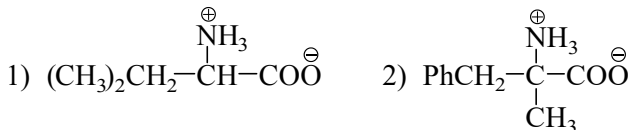
27.3. ЗАДАЧИ

Задача 27.6. В какой форме находится каждая из следующих аминокислот в водном растворе при pH 2, 6 и 12:

а) лейцин; б) валин; в) глутаминовая кислота?

Задача 27.7. У катионной формы аланина $pK_a = 2,35$, а у бетаина аланина $pK_a = 9,7$. Напишите значение изоэлектрической точки аланина.

Задача 27.8. Предложите схему синтеза следующих аминокислот:



Задача 27.9. Напишите все стадии синтеза трипептида Ala–Glu–Pro (AGP).

Задача 27.10. *D,L*-Глутаминовая кислота может быть получена из ацетамидомалонового эфира и акрилонитрила. Напишите все стадии этого синтеза.

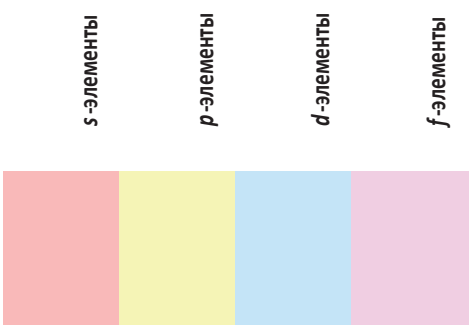
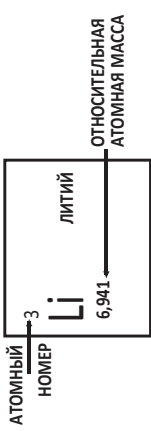
Задача 27.11. Напишите все стадии синтеза трипептида Leu–Phe–Ala (LPA).

Задача 27.12. Примените метод Сэнгера для определения одной из концевых групп трипептида Leu–Phe–Ala.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

период \ ряд		VIII											
1	2												
1	1	1	2										
		1	2										
2	2	3	4	5	6	7	8	9					
		3	4	5	6	7	8	9					
3	3	11	12	13	14	15	16	17					
		11	12	13	14	15	16	17					
4	4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28		
		19	20	21	22	23	24	25	26	27	28		
5	5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46		
		37	38	39	40	41	42	43	44	45	46		
6	6	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78		
		55	56	57	72	73	74	75	76	77	78		
7	7	87	88	89	104	105	106	107	108	109	110		
		87	88	89	104	105	106	107	108	109	110		
		111	112	113	114	115	116	117					
		111	112	113	114	115	116	117					
		118											
		118											

лантаноиды	58 Ce церий 140,115	59 Pr празеодим 140,90765	60 Nd неодим 144,24	61 Pm прометий [144,91]	62 Sm самарий 150,36	63 Eu европий 151,965	64 Gd гадолиний 157,25	65 Tb тербий 158,92534	66 Dy диспрозий 162,50	67 Ho гольмий 164,93032	68 Er эрбий 167,26	70 Yb иттербий 173,04	71 Lu лютеций 174,967
актиноиды	90 Th торий 232,0381	91 Pa протактиний 231,0359	92 U уран 238,0289	93 Np нептуний [237,0482]	94 Pu плутоний [244,0642]	95 Am амерций [243,0614]	96 Cm курий [247,0703]	97 Bk берклий [247,0703]	98 Cf калifornий [251,0796]	99 Es эйнштейний [252,083]	100 Fm фермий [257,0951]	102 No нобелий [259,1009]	103 Lr лоуренсий [260,105]



Минимальные системные требования определяются соответствующими требованиями программы Adobe Reader версии не ниже 11-й для платформ Windows, Mac OS, Android, iOS, Windows Phone и BlackBerry; экран 10"

Учебное электронное издание

Серия: «Учебник для высшей школы»

Травень Валерий Федорович
Сухоруков Алексей Юрьевич
Пожарская Наталья Анатольевна

ЗАДАЧИ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Учебное пособие

Ведущий редактор канд. хим. наук *Д. К. Новикова*

Корректор *Т. В. Евко*

Компьютерная верстка: *О. Г. Лапко*

Подписано к использованию 11.08.16.

Формат 145×225 мм

Издательство «Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272

e-mail: info@pilotLZ.ru, <http://www.pilotLZ.ru>

Задачник содержит большое количество задач и упражнений разного уровня сложности ко всем разделам органической химии, что делает его адаптированным к любой категории учащихся, в том числе стремящимся к более глубокому изучению предмета.

Задачник по органической химии подготовлен в комплекте с учебником (Органическая химия: пятое издание, в 3-х томах / В.Ф. Травень) и практикумом (Практикум по органической химии / В.Ф. Травень, А.Е. Щекотихин).

Для студентов, аспирантов и преподавателей химических факультетов университетов и химико-технологических вузов.