



**В. А. Резников**

**Введение в теоретические основы  
органической химии  
(сборник задач)**



**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ**  
**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ КНР**  
Совместный китайско-российский институт Хэйлунцзянского  
университета и Новосибирского государственного  
университета  
**Факультет естественных наук**

**Введение в теоретические основы  
органической химии  
(сборник задач)**

Новосибирск  
2015

В предлагаемом учебно-методическом пособии (задачнике) содержатся задачи по курсу Введение в теоретические основы органической химии, читаемом магистрантам совместной магистратуры Хэйлунцзянского университета и НГУ, направление подготовки «химия». Задачи сгруппированы по основным разделам курса и предназначены для самостоятельной работы магистрантов при изучении ими каждого раздела (подготовка домашних заданий) и для подготовки к экзамену. Приведен один из вариантов экзаменационного билета (с решением).

Пособие предназначено в первую очередь для магистрантов совместной магистратуры, будет полезно также и студентам НГУ, других вузов при изучении курса «органическая химия».

Составитель

др. хим. наук., проф. В.А. Резников

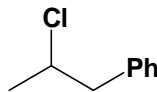
Рецензент

Л.А. Осташевская, канд. хим. наук., доц.

© Новосибирский государственный  
университет, 2015

## Часть 1. Введение

1. Реакция указанного соединения с NaI в ацетоне с оптически активным соединением, изображенным ниже, происходит с сохранением оптической активности, а при взаимодействии его же с ацетатом натрия в растворе уксусной кислоты оптическая активность исчезает. Какие выводы можно сделать на этом основании о механизме реакции? Нарисуйте продукты реакции.

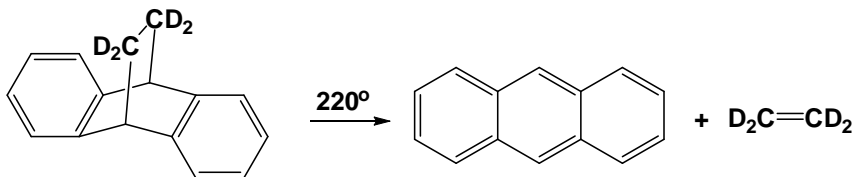
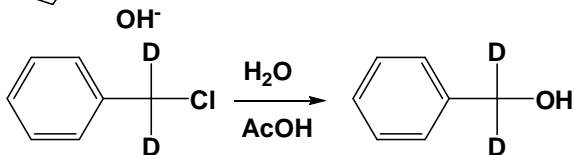
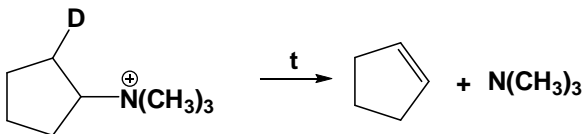


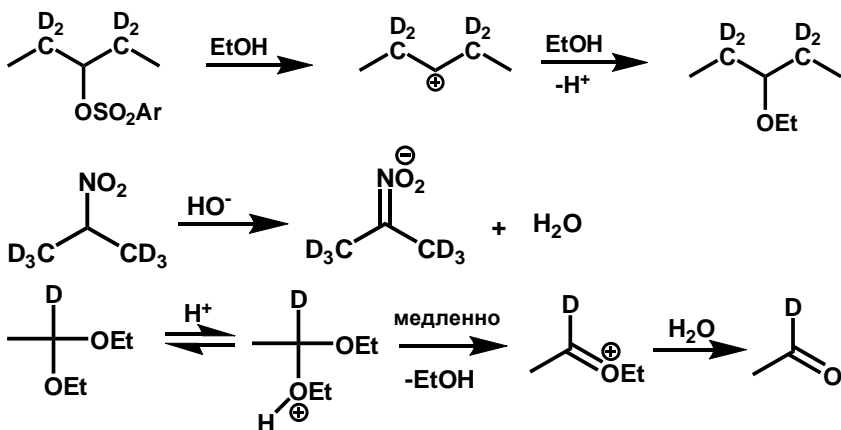
2. Взаимодействие *цис*-бутена-2 с бромистоводородной кислотой (HBrO) приводит к образованию *трео*-2-бром-3-гидроксибутана. На основании этих данных сделайте вывод о механизме реакции и предскажите стереохимический результат реакции с HBrO *транс*-бутена-2 и циклогексена.

3. Объясните, почему величина кинетического изотопного эффекта реакции сульфирования бензола серной кислотой (или олеумом) увеличивается с ростом кислотности среды.

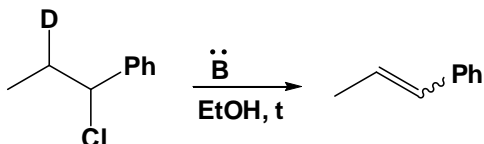
4. В реакции бензола с *трет*-бутанолом в кислой среде наблюдается кинетический изотопный эффект. На основании этого нарисуйте качественный вид энергетического профиля реакции.

5. Предскажите наличие кинетического изотопного эффекта в следующих реакциях. Если эффект есть, то скажите, является ли он первичным или вторичным; в чем причина его наличия?

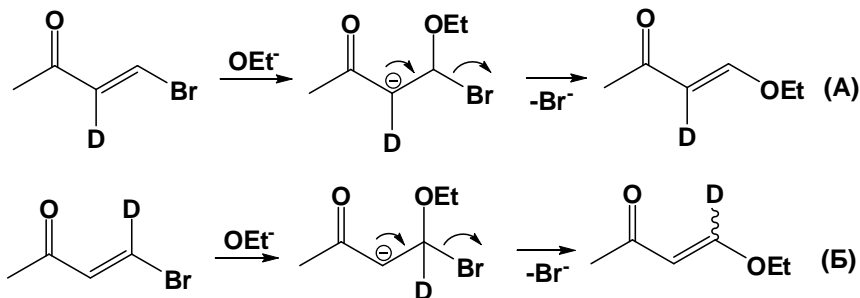




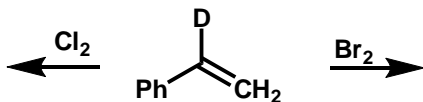
6. В приведенной ниже реакции величина кинетического изотопного эффекта зависит от основности реагента **B** – как и почему?



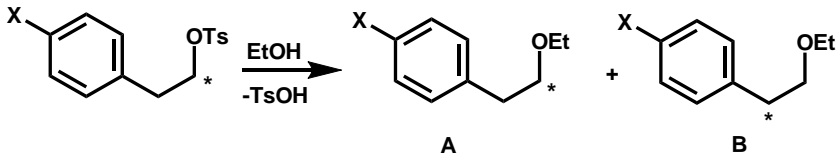
7. В приведенной ниже реакции (А) наблюдается очень незначительный кинетический изотопный эффект. Укажите, какая стадия реакции является лимитирующей, и какова природа этого кинетического эффекта. Предскажите наличие (или отсутствие) кинетического изотопного эффекта) в случае реакции (Б).



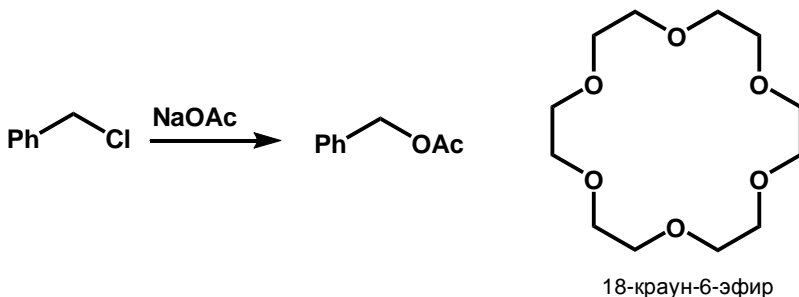
8. Предскажите наличие, и величину кинетического изотопного эффекта для следующих реакций:



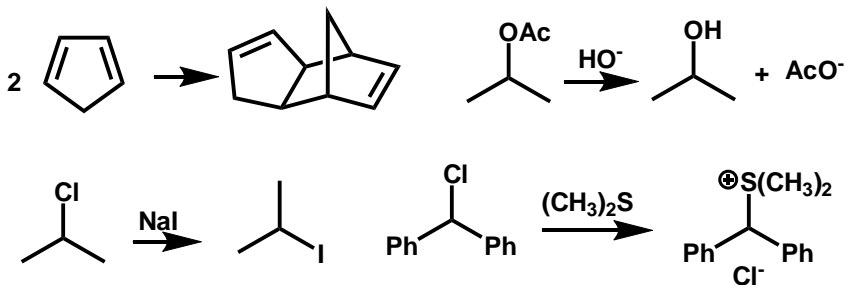
9. На основании представлений о механизме реакции объясните почему соотношение продуктов **A** и **B** зависит от характера заместителя (и как?).



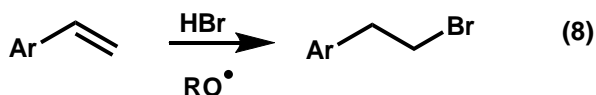
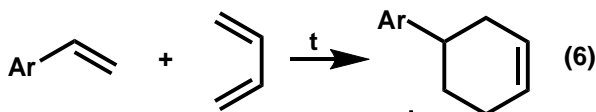
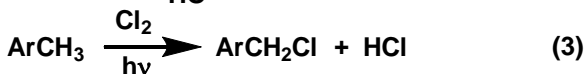
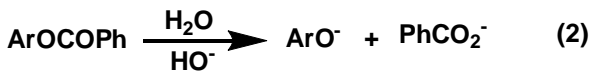
10. Объясните, почему указанная реакция легко происходит в раствор диметилсульфида, легко происходит в растворе водного спирта, и совершенно не идет в растворе бензола. Если к бензолу добавить каталитическое количество 18-краун-6-эфира, то она идет, почему?



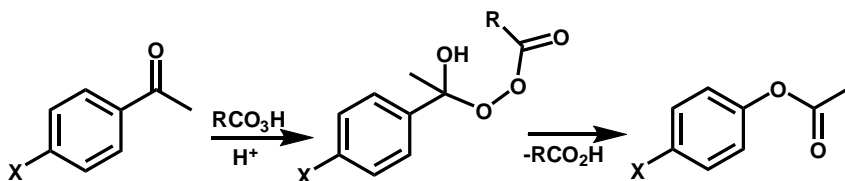
11. Предскажите, каким образом будет влиять величина диэлектрической проницаемости растворителя на скорость реакций, приведенных ниже.



12. Предскажите знак (положительный – отрицательный) коэффициента чувствительности для следующих реакционных серий:



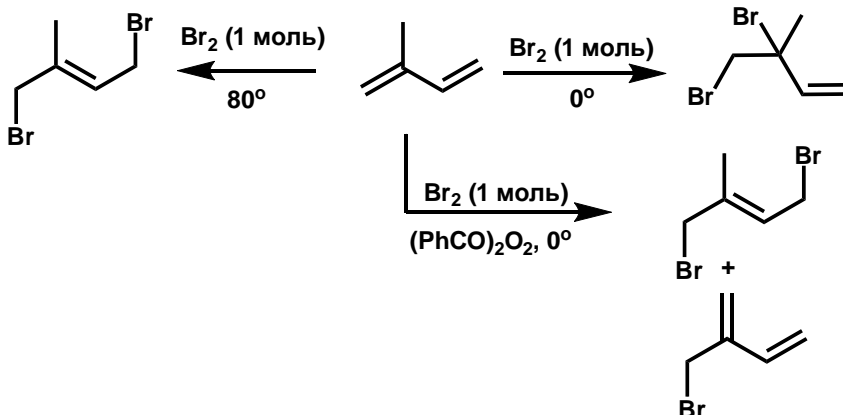
13. Учитывая, что акцепторные заместители X в *para*-положении уменьшают скорость реакции Байера-Виллигера ( $r = -1,36$ ), определите, какая стадия реакции является лимитирующей.



14. Объясните, почему при взаимодействии толуола с хлористым метилом в присутствии  $\text{AlCl}_3$  при пониженной температуре преимущественно образуются *para*- и *ortho*-ксилолы, а при повышенной температуре – *meta*-ксилол? Какое соотношение продуктов наблюдается при ацилировании толуола хлористым

ацетилем в присутствии  $\text{AlCl}_3$  при повышенной и при пониженной температуре? Объясните, почему.

15. Дайте объяснения результатам превращений, указанных ниже (приведены структуры основных продуктов реакций):



16. Объясните с позиций постулата Хэммонда тот факт, что направление реакции свободно-радикального бромирования алканов определяется устойчивостью образующегося радикала.

17. На примере электрофильного присоединения бромоводорода к 2-метилбутену-2 объясните направление реакции с позиций постулата Хэммонда.

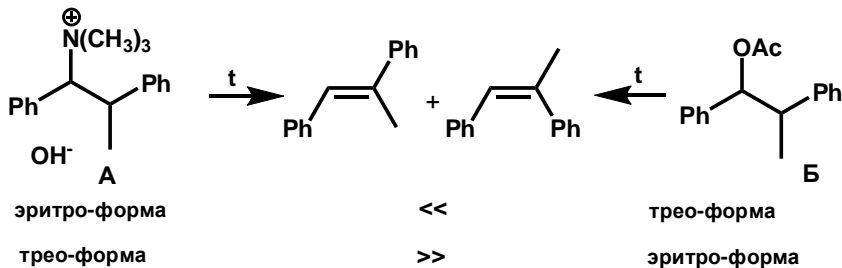
18. Учитывая тот факт, что алкилхлориды менее реакционно-способны, чем алкилбромиды в реакциях бимолекулярного нуклеофильного замещения, оцените, является ли переходное состояние в этих реакциях ранним или поздним.

19. В реакциях ароматического нуклеофильного замещения переходное состояние чаще бывает поздним (скорость реакции определяется стабильностью анионного  $\sigma$ -комплекса). В то же время, фторбензол является более реакционно-способным в этой реакции, чем бромбензол. Объясните это явление с позиций постулата Хэммонда.

20. При нагревании аммонийного основания **A** образуется смесь алкенов, соотношение которых зависит от того, *эритро*- или *трео*-форма исходного соединения вводится в реакцию. Смесь тех же алкенов образуется и при нагревании ацетата **B**, причем в этом случае соотношение изомеров алкенов является обратным (как



указано в схеме). С использованием этих данных, предложите механизм каждой из этих реакций.



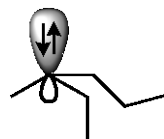
## Часть II. Кислотно-основные свойства органических соединений

21. Расположите следующие соединения в ряд по увеличению основности: Вода, метанол, диметилвый эфир, фенол, аммиак, анилин, метан, фтороводород.

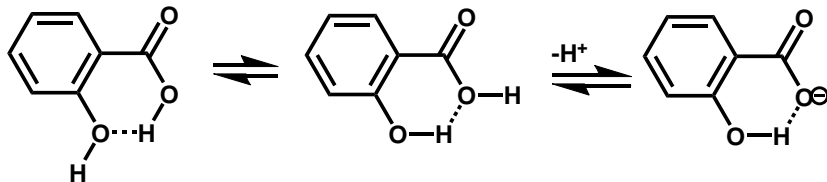
22. Сравните (качественно) степень диссоциации хлороводорода в воде, метаноле и в диэтиловом эфире.

23. Объясните, почему  $\text{C-H}$ -кислотность увеличивается с увеличением  $s$ -характера связи  $\text{C-H}$ .

24. Является ли изображенный карбанион хиральным? Если да, то можно ли разделить его на энантиомеры?



25. Салициловая (2-гидроксibenзойная) кислота является более сильной, чем бензойная, что связано со стабилизацией аниона внутримолекулярной водородной связью. Но водородная связь ( и не одна!) может быть и в нейтральной молекуле. Объясните это противоречие.



26. Объясните, почему кислотность пентадиена-1,4 (A) на несколько порядков ниже, чем у циклопентадиена B.



**A**



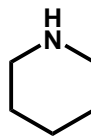
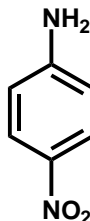
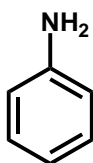
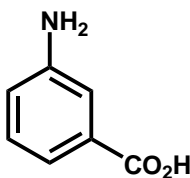
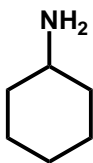
**B**

27. Объясните, почему сила нитробезойных кислот изменяется в следующем ряду: 3- < 4- < 2-.

28. Объясните, почему сила гидроксйбезойных кислот изменяется в следующем ряду: 4- < 3- < 2-.

29. Расположите в ряд по увеличению СН-кислотности следующие соединения, кратко объясните свой выбор: толуол, 2-метилфуран, 3-метилпиридин, 2-метилхинолин.

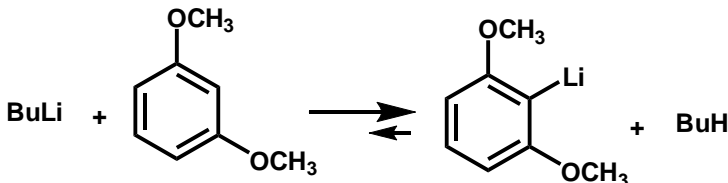
30. Сравните кислотность следующих соединений. Дайте краткие пояснения.



31. Бутан является примерно в 1000 раз более слабой кислотой, чем бензол, однако раствор бутиллития в бензоле может храниться длительное время и равновесие, указанное ниже не устанавливается. Дайте объяснение этому факту.

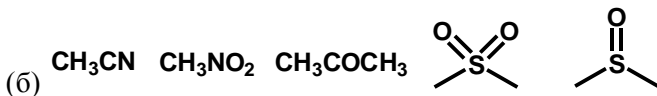


В то же время, равновесие, указанное ниже практически полностью смещается вправо за несколько часов, объясните это явление.



31. Расположите указанные ниже соединения в ряд по увеличению их кислотности:

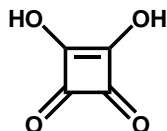
(а) бензол, циклогексан, циклопентадиен, циклогексадиен-1,4;



32. Кубан является более сильной СН-кислотой, чем циклобутан и чем циклопропан. Объясните, почему.



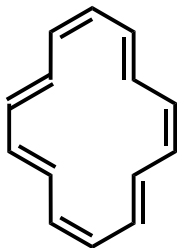
33. Квадратная кислота является двухосновной кислотой, более сильной даже по второй ступени диссоциации, чем уксусная более чем на три порядка. Объясните, с чем это связано.



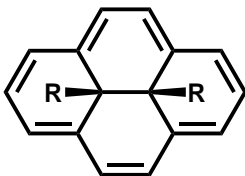
### Часть III. Ароматичность

34. Анулен-8 (циклооктатетраен), который формально является антиароматическим по Хюккелю соединением вполне устойчив, в отличие от циклобутадиена (анулена-4), который крайне неустойчив. Дайте объяснение этому факту.

35. Анулен-14 (А) является ароматическим по Хюккелю соединением, но не очень устойчив, хотя и может быть выделен в свободном состоянии. В отличие от этого, соединения типа (В) вполне устойчивы и обладают характерными для ароматических соединений свойствами, например, вступают в реакции ароматического электрофильного замещения. Дайте объяснение этому факту.



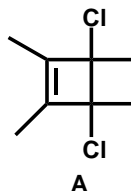
А



В

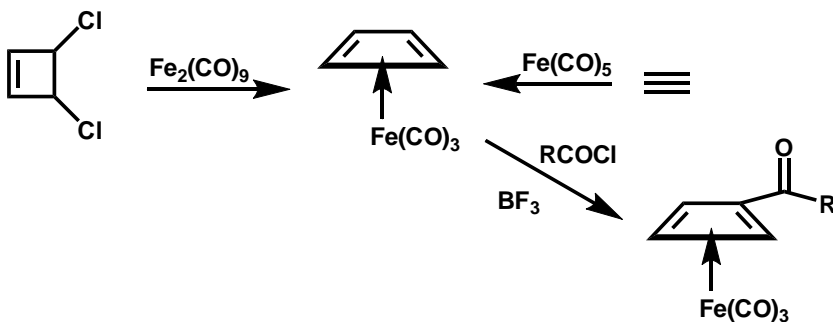
36. Объясните, почему циклопентадиен (рК 16.9) является на 40 (!) порядков более сильной СН-кислотой, чем циклопропен, а циклопропенильный катион значительно устойчивее циклопентадиенильного катиона.

37. При растворении соединения **A** в  $\text{SbF}_5$  при  $-78^\circ$  образуется устойчивая в этих условиях частица, в спектре ЯМР которой все метильные группы эквивалентны. Дайте объяснение этому факту.

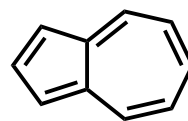


38. При протонировании циклооктатетраена образуется очень устойчивый катион, положение сигналов протонов группы  $\text{CH}_2$  в спектре ЯМР которого отличаются на 5.8 м.д. Объясните причину этого явления.

39. Циклобутadiен, являясь антиароматическим соединением, крайне неустойчив, а его комплексы с карбонилами переходных металлов вполне устойчивы и даже проявляют некоторые свойства ароматических соединений, например, вступают в реакции ароматического электрофильного замещения. Объясните причину этого явления.



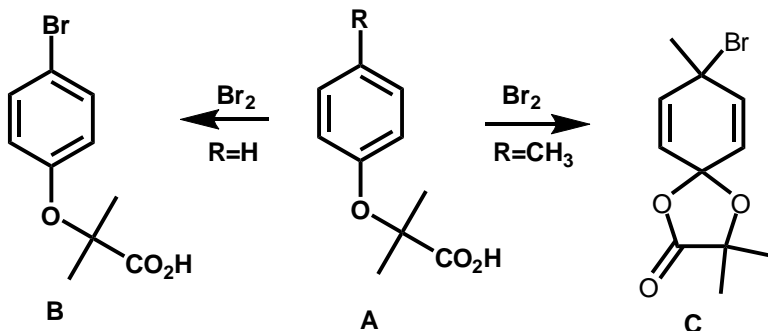
40. Азулен способен вступать в реакции ароматического электрофильного замещения. Предскажите предпочтительное положение электрофильной атаки.



**азулен**

41. В некоторых случаях (слабый электрофил, активный ароматический субстрат) реакция катализируется основаниями (общий основной катализ). Какая стадия реакции является лимитирующей в этом случае? Предложите примеры подобных реакций.

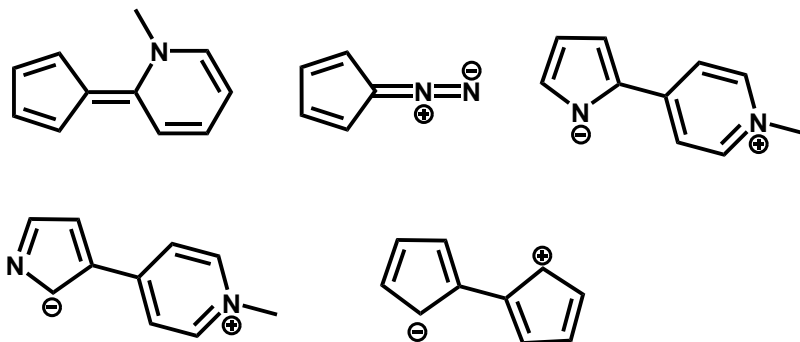
42. Объясните различие в результатах реакции **A** с бромом, укажите механизм образования соединения **C**.



43. При нитровании фторбензола соотношение продуктов составляет *орто*- : *пара*-  $\approx 1:10$ , а для хлорбензола - *орто*- : *пара*-  $\approx 1:1.5$ . Объясните такую разницу в селективности реакции и предскажите (качественно) соотношение продуктов нитрования иодбензола.

44. Селективность реакций ароматического электрофильного замещения зависит от природы электрофила – чем выше его активность, тем ниже селективность реакции. Прокомментируйте это утверждение с позиций раннего/позднего переходного состояния.

45. Ниже приведено по одной резонансной структуре для соединений. Укажите, являются ли они наиболее значимыми и почему.

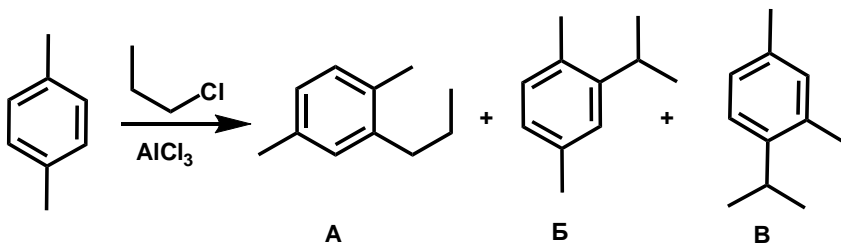


46. Объясните, почему реакционная способность *N,N*-диэтиланилина в реакциях ароматического электрофильного замещения значительно выше, чем у *орто*-этил-*N,N*-диэтиланилина.

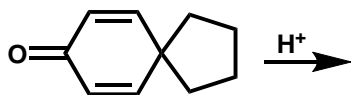
47. Установите строение соли **A** в синтезе тропона, объясните легкость ее образования и последующего гидролиза.



48. При взаимодействии *para*-ксилола с пропилхлоридом в присутствии  $\text{AlCl}_3$  образуются три соединения (**A**, **B**, **B**), соотношение которых зависит от температуры. Предскажите, как изменяется соотношение продуктов с ростом температуры и механизм образования соединения **B**.



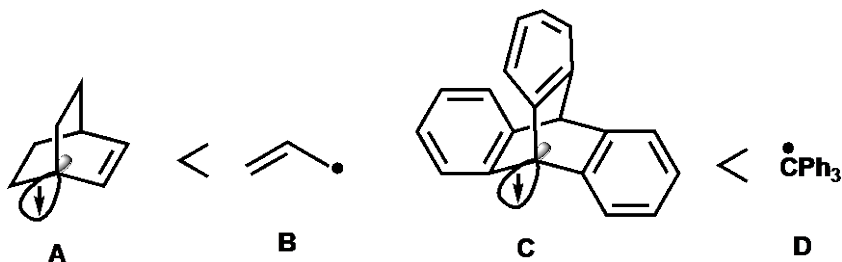
49. Предскажите строение продукта реакции:



#### IV.1 Радикалы и радикальные реакции

50. Объясните следующий ряд устойчивости С-центрированных радикалов: бензильные > аллильные > третичные алкильные > вторичные алкильные > первичные алкильные.

51. Объясните, почему устойчивость радикала **A** заметно ниже, чем устойчивость радикала **B**, а радикала **C** – ниже, чем у **D**.



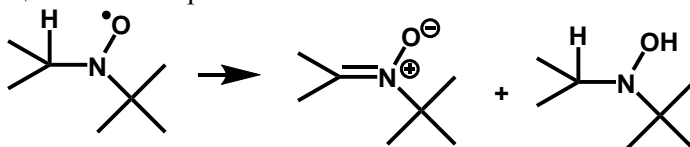
52. Объясните, почему как донорные, так и акцепторные заместители в *para*-положении способны увеличивать устойчивость бензильных и фенокисьных радикалов.

53. Скорость окисления фенолов в фенокисьный радикал зависит от pH среды. Предскажите, каким образом, и как влияет характер заместителя в ароматическом кольце на этот процесс. Совпадает ли скорость этой реакции (время установление равновесия) с устойчивостью образующегося радикала?

54. Укажите строение возможных диамагнитных продуктов, образующихся после одноэлектронного окисления аниона *para-tert*-бутилфенола, дайте краткое пояснение.

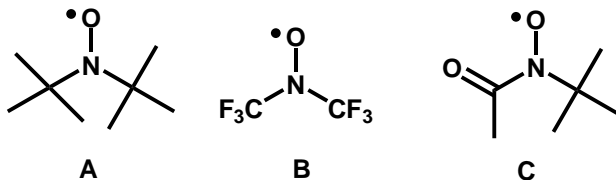
55. Простейшим стабильным нитрокисьным радикалом является молекула NO. Покажите это с помощью диаграммы молекулярных орбиталей этого соединения. Что вы можете сказать о строении молекулы NO<sub>2</sub> и ее обратимой димеризации в N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>?

56. Объясните причину неустойчивости нитрокисьных радикалов, у α-углеродного атома в молекулах которых присутствует даже один атом водорода. Предложите механизм их превращения в нитрон и гидроксиламин (реакция диспропорционирования). *Указание:* сравните эту реакцию с реакцией элиминирования типа E2.

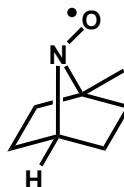


57. Ди-*tert*-бутил нитроксил **A** и бис-трифторметилнитроксил **B** (газ фиолетового цвета) являются устойчивыми соединениями в отличие от ацилнитроксила **C**. Укажите причины низкой устойчивости **C** и предложите структуры

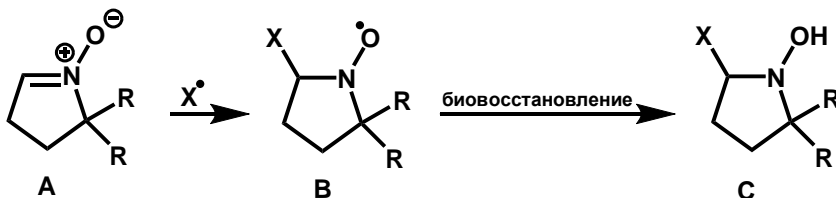
возможных диамагнитных соединений, в которые он может превращается.



58. Нитроксильный радикал приведенной структуры хотя и содержит атом водорода у  $\alpha$ -углеродного атома, тем не менее, является вполне устойчивым. Объясните, почему.



59. Диметилпирролин-1-оксид - DMPO (**A**, R = CH<sub>3</sub>) широко используется в качестве ловушки короткоживущих радикалов, поскольку он образует сравнительно устойчивые «спиновые аддукты» - нитроксильные радикалы **B**. По спектрам ЭПР **B** можно судить о том, какие активные радикалы образуются в изучаемой системе и какова их концентрация. Ограничением этого метода является быстрый процесс биовосстановления **B** в диамагнитные гидросиламины **C**. Было предложено вместо DMPO использовать его фторированный аналог (**A**, R = CF<sub>3</sub>), спиновый аддукт которого еще быстрее восстанавливается в диамагнитный гидросиламин (почему?). Какой метод, тем не менее, в этом случае мог бы позволить изучать природу и скорость образования короткоживущих радикалов?

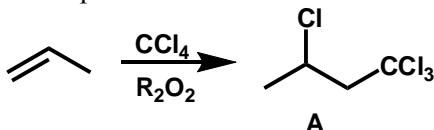


60. Как изменится скорость реакции свободнорадикального хлорирования, если к смеси равных объемов хлора и метана добавить еще один объем азота (или NO)?

61. Объясните, почему температура реакции свободнорадикального галогенирования алканов влияет на селективность реакции, причем в случае бромирования в большей степени, чем в случае хлорирования.

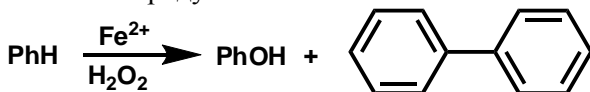


62. При взаимодействии пропена с избытком  $\text{CCl}_4$  в присутствии органических пероксидов образуется соединение **A**. Как изменится состав продуктов в случае использования большого избытка пропена?

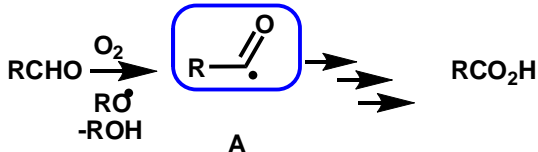


63. Объясните, почему нитробензол менее активен в реакциях ароматического электрофильного замещения, чем бензол, и преимущественное направление реакции – *мета*-положение, а в реакциях радикального ароматического замещения он более реакционно-способен, чем бензол, и преимущественным направлением атаки является *пара*-положение.

64. В радикальной реакции окисления бензола реактивом Фентона наряду с фенолом образуется значительное количество бифенила. В то же время при радикальном хлорировании метана этан и продукты его последующего хлорирования образуются в следовых количествах. Объясните, в чем причина такого различия в соотношении продуктов.



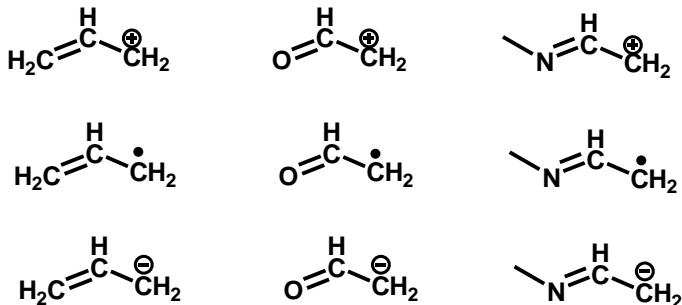
65. Альдегиды очень легко окисляются кислородом воздуха через стадию образования радикала **A** в карбоновые кислоты (аутоокисление). Легкость процесса связана именно с повышенной стабильностью радикала **A**, объясните, что обуславливает его сравнительную устойчивость по сравнению, например, с алкильными радикалами.



66. Одним из способов очень тщательного удаления следов воды из органических растворителей является кипячение этого растворителя с металлическим натрием в присутствии бензофенона. Объясните роль бензофенона в этом методе.

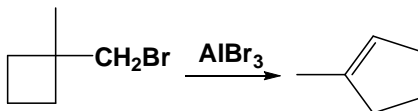
## IV.2 Карбокатионы

67. Сравните устойчивость следующих частиц:

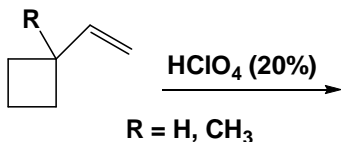


68. При нагревании смесь трифенилкарбинола с окисью алюминия окрашивается в желтый цвет, а при охлаждении окраска исчезает. Объясните причину наблюдаемого явления.

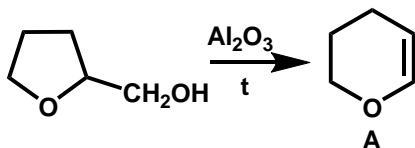
69. Предложите механизм реакции.



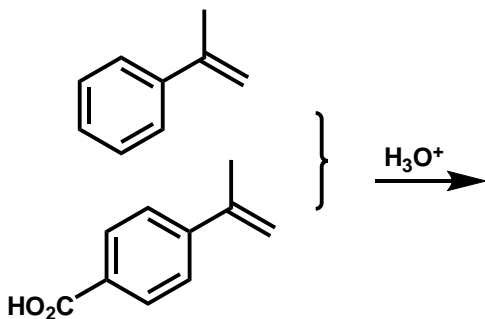
70. Укажите строение продуктов реакций:



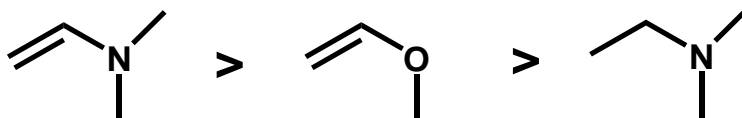
71. Дигидропиран **A** удобно получать изомеризацией тетрагидрофурурилового спирта. Предложите механизм этой перегруппировки.



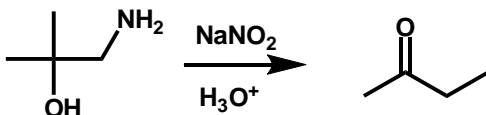
72. Какая из реакций происходит быстрее и почему?



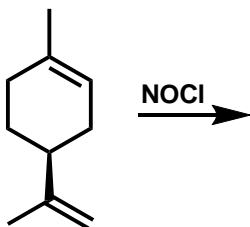
73. Объясните следующий ряд основности соединений:



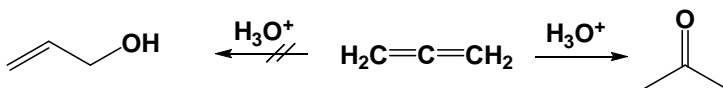
74. Предложите механизм следующего превращения:



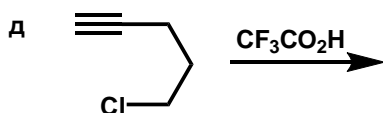
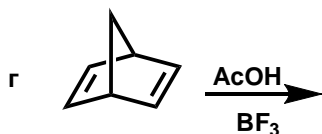
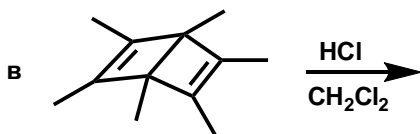
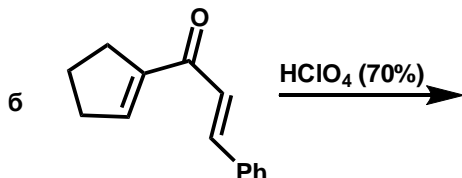
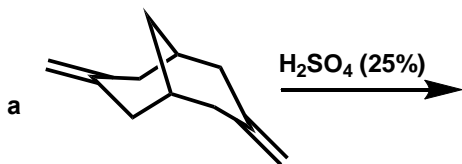
75. Предскажите регио- и стереохимический результат реакции:



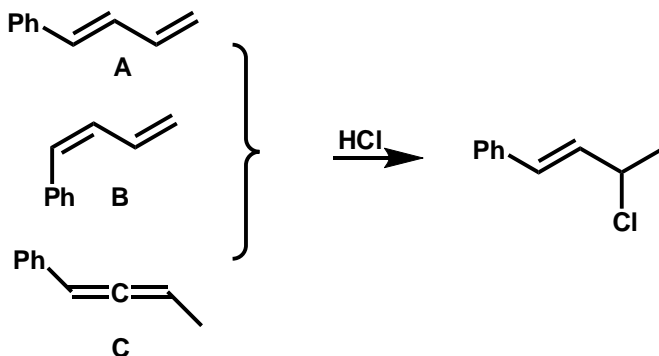
76. Объясните направление реакции гидратации:



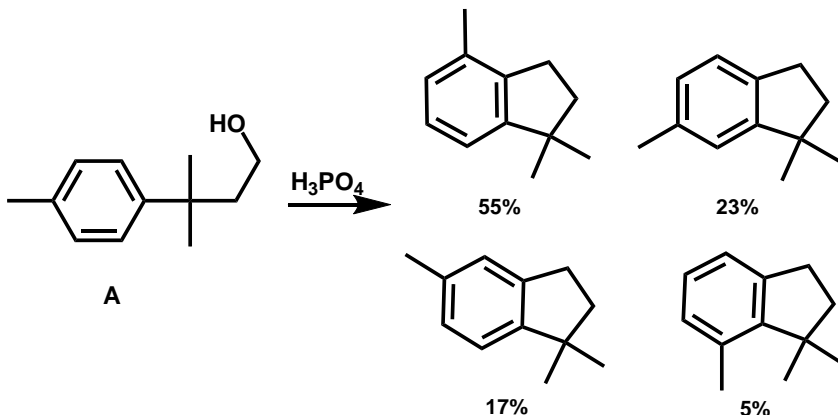
77. Укажите строение образующихся продуктов и возможный механизм превращения. *Указание:* во всех случаях происходит не простое электрофильное присоединение, катализируемое кислотой.



78. При взаимодействии соединений А-С с одним молем HCl образуется одно и то же соединение – *транс*-1-фенил-3-хлорбутен-1. Соотношение скоростей реакций составляет А : В : С = 60 : 1.0 : 12. Объясните наблюдаемые явления.



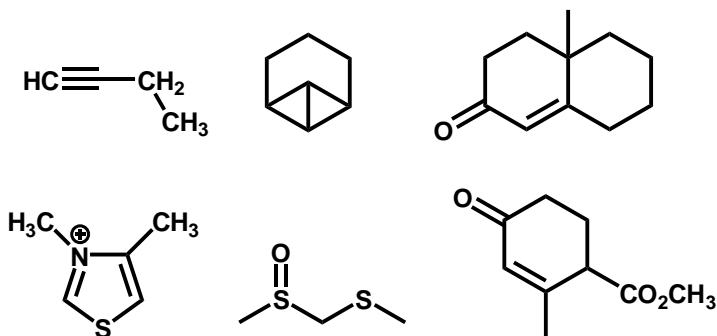
79. Предложите механизмы образования указанных продуктов из соединения А в кислой среде.



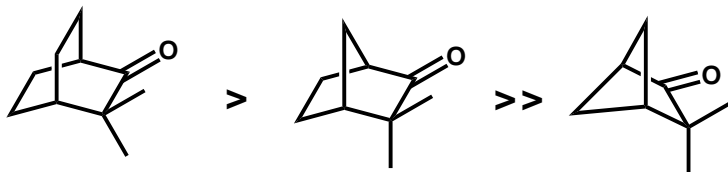
80. Объясните, почему в реакциях антрацена с большинством электрофильных реагентов образуются продукты замещения по положению 9, а в случае сульфирования при более низкой температуре основным продуктом является антрацен-1-сульфо кислота, а при повышении температуры - антрацен-2-сульфо кислота

### IV.3. Карбанионы

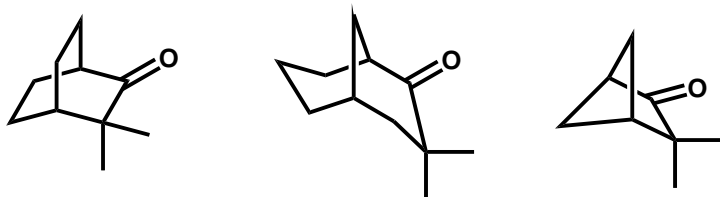
81. Укажите, какой из протонов в молекуле является самым кислым, дайте краткие пояснения.



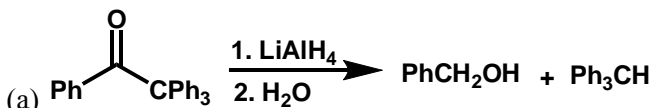
82. СН-Кислотность приведенных соединений изменяется в следующем ряду. Объясните, почему.



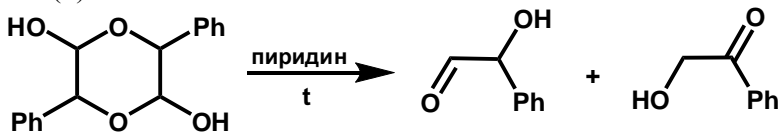
83. Предскажите, в каком порядке изменяется СН-кислотность следующих соединений и почему.



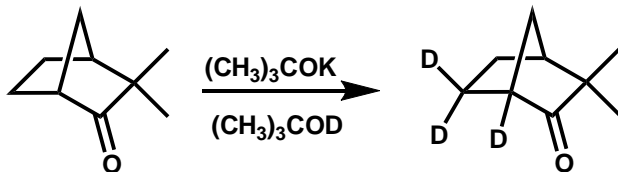
84. Предложите механизм реакций:



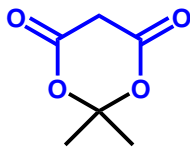
(б)



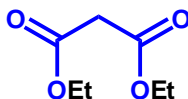
85. При нагревании оптически активного соединения **A** при  $185^\circ$  с *трет*-бутилатом калия происходит одновременный дейтерообмен и рацемизация. Предложите механизм этих превращений.



86. Кислота Мельдрума (**A**) на семь порядков более сильная СН-кислота, чем диэтилмалонат (**B**), объясните, почему.

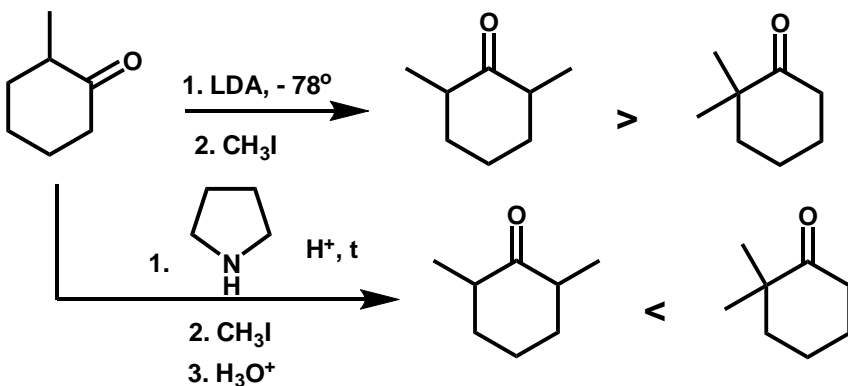


A

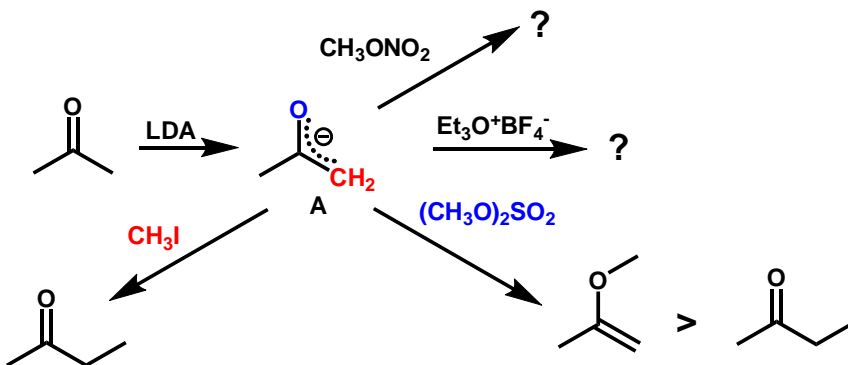


B

87. Объясните региоселективность следующих превращений:



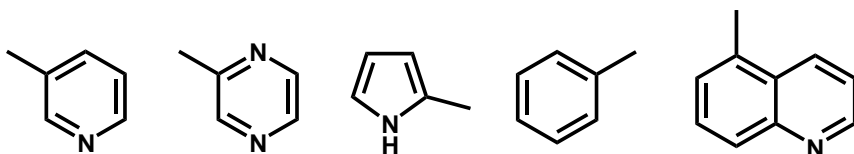
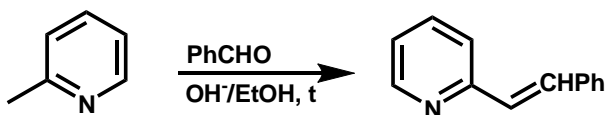
88. Объясните региоселективность реакции аниона А с иодистым метилом и диметилсульфатом. Предскажите (качественно) состав смеси продуктов реакции А с борфторидом триэтилоксония и с метилнитратом, кратко поясните свой выбор.



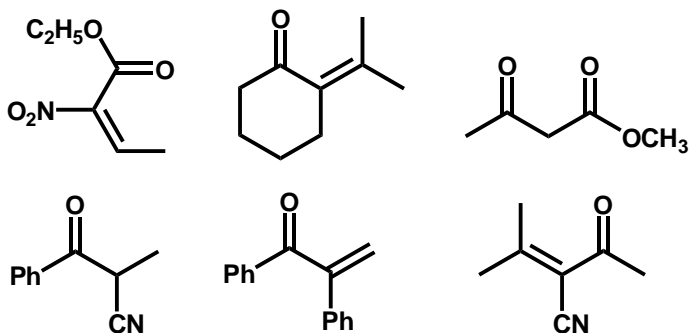
89. Реакцию бромирования ацетофенона проводят действием брома в эфире. Реакция начинается не сразу, а через некоторое время, а начавшись, идет быстро. Объясните природу индукционного периода и как можно ускорить начало реакции.

90. Объясните, почему при взаимодействии этилацетата с ацетоном в присутствии гидрида натрия, в качестве карбонильной компоненты выступает этилацетат, а не ацетон. Изобразите структуру продукта этой реакции и предскажите, что будет происходить в этих условиях в реакции этилацетата с ацетальдегидом (бензальдегидом).

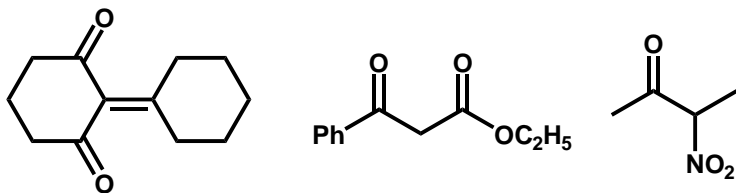
91.  $\alpha$ -Пиколин (2-метилпиридин) реагирует с бензальдегидом при нагревании в спиртовом растворе щелочи с образованием продукта конденсации (см. ниже). Предскажите, какие из приведенных соединений способны вступать в аналогичную реакцию в этих условиях.



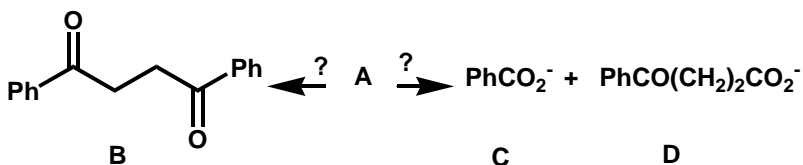
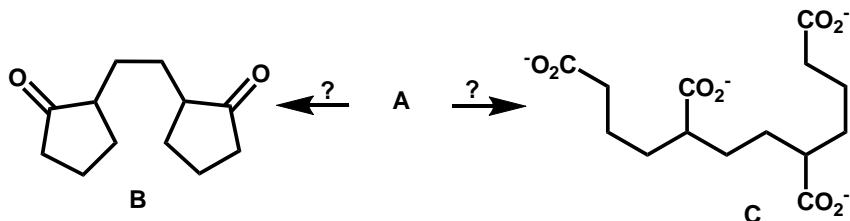
92. Какие из перечисленных ниже соединений могут быть получены перекрестной конденсацией? Напишите соответствующие пары реагентов – предшественников и условия реакции.







93. Установите структуру соединения **A** и условия, в которых **A** превращается в **B** и **C**.



#### IV.4 Карбены, нитрены и родственные соединения (карбеноиды, нитреноиды)

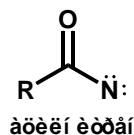
94. Объясните, почему диазосоединения являются более устойчивыми при наличии акцепторных заместителей (диазокетоны устойчивее диазоэфиров, которые, в свою очередь, устойчивее диазоалканов).

95. Объясните, почему при нитрозировании  $\alpha$ -аминокислот не могут быть получены соответствующие  $\alpha$ -дiazокислоты.

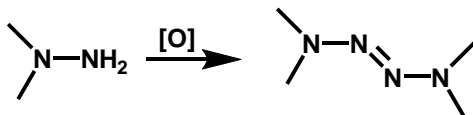
96. Предскажите, каким должно быть основное состояние карбенов, образующихся при фотолизе диазокетонов и диазоэфиров, дайте пояснения.

97. Объясните, почему реакция присоединения по кратной связи  $C=C$  карбена, генерированного фотолизом диазометана происходит стереоселективно в растворе алкена и не стереоселективно в газовой фазе.

98. Характерной реакцией карбенов являются реакции внедрения по одинарным и кратным связям, а для нитренов такие реакции встречаются крайне редко. Почему? Исключением из этого правила являются ацилнитрены. В чем причина этого отличия?

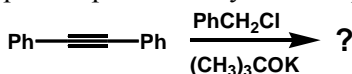


99. Очень распространенным компонентом ракетного топлива для жидкостных ракетных двигателей является диметилгидразин («гептил»). Это достаточно токсичное соединение, но при контакте с воздухом оно может превращаться в значительно более ядовитый и, что еще хуже – устойчивый тетраметилтетразен. Предложите механизм этой реакции.

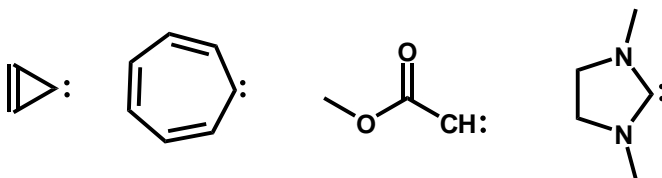


"гептил"

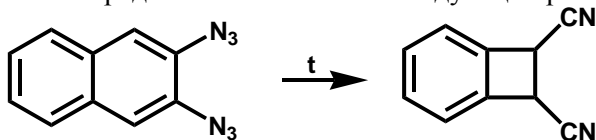
100. Укажите строение продукта реакции. *Трет*-бутилат калия – очень сильное основание. Будет ли продукт реакции депротонироваться в условиях реакции?

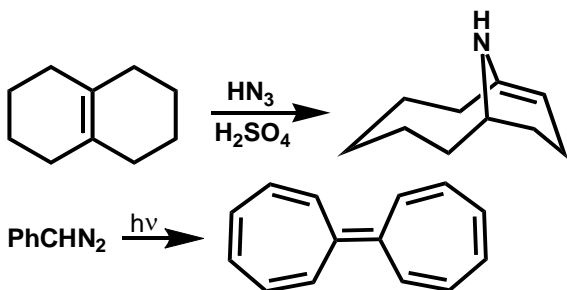


101. Для всех приведенных структур карбенов основным состоянием является синглетное. Какие особенности структур делают именно это состояние предпочтительным?



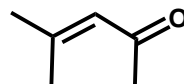
102. Предложите механизмы следующих реакций:





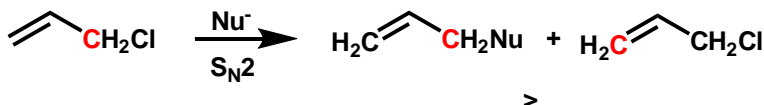
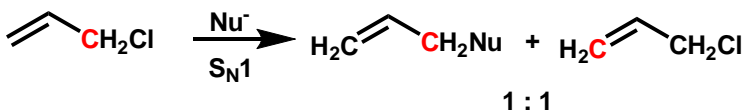
### V.1. Реакции нуклеофильного замещения

103. После прибавления разбавленного раствора *трет*-бутанола в уксусной кислоте в концентрированную серную кислоту в растворе обнаружили окись мезитила. Предложите объяснение.

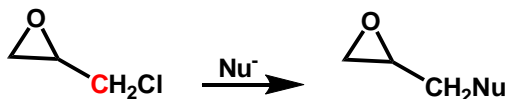


окись мезитила

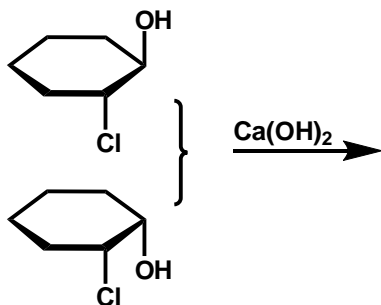
104. В реакциях нуклеофильного замещения изотопно-замещенного аллилхлорида в условиях  $S_N1$  изотопная метка оказывается распределенной практически равномерно по концевым атомам цепи. В условиях же  $S_N2$  она находится в основном на том же месте, где и была, но некоторая ее часть оказывается и на другом конце цепи. Дайте объяснения этому факту. Имейте в виду, что во втором случае реакция не сопровождается вкладом мономолекулярного замещения.



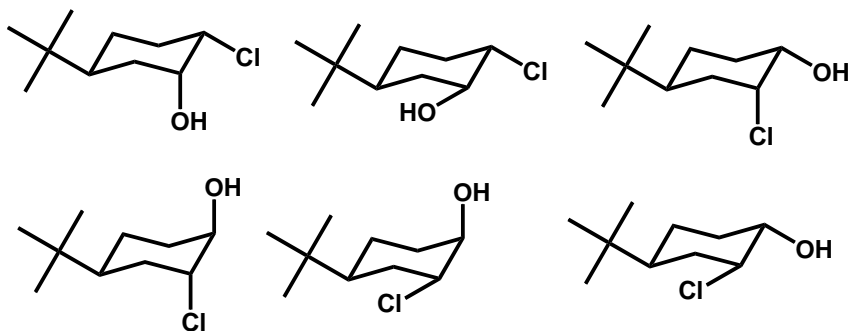
105. Предскажите распределение изотопной метки в продукте реакции эпихлоргидрина с одним молем нуклеофила.



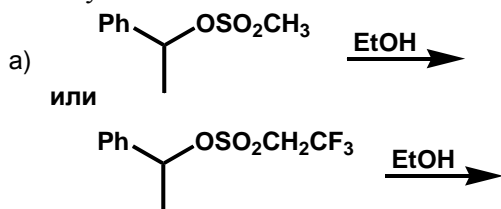
106. Предскажите направление реакций:

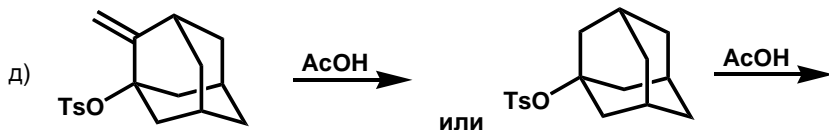
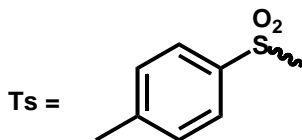
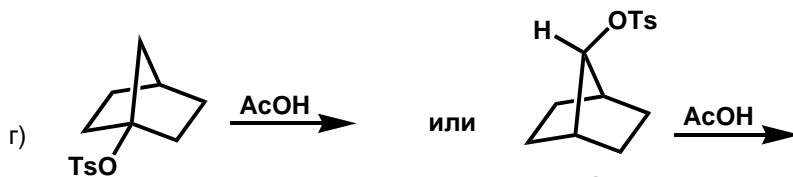
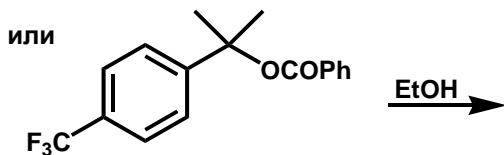
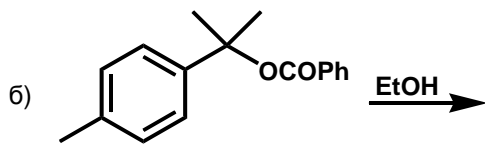


107. Предскажите направления реакций и качественно оцените реакционную способность следующих шести стереоизомеров в реакции с гидроксидом кальция.



108. Какая из двух реакций будет происходить быстрее, почему?

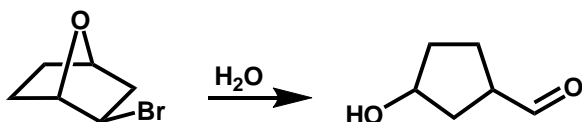
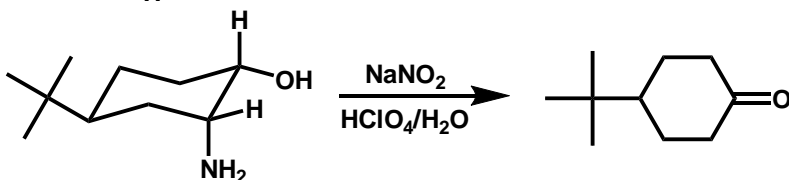
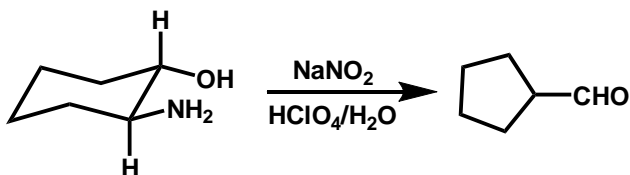
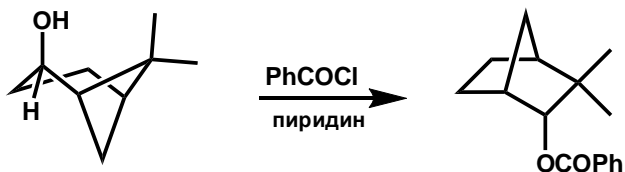




109. Предложите механизм реакции.



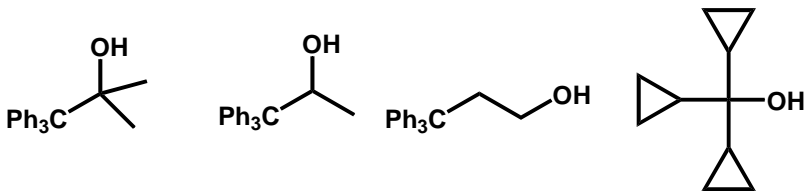
110. Предложите механизм реакции, объясняющий строение образующихся продуктов.



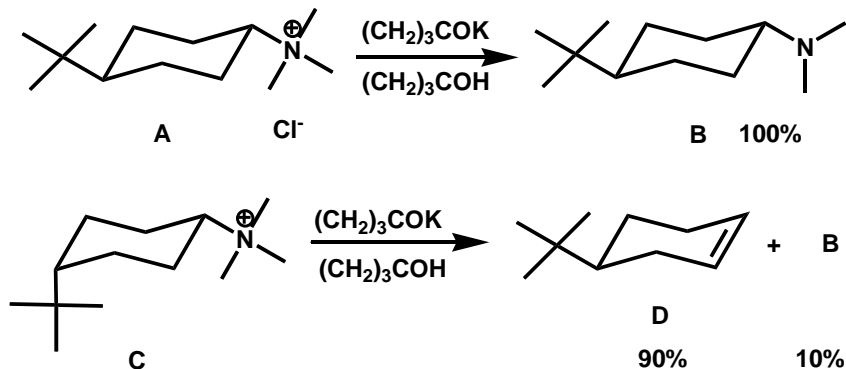
111. Нитрозированием 4-аминопиридина невозможно получить соответствующую соль диазония (она неустойчива). В чем причина неустойчивости этого соединения и во что оно превращается в условиях реакции?

## V.2. Реакции элиминирования

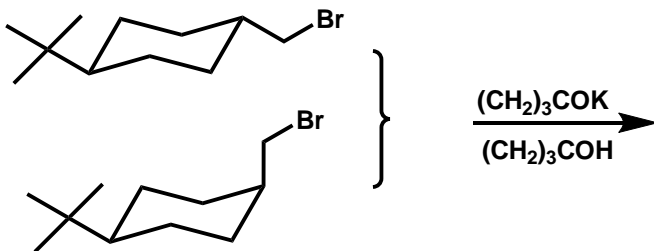
112. Предскажите строение продуктов дегидратации следующих спиртов в кислой среде:



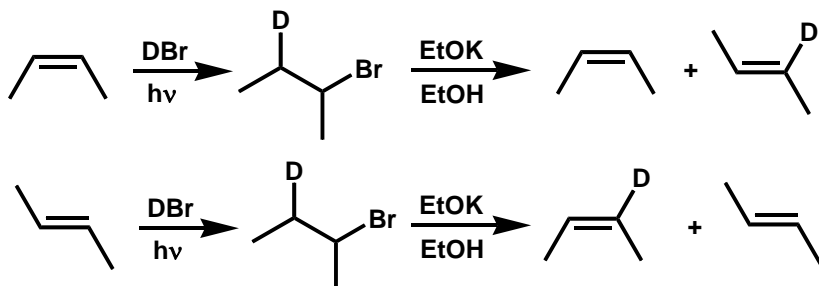
113. Транс-изомер **A** при нагревании с *трет*-бутилатом калия в *трет*-бутаноле образуется исключительно соединение **B**, в то время как *цис*-изомер **C** в тех же условиях образует смесь **B** (10%) и **D** (90%). Объясните наблюдаемое явление.



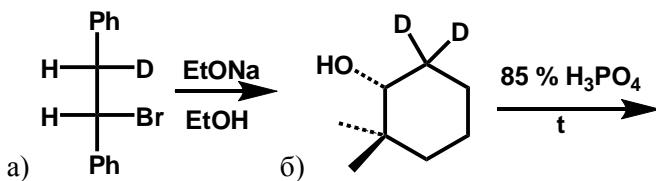
114. Какая из реакций будет происходить быстрее, почему?



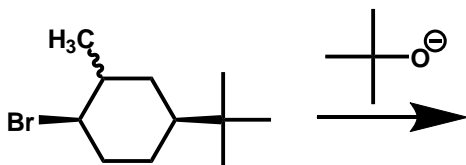
115. Определите стереоселективность реакции свободно-радикального присоединения бромоводорода на основании следующих данных.



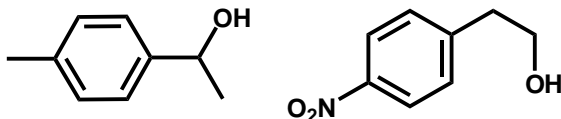
116. Определите тип механизма реакции отщепления (E1, E2, E1св) для каждого из субстратов. Будет ли содержаться в основном продукте реакции моноэлиминирования такое же число атомов дейтерия, как в исходном субстрате? Приведите структурные формулы продуктов.



117. Какие продукты могут образоваться в результате приведенного ниже превращения? Рассмотрите случаи с различным пространственным расположением метильной группы.

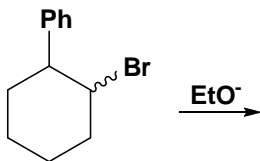


118. Указанные ниже спирты могут быть дегидратированы в соответствующие стиролы. В каких условиях – в щелочных или кислых – целесообразно проводить этот процесс?

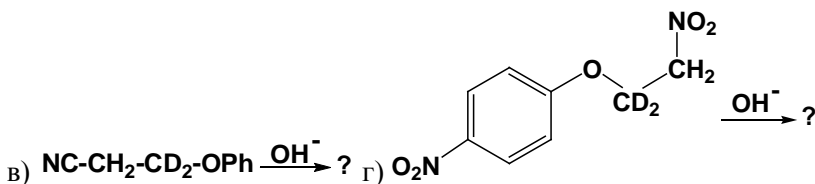
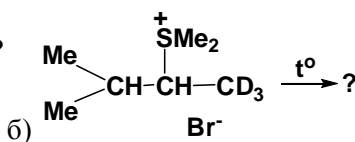
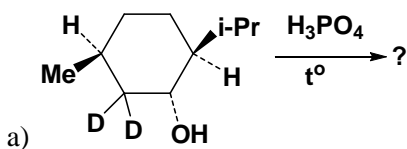


119. Какие соединения образуются при взаимодействии изомерных фенолбромциклогексанов с этилатом натрия при нагревании? Какой изомер реагирует быстрее?



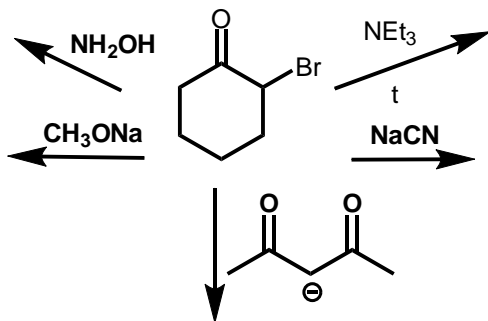


120. Определите тип механизма реакции отщепления ( $\text{E1}$ ,  $\text{E2}$ ,  $\text{E1св}$ ) для каждого из субстратов. Будет ли содержаться в основном продукте реакции элиминирования такое же число атомов дейтерия, как в исходном субстрате? Приведите структурные формулы продуктов.



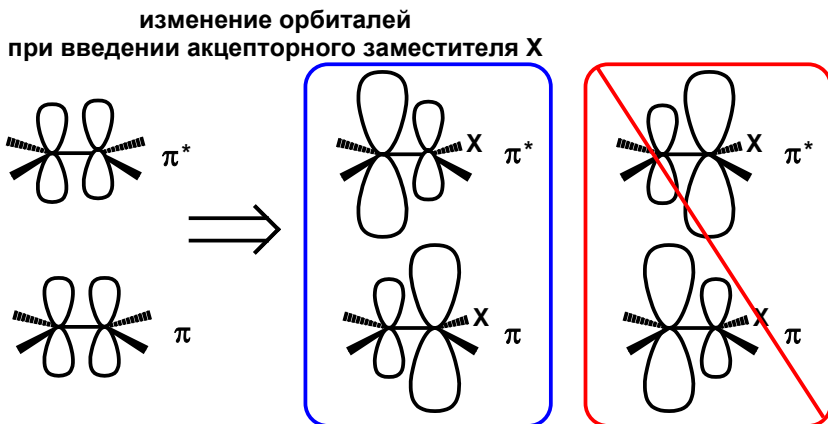
121. Установите структуры возможных продуктов реакции 3-метилбутанола-2 с концентрированной соляной кислотой при  $20^\circ\text{C}$ .

122. Предскажите направления реакций:

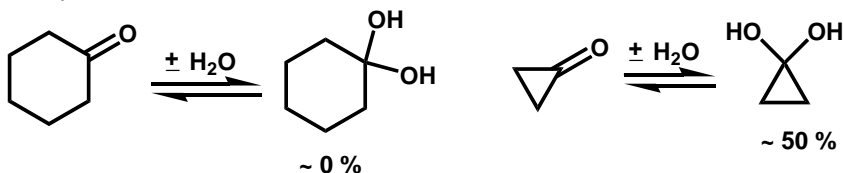


### V.3. Нуклеофильное присоединение по кратным связям

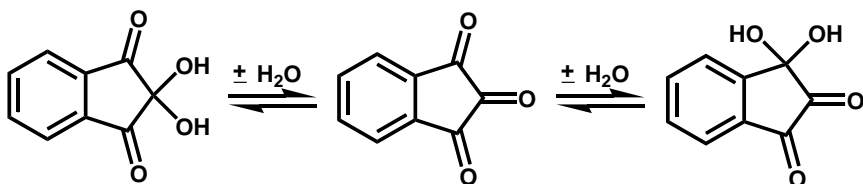
123. Объясните, почему симметрия молекулярных орбиталей при введении акцепторного заместителя к кратной связи изменяется, как указано в синем прямоугольнике, а не так, как изображено в красном?



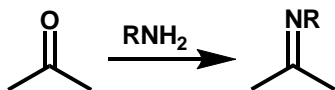
124. Объясните различие в содержании гидратных форм следующих кетонов:



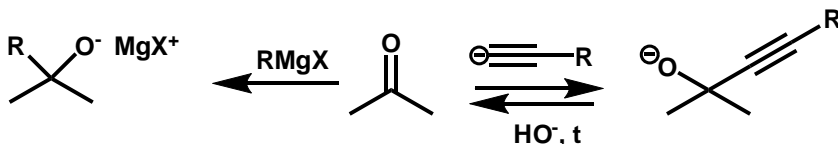
125. Предскажите (качественно) положение следующих равновесий:



126. Скорость указанной реакции зависит от кислотности среды и для каждого случая положение ее максимума может различаться для разных карбонильных соединений и разных аминов (N-центрированных нуклеофилов). С каким параметром нуклеофила связана величина оптимальной кислотности (pH) и какова эта зависимость (качественно)?



127. Объясните, почему реакция Фаворского является обратимой, а присоединение обычных магнийорганических соединений – нет.



#### Реакция Фаворского

128. Скорость гидролиза эфиров ароматических карбоновых кислот коррелирует с силой соответствующих кислот. Должна ли быть подобная корреляция и для скорости образования сложных эфиров при взаимодействии карбоновых кислот со спиртами в условиях кислотного катализа?

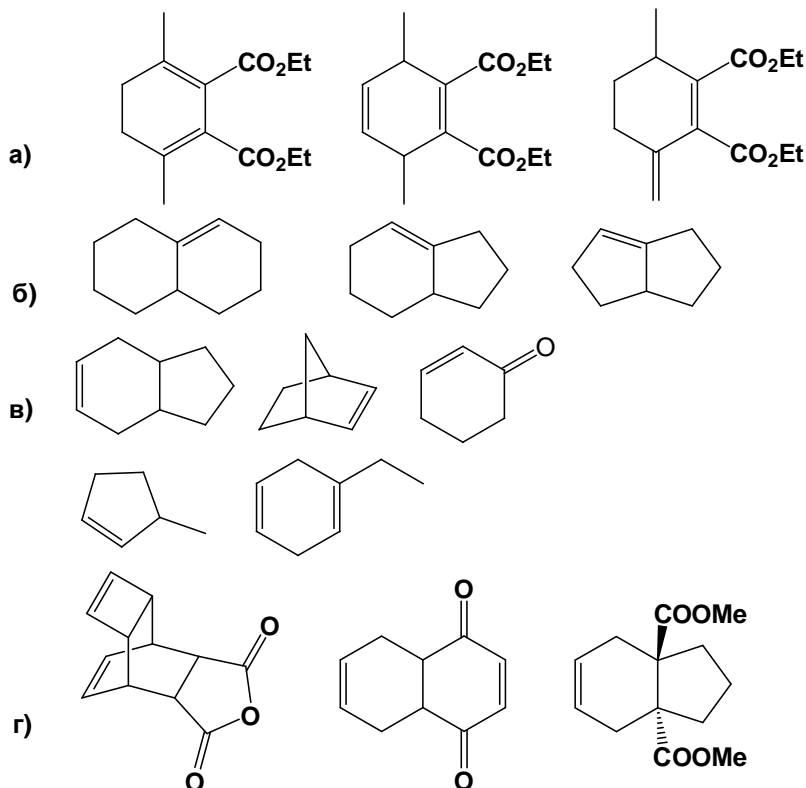
129. С использованием терминов «мягкие – жесткие» кислоты и основания объясните преимущественность 1,4-присоединения к  $\alpha,\beta$ -ненасыщенным карбонильным соединениям для таких нуклеофилов как магнийорганические реагенты и в еще большей степени диалкилкупраты лития, и 1,2-присоединения для литийорганических соединений или алюмогидрида лития.

130. Объясните, почему региоселективность нуклеофильного присоединения к  $\alpha,\beta$ -ненасыщенным карбонильным соединениям для кетонов выше, чем для альдегидов. Что можно сказать про региоселективность нуклеофильного присоединения к  $\alpha,\beta$ -ненасыщенным нитрилам ( $\alpha,\beta$ -ненасыщенным сложным эфирам)?

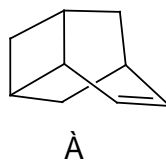
131. Объясните, почему присоединение ацетилацетонат-аниона к  $\alpha,\beta$ -ненасыщенным карбонильным соединениям обладает очень высокой региоселективностью (1,4-присоединение, присоединение по Михаэлю) в отличие от магнийорганических соединений. Предскажите региоселективность присоединения к  $\alpha,\beta$ -ненасыщенным карбонильным соединениям ацетиленид-иона.

#### V.4. Синхронные процессы

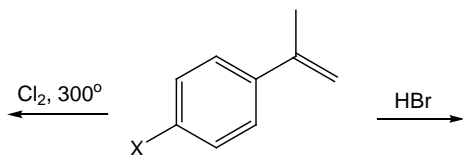
132. Какие из приведенных соединений могут быть получены по реакции Дильса–Альдера? Укажите строение соответствующего диена и диенофила.



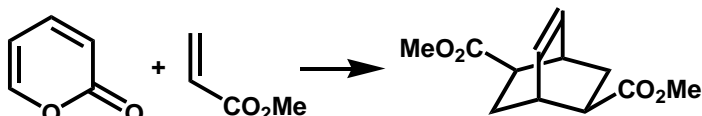
133. В результате реакции Дильса–Альдера может образовываться соединение **A**, структура которого приведена ниже. В этой же реакции может образоваться еще один продукт, изомерный по строению **A**. Определите строение предшественника(ов) соединения **A**.



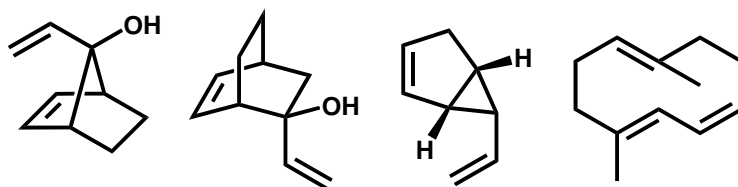
134. Объясните, почему в реакции производного циклобутана с тетрацианэтиленом образуется два региоизомера.



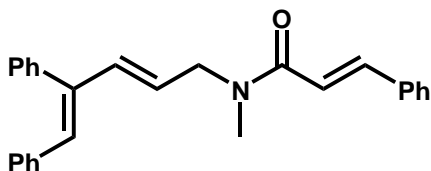
135. Предложите схему, объясняющую образования продукта реакции:



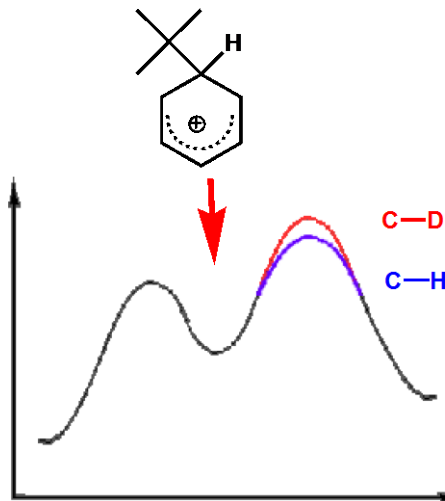
136. Предложите строение продуктов 3,3-сигматропной перегруппировки следующих соединений:



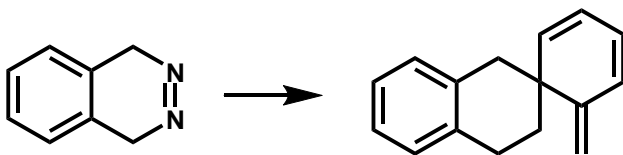
137. Укажите строение продукта внутримолекулярной реакции Дильса-Альдера:



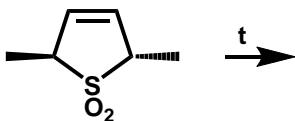
138. Объясните образование одного и того же продукта в приведенных реакциях



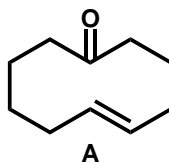
139. Предложите механизм реакции, протекающей при комнатной температуре:



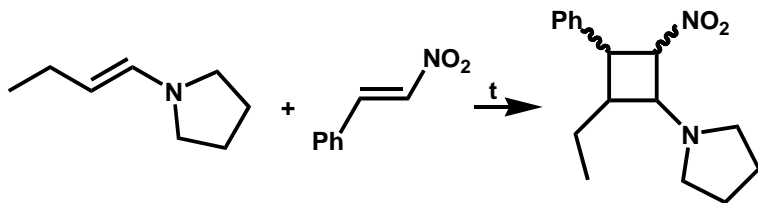
140. Предскажите строение продукта реакции с учетом *цис*- - *транс*-изомерии.



141. Соединение А может быть препаративно получено в одну стадию с использованием, так называемой окси-перегруппировки Коупа, представляющей собой 3,3-сигматронную перегруппировку. Укажите строение исходного соединения, превращающегося в А при нагревании.

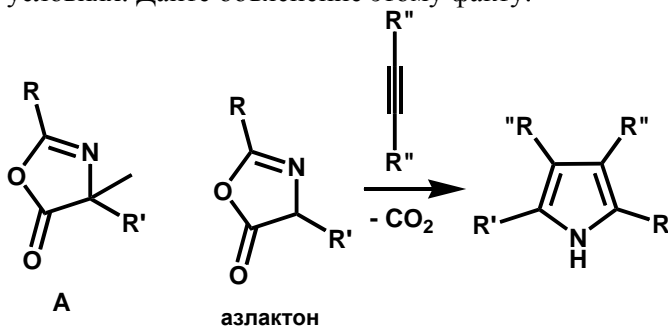


142. Предложите механизм следующей реакции:

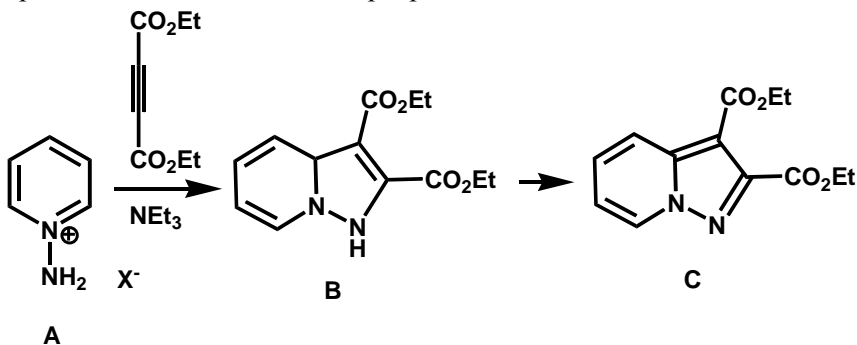


143. Известно, что кислоты Льюиса в некоторых случаях катализируют реакцию Дильса-Альдера. Объясните, для каких систем это характерно и почему.

144. Взаимодействие азлактонов с акцепторно-замещенными алкинами – препаративный способ получения пирролов. В то же время соединение **A** не вступает в реакцию с алкинами в подобных условиях. Дайте объяснение этому факту.



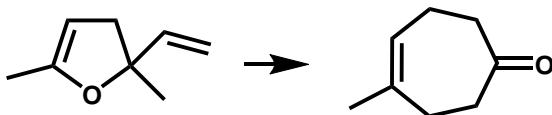
145. Соединение **A** взаимодействует с акцепторно-замещенными алкинами в присутствии оснований давая **C** через стадию образования соединения **B**. Объясните механизм реакции приводящей к **B** и легкость превращения последнего в **C**.



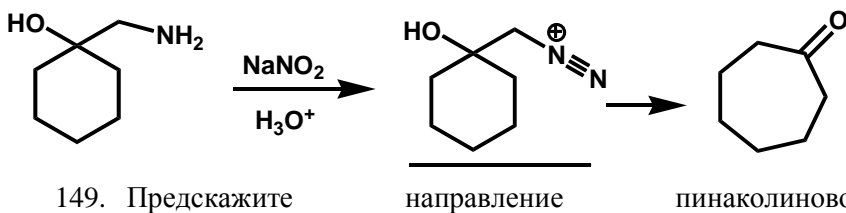
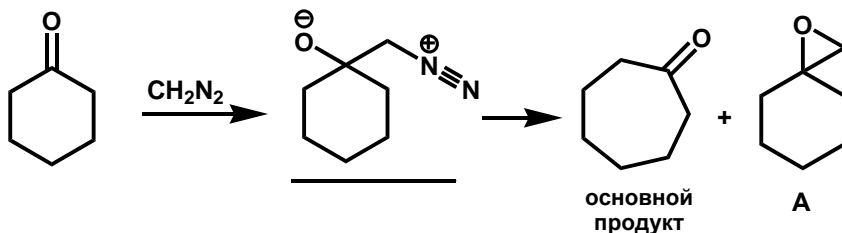
## V.5. Молекулярные перегруппировки

146. Предскажите строение продуктов, образующихся из гидроперекиси *трет*-бутила в кислой среде. Какие продукты образуются в кислой среде из *бис*-третбутилпероксида?

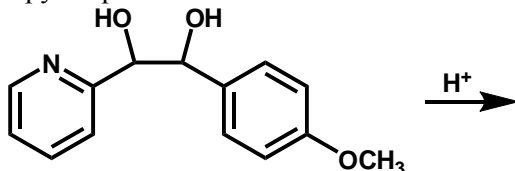
147. Предложите механизм следующей перегруппировки:



148. Реакция циклических кетонов с диазометаном – метод расширения цикла. В качестве побочного продукта в реакции образуется эпоксид А. Объясните механизм образования А в этих условиях и отсутствие этого соединения в перегруппировке Демьянова, протекающей через тот же самый интермедиат – алифатическую соль диазония.

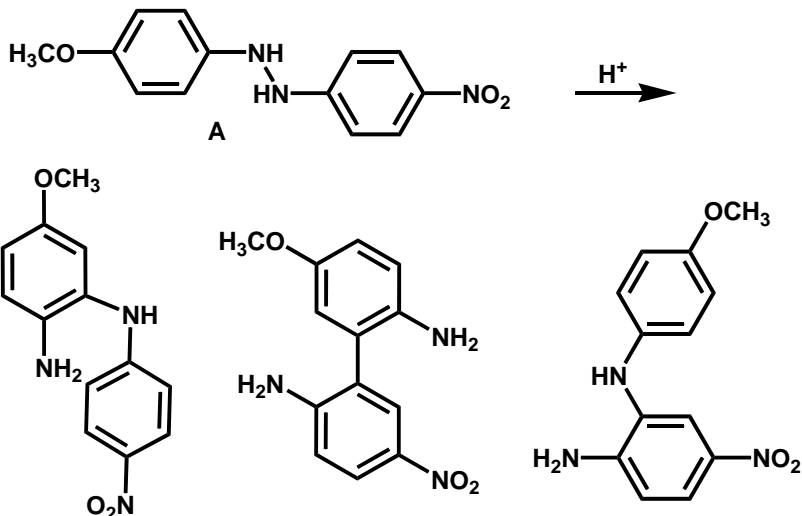


149. Предскажите направление перегруппировки:

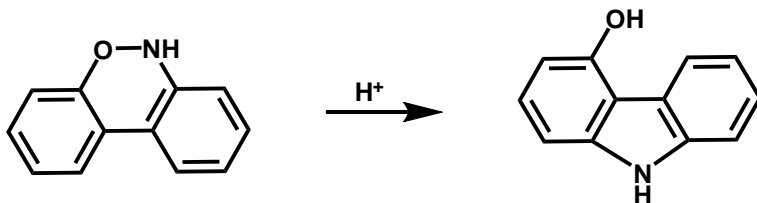




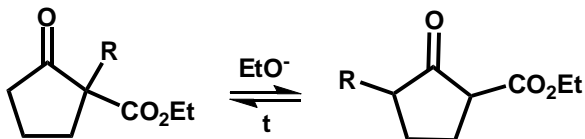
150. Гидразопроизводное **A** в кислой среде может превращаться в три соединения. Объясните схему образования каждого из продуктов. Изобразите возможные структуры продуктов, в молекуле которых присутствует две нитрогруппы; объясните, почему они образуются в существенно меньших количествах.



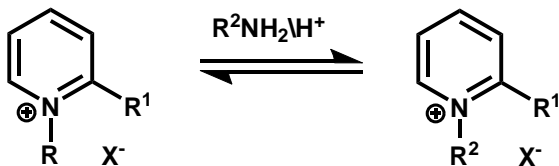
151. Предложите механизм следующего превращения:



152. Предскажите положение равновесия для  $R = CH_3$  и  $Ph$ .



153. Для алкилпиридиниевых солей возможно установление следующего равновесия. Предложите механизм, объясняющий его природу.

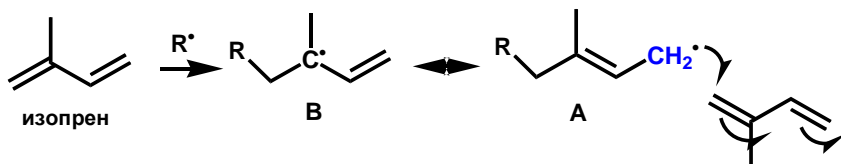


## V.6. Реакции полимеризации

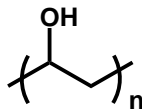
154. Объясните, почему полиэтилен можно получать только в условиях радикальной полимеризации, полиметилметакрилат, как в условиях радикальной, так и анионной (но не катионной!) полимеризации, полиизобутилен в условиях катионной или радикальной полимеризации, но не анионной.

155. Объясните, почему изопрен полимеризуется в условиях как радикальной, так и катионной и анионной полимеризации.

156. Объясните, почему в условиях радикальной полимеризации изопрена связь углерод-углерод происходит через концевой атом углерода промежуточного радикала (A), хотя вклад этой резонансной структуры (и спиновая плотность на этом атоме углерода) меньше, чем структуры B.



157. Предложите мономер для получения полимера следующей структуры. В каких условиях можно проводить полимеризацию этого мономера?

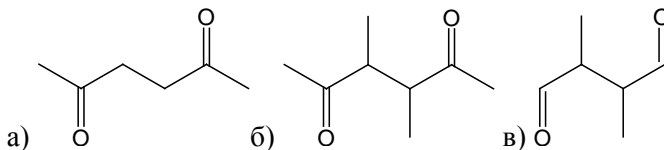


158. Получение фенолформальдегидной смолы основано на реакции ароматического электрофильного замещения между фенолом и формальдегидом, происходящей в щелочной среде. Утверждается, что изделия, в производстве которых используется фенолформальдегидная смола, являются вредными для здоровья человека, поскольку выделяют фенол и формальдегид. Скажите, может ли реакция полимеризации быть обратимой и в каких условиях.

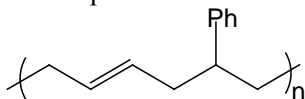
159. Объясните, почему кевлар является более жестким материалом, чем лавсан, а температура плавления лавсана выше,

чем температура плавления полипропилена той же молекулярной массы.

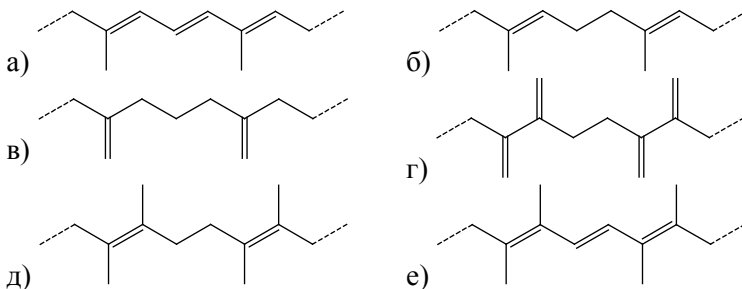
160. Предложите структурную формулу мономера, условия проведения его полимеризации и структурную формулу полимера, при озоноллизе которого образуется приведенное ниже соединение.



161. Сополимеризацией каких соединений получен этот полимер?



162. Какой из приведенных полимеров мог быть получен в процессе полимеризации замещенного 1,3-диена; из какого мономера? Укажите строение продукта, образующегося при взаимодействии этого полимера с бромом в среде органического растворителя и его последующего взаимодействия с амидом натрия при нагревании.

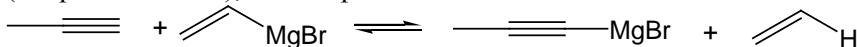


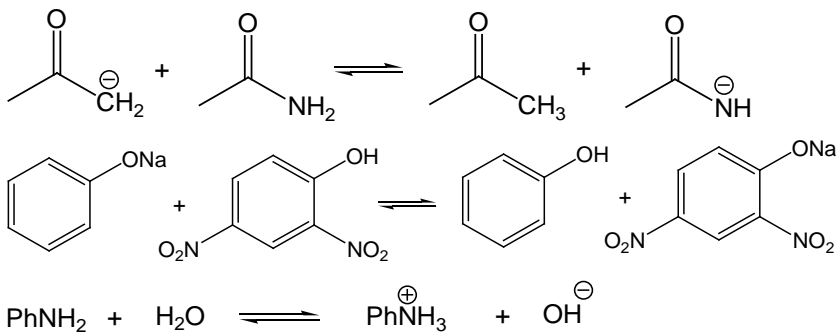
### Экзаменационные вопросы по курсу

#### «Введение в теоретические основы органической химии»

(экзамен 2015-2016 учебного года)

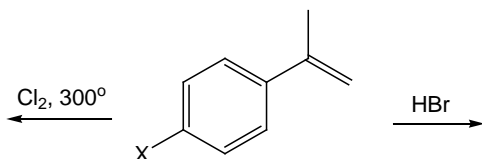
1. Определите положение кислотно-основного равновесия («вправо - влево»), дайте краткие пояснения.



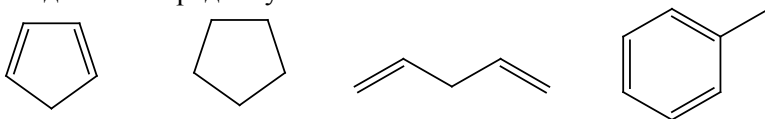


2. В реакции бензола с *трет*-бутанолом в кислой среде наблюдается кинетический изотопный эффект. На основании этого нарисуйте качественный вид энергетического профиля реакции.

3. Укажите, как влияет характер заместителя ( $\text{X} = \text{OCH}_3, \text{NO}_2$ ) на скорость реакции (ускоряет, замедляет, никак) по сравнению с  $\text{X} = \text{H}$ . Свой ответ поясните.

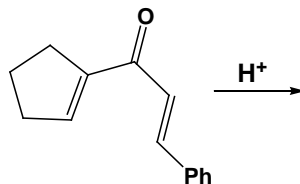


4. В приведенных соединениях укажите протон, который обладает самыми кислыми свойствами. Расположите эти соединения в ряд по увеличению их С-Н кислотности.

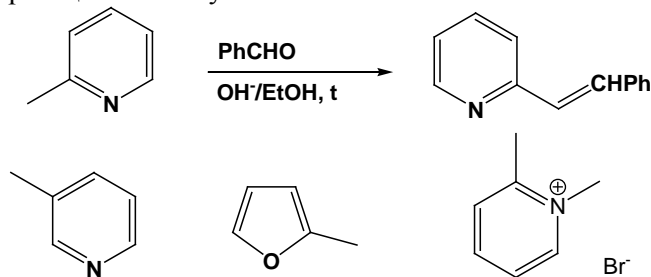


5. Как изменится скорость реакции хлорирования, если к смеси равных объемов хлора и метана добавить еще один объем азота (или NO)?

6. Предскажите структуру наиболее устойчивого катиона, который может образоваться при протонировании приведенного соединения на основании сравнения резонансных структур. Укажите строение продукта реакции, образующегося из этого катиона.



7.  $\alpha$ -Пиколин (2-метилпиридин) реагирует с бензальдегидом при нагревании в спиртовом растворе щелочи с образованием продукта конденсации (см. ниже). Предскажите, какие из приведенных соединений способны вступать в аналогичную реакцию в этих условиях.

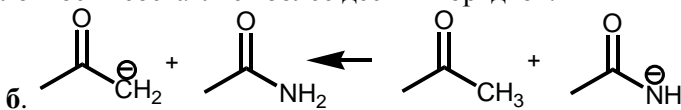


### Ответы на вопросы экзаменационного билета

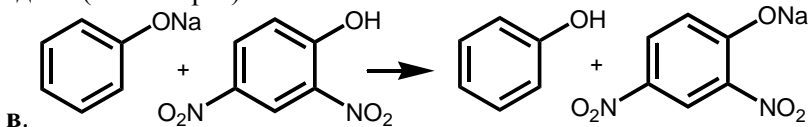
1.



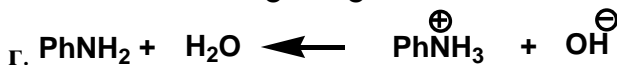
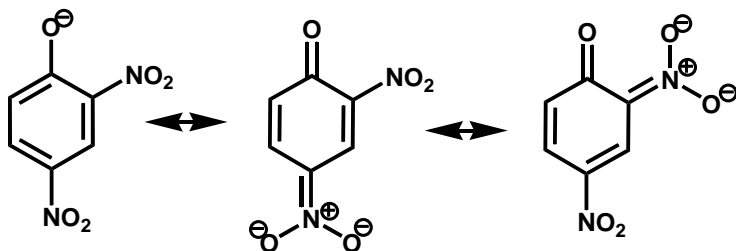
Причина – С-Н связь в молекуле ацетилена образована  $sp$ -гибридной орбиталью, в молекуле этилена –  $sp^2$ . Разность в кислотности составляет более десяти порядков.



Причина – атом азота является более электроотрицательным, чем атом углерода. Разность в кислотности составляет около трех порядков (в сотни раз).

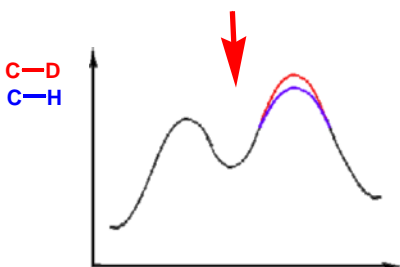
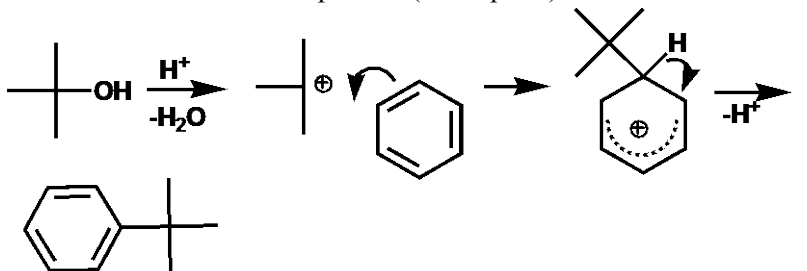


Причина – эффективная резонансная стабилизация динитрофенолят-аниона нитрогруппами.  $pK_a$  (в воде) = 10.0 (фенол) и 4.07 (2,4-динитрофенол) – разница почти на шесть порядков.



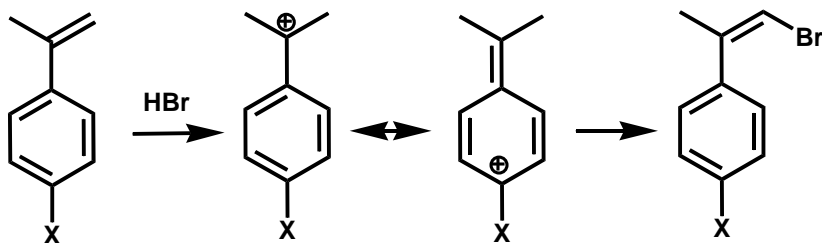
Причина – основность гидроксид-иона (сильное основание) не сравнимо с основностью анилина (слабое основание).

2. В кислой среде *трет*-бутанол превращается в электрофил – *трет*-бутильный катион, который выступает в качестве электрофила в реакции ароматического электрофильного замещения. Поскольку в реакции наблюдается кинетический изотопный эффект, лимитирующей является вторая стадия – распад  $\sigma$ -комплекса – отщепление протона (дейтерона).

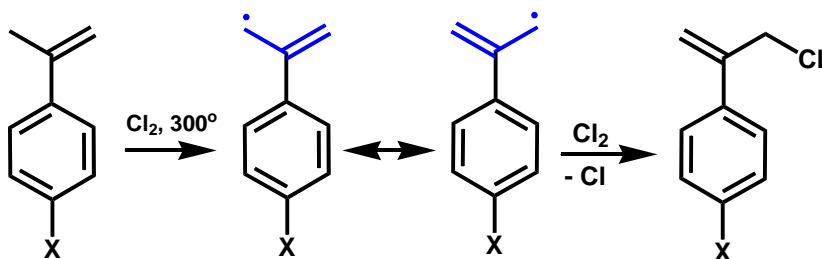


3. Реакция с  $\text{HBr}$  – электрофильное присоединение, протекающее с образованием катиона (лимитирующая стадия). Донорные заместители увеличивают устойчивость этого катиона ( $\text{X} = \text{OCH}_3$ ) увеличивают устойчивость этого катиона (ускоряют

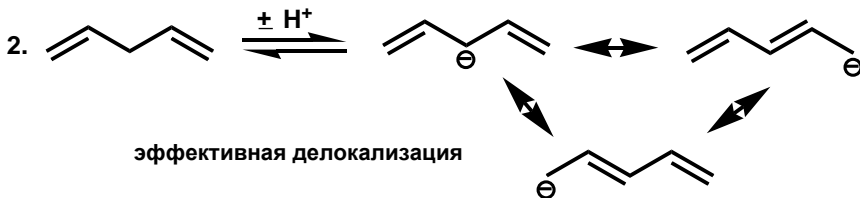
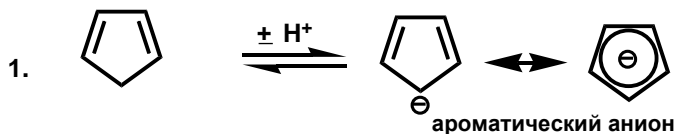
реакцию), а акцепторные ( $\text{NO}_2$ ) – уменьшают устойчивость аниона (замедляют реакцию).

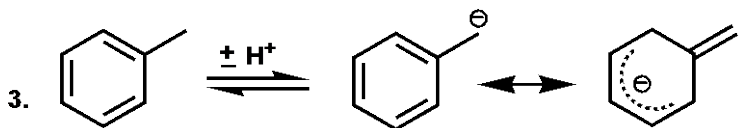


Взаимодействие с хлором при высокой температуре – радикальная реакция по аллильному положению. Спиновая плотность в радикале, образующемся на лимитирующей стадии, «не попадает» в бензольное кольцо, и потому характер заместителя на скорость реакции практически не влияет.

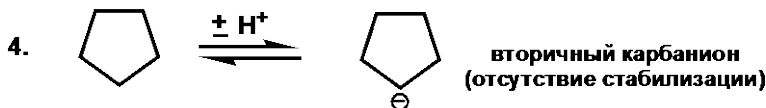


4.





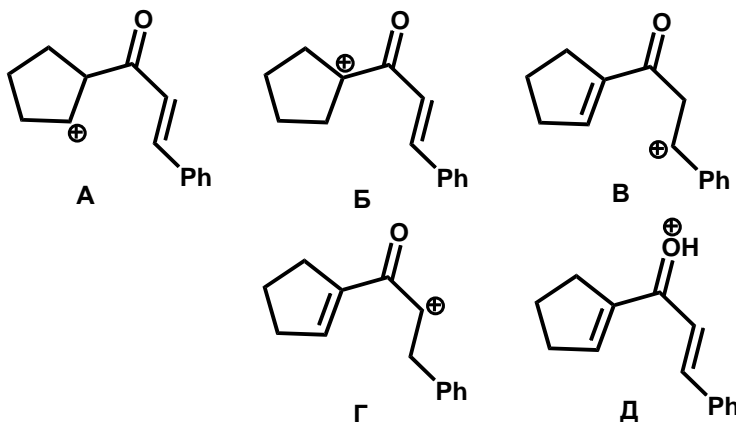
сопряжение с ароматическим кольцом



вторичный карбанион  
(отсутствие стабилизации)

5. Лимитирующая стадия реакции – взаимодействие метана с атомом хлора и скорость реакции  $V = k[\text{CH}_4]$ . В случае разбавления реакционной смеси равным объемом азота концентрация метана изменяется с  $1/2$  до  $1/3$ , следовательно, скорость уменьшится в 1,5 раза. Оксид азота является радикалом, не способным участвовать в росте цепи, но способным взаимодействовать с такими активными радикалами как атом хлора или  $\text{CH}_3\cdot$ . Поэтому оксид азота приводит к обрыву цепей и резко снижает скорость реакции.

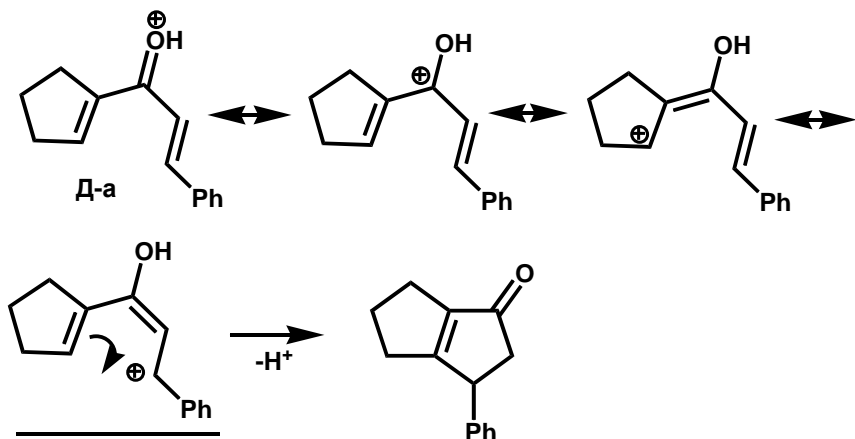
6. При протонировании возможно образования пяти различных катионов:



Катионы **Б** и **Г** – вторичные и рядом с катионным центром расположена акцепторная карбонильная группа, что делает их крайне неустойчивыми. Катион **А** – просто вторичный катион, стабилизированный только за счет гиперконъюгации. Катион **В** является бензильным, и потому сравнительно устойчив, но самым

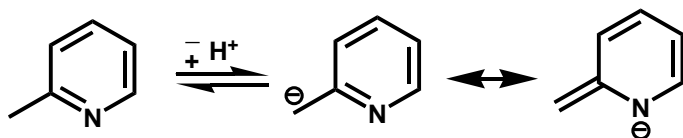


устойчивым является катион Д, заряд в котором делокализован наилучшим образом:

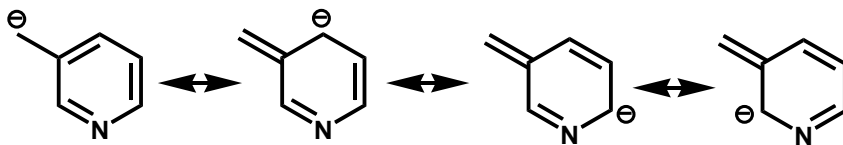


Наиболее значимой резонансной структурой является Д-а (у каждого неводородного атома по 8 электронов), вторая по значимости – подчеркнута структура, в которой карбокатионный центр выступает в роли электрофила по отношению к связи C=C. Последующее депротонирование приводит к продукту реакции.

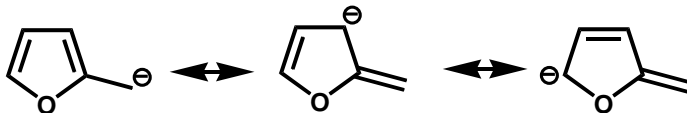
7. Легкость протекания этой реакции связана с С-Н кислотностью исходного соединения. В том случае, если субстрат в указанных условиях способен образовывать достаточно высокую концентрацию аниона (является активной метиленовой компонентой), реакция может происходить.



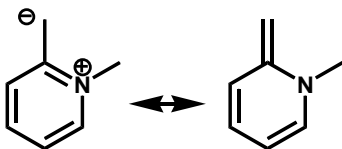
значимая резонансная структура - "минус" на электроотрицательном атоме азота



заряд не попадает на атом азота - менее устойчивый анион



"плохая" резонансная структура -  
"минус" на атоме, соседнем с атомом  
кислорода - малоустойчивый анион



очень важная резонансная структура - все атомы  
не заряжены - устойчивый анион и активная  
метиленовая метиленовая компонента

### Литература:

1. Керн Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. М.: Химия, 1981. Т. 1-2.
2. Реутов О. А., Куриц А. Л., Бутин К. П. Органическая химия. М.: Бинум, 2005. Т.1-4.
3. Марч Дж. Органическая химия. М. Мир, 1987. Т. 1-4.
4. Резников В. А. Сборник задач и упражнений по органической химии. Новосибирск, 2007.