

---

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Предисловие</i> .....	3
<i>Обозначения</i> .....	5
<i>Глава 1.</i> АЛКАНЫ, АЛКЕНЫ, АЛКИНЫ, АЛКАДИЕНЫ .....	6
Вопросы и задачи .....	7
Ответы и решения .....	32
<i>Глава 2.</i> НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ, ЭЛИМИНИРОВАНИЕ. АЛКИЛГАЛОГЕНИДЫ, СПИРТЫ, ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ, ОКСИРАНЫ .....	71
Вопросы и задачи .....	72
Ответы и решения .....	91
<i>Глава 3.</i> АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ .....	125
Вопросы и задачи .....	126
Ответы и решения .....	155
<i>Глава 4.</i> АРОМАТИЧНОСТЬ. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ .....	225
Вопросы и задачи .....	226
Ответы и решения .....	247
<i>Глава 5.</i> АМИНЫ, НИТРО- И ДИАЗСОЕДИНЕНИЯ .....	303
Вопросы и задачи .....	304
Ответы и решения .....	316
<i>Глава 6.</i> ФЕНОЛЫ И ХИНОНЫ .....	349
Вопросы и задачи .....	350
Ответы и решения .....	357
<i>Глава 7.</i> ЦИКЛОАЛКАНЫ .....	383
Вопросы и задачи .....	384
Ответы и решения .....	395
<i>Глава 8.</i> АРОМАТИЧЕСКИЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ .....	428
Вопросы и задачи .....	428
Ответы и решения .....	444

---

# ПРЕДИСЛОВИЕ

При подготовке бакалавров и магистров по многим естественнонаучным направлениям (и специальностям) одну из ключевых позиций среди изучаемых химических дисциплин занимает органическая химия. Этот предмет обязательно присутствует в учебных планах студентов-биологов, биотехнологов, почвоведов, экологов, медиков и, конечно же, у химиков (как основной курс) при классическом подходе. Преподавание органической химии основано на трех видах аудиторной нагрузки: лекциях, семинарских занятиях и экспериментальной работе в практикуме. Для успешного и всестороннего усвоения материала по органической химии студенту требуются учебник по общему курсу, задачник, содержащий типовые задачи, и практикум с подробными экспериментальными методами синтеза и исследования.

В настоящее время в качестве основного учебника по органической химии по программе специальности «Фундаментальная и прикладная химия» (например, на химическом факультете МГУ имени М. В. Ломоносова) рекомендован учебник «Органическая химия» (в 4 ч., М.: БИНОМ. Лаборатория знаний), написанный профессорами химического факультета МГУ О. А. Реутовым, А. Л. Курцем и К. П. Бутиным. Кроме того, студенты пользуются учебником «Органической химии» (в 3 ч., М.: БИНОМ. Лаборатория знаний) В. Ф. Травеня, который рекомендован для подготовки бакалавров и магистров.

Наряду с учебником в курсе обучения необходим задачник. Только решение задач (чем больше, тем лучше) позволяет полноценно усвоить материал, изложенный в учебнике: разобраться в механизмах органических реакций, научиться оценивать границы применимости того или иного метода синтеза, правильно выбирать реагенты и планировать многостадийные синтезы. Что касается задачников, их выбор достаточно широк, однако авторы полагают, что предложенный нами сборник задач окажется очень полезным и востребованным.

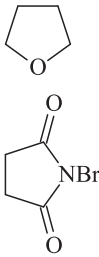
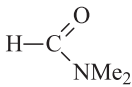
Этот задачник охватывает все разделы современного университетского курса органической химии, причем задачи сгруппированы в главы,

соответствующие основным классам органических соединений — именно так построен курс органической химии в большинстве вузов в нашей стране. По каждой теме представлены как легкие задачи «в одно действие», так и сложные, причем наряду с классическим набором «синтетических» задач есть задачи так называемого «тестового» типа, где предложено сделать выбор правильного ответа из нескольких. Такие тесты важны для текущего контроля усвоения студентами определенного набора знаний, например на лекциях. Задачник содержит очень много заданий (около 750), и благодаря тому, что уровень задач различается от элементарного до достаточно сложного, этот задачник необходим как для изучающих органическую химию в основном курсе, так и для тех, кто специализируется в этой области химии. Много задач требует знаний стереохимии, без которой немыслима современная органическая химия. В некоторых задачах приведены данные ЯМР-спектроскопии. Это учит студента, как активно использовать этот метод при установлении структуры органических соединений. Ну и самое полезное, что найдет студент в этом задачнике, — это ответы, которые нередко настолько подробные с понятными объяснениями, что студенту не придется возвращаться к учебнику при разборе решения той или иной задачи. В ответах сделаны также необходимые пояснения, например приведены схемы механизмов реакций.

Материал был использован при обучении студентов и аспирантов химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова и филиала МГУ в г. Баку, Азербайджан (бакалавры по направлению «Химия»). Авторы надеются, что данное учебное пособие окажется полезным для студентов и аспирантов, а также для преподавателей, специализирующихся в различных областях органической химии.

Все замечания и пожелания читателей будут с благодарностью приняты авторами и по возможности учтены при дальнейшем совершенствовании предлагаемого пособия.

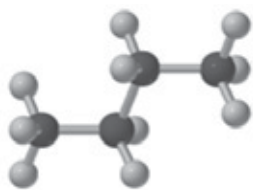
# ОБОЗНАЧЕНИЯ

ИУРАС (ИЮПАК)	Международный союз теоретической и прикладной химии	
Спектроскопия ЯМР	Спектроскопия ядерного магнитного резонанса	
ИК-спектры	Инфракрасные спектры	
<i>n</i> -	нормальный	
<i>i</i> -	изо-	
<i>трет</i> - или <i>t</i> -	третичный	
<i>t</i> или $\Delta$	нагревание	
ТГФ	тетрагидрофуран	
NBS	N-бромсукцинимид	
$\text{Si}a_2\text{BH}$	дисиамилборан	$[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)]_2\text{BH}$
КАПА	Калиевая соль пропан-1,3-диамина	$\text{KNH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$
ДМСО	диметилсульфоксид	$\text{Me}_2\text{S}^\oplus - \text{O}^\ominus$
ДМФА	диметилформаид	
TsCl	тозилхлорид	$4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$
Py	пиридин	
ТМЭДА	тетраметилэтилендиамин	$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$
LDA	диизопропиламид лития	$[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NLi}$ , <i>i</i> -Pr <sub>2</sub> NLi
ПФК	полифосфорная кислота	$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{P}_4\text{H}_{10}$

# АЛКАНЫ, АЛКЕНЫ, АЛКИНЫ, АЛКАДИЕНЫ

Углеводороды — главный энергоресурс нашей цивилизации. Как компоненты нефти и природного газа углеводороды служат топливом, смазочными материалами и сырьем в производстве пластмасс, волокон, каучука, растворителей, взрывчатых веществ, а также применяются в других промышленных технологиях. Химия углеводородов, за исключением алканов, достаточно разнообразна. Задачи, вошедшие в эту главу, касаются строения углеводородов и методов их синтеза.

Алканы, по сравнению с ненасыщенными углеводородами и другими классами органических соединений, проявляют низкую реакционную способность. В промышленности алканы редко получают путем синтеза из других соединений по экономическим причинам, обычно их выделяют из природного газа и нефти. Как известно, природный газ состоит в основном из метана и содержание других алканов в нем не очень большое. Поэтому нефть служит главным источником добычи всех других алканов: из легких фракций получают жидкие углеводороды, а остаток от перегонки состоит в основном из твердых парафинов. Однако иногда перед исследователем встает задача получить алкан заданного строения или создать в молекуле алкильную функцию.



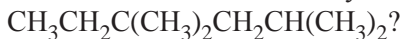
**3D-вид молекулы** бутана

В то время как к обычным реагентам алканы индифферентны, алкены, алкины и алкадиены много более реакционноспособны благодаря наличию в их молекулах кратных связей ( $C=C$  и  $C\equiv C$ ). Большинство важных органических соединений (галогенпроизводные, спирты, альдегиды, эфиры, карбоновые кислоты) получаются из углеводородов в реакциях замещения или обмена одного или более атомов водорода на другие группы или в реакциях присоединения с участием двойной или тройной связи. Упражнения, связанные химией ненасыщенных углеводородов, можно разделить на два типа: 1) получение ненасыщенных функций в молекуле; 2) превращения этих функций или молекулы углеводорода с сохранени-

ем ненасыщенной функции. В предлагаемых задачах большое внимание уделено ЯМР-спектроскопии. Решение подобных примеров поможет не только в повышении образовательного уровня, но и будет способствовать развитию у студента современной культуры использования данных ЯМР-спектроскопии в различных областях химии.

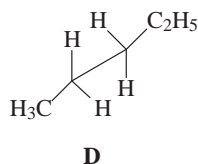
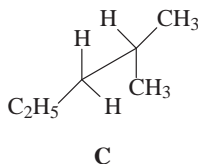
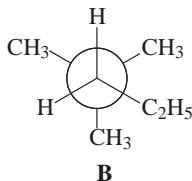
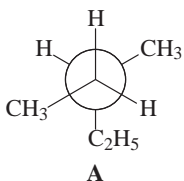
## Вопросы и задачи

1. Какое название соответствует соединению



- а) 3,3,5-Триметилгексан
- б) 2,2,5-Триметилгексан
- в) 2,4,4-Триметилгексан
- г) 1,1,3,3-Тетраметилпентан
- д) Ни одно из вышеприведенных

2. Какая конформационная структура соответствует 2-метилпентану?



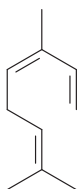
3. Существует четыре структурных изомера состава  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ . Какое название по номенклатуре IUPAC является правильным для одного из этих четырех изомеров?

- а) 1-Бром-2-метилпропан
- б) 3-Бромбутан
- в) 2-Бром-2-метилбутан
- г) 2-Бром-1-метилпропан

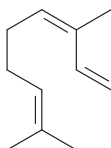
4. Назовите соединение  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  по номенклатуре IUPAC.

- а) 4,5-Диметилгекс-1-ен
- б) 4,5,5-Триметилпент-1-ен
- в) 2,2-Диметилгекс-5-ен
- г) 4-Метил-4-изопропилбут-1-ен

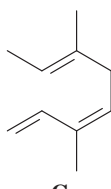
5. Приведите формулы всех структурных изомеров алкенов состава  $C_5H_{10}$  (с учетом стереоизомеров). Назовите их по номенклатуре IUPAC.
6. Какая структурная формула соответствует (3*E*)-3,7-диметилוקта-1,3,6-триену?



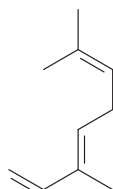
A



B

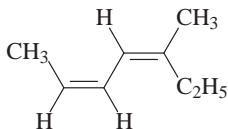


C



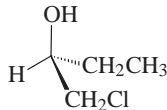
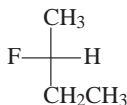
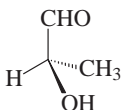
D

7. Какая конфигурация диена правильная?



- а) (2*E*,4*E*)  
 б) (2*Z*,4*Z*)  
 в) (2*Z*,4*E*)  
 г) (2*E*,4*Z*)

8. Сколько *sp*-гибридизованных атомов углерода присутствует в молекуле 4-винил-3-метилгепта-1,2-диен-5-ина?
9. Нарисуйте проекции Фишера для (*S*) и (*R*)-2-иодбутана.
10. Определите конфигурацию молекул.



11. Нарисуйте проекции Фишера для (2*R*, 3*S*)-2-бром-3-хлорбутана и (2*S*, 3*R*)-2-бром-3-хлорбутана, расположив углеродную цепь на вертикальной линии. Пометьте каждую структуру как (2*R*, 3*S*) или (2*S*, 3*R*).

12. Для каждой пары соединений укажите, являются ли они энантиомерами, диастереомерами, структурными изомерами или идентичны.

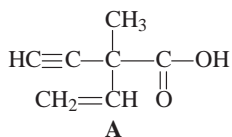
<p><b>A</b> и <b>B</b></p>	<p><b>C</b> и <b>D</b></p>
<p><b>E</b> и <b>F</b></p>	<p><b>G</b> и <b>H</b></p>
<p><b>I</b> и <b>J</b></p>	<p><b>K</b> и <b>L</b></p>
<p><b>M</b> и <b>N</b></p>	

13. Для каждой пары изомеров укажите, являются ли они структурными изомерами, диастереомерами, энантиомерами или ни одними из названных.

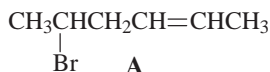
<p>a)</p> <p>и (3<i>S</i>, 4<i>R</i>)-4-метил-гексан-3-ол</p>	<p>б)</p> <p>и</p>
<p>в)</p>	<p>г)</p> <p>и</p>



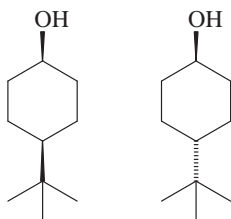
14. Нарисуйте пространственные формы R и S изомеров соединения



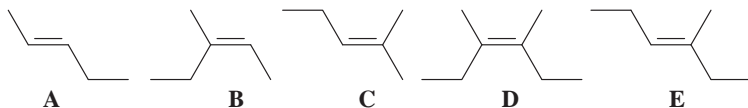
15. Нарисуйте структуры всех возможных стереоизомеров соединения. Укажите пары энантиомеров и диастереомеров.



16. Являются ли *цис-4-трет-бутилциклогексан-1-ол* и *транс-4-трет-бутил-циклогексан-1-ол* хиральными соединениями?



17. Какое соединение не имеет стереоизомеров?

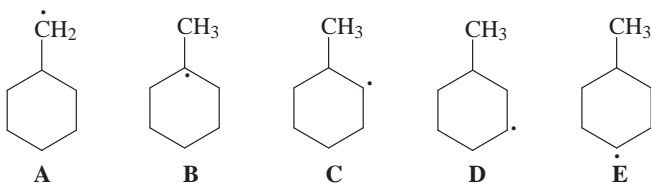


18. Приведите структуру углеводорода  $\text{C}_9\text{H}_{20}$ , спектр ЯМР  $^1\text{H}$  которого содержит 2 сигнала (триплет и квадруплет), а спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  — три пика.

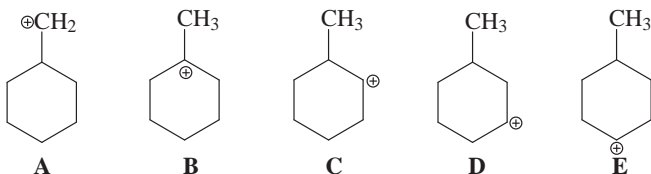
19. Укажите количество первичных ( $1^\circ$ ), вторичных ( $2^\circ$ ), третичных ( $3^\circ$ ) и четвертичных ( $4^\circ$ ) атомов углерода в углеводороде  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ?

	$1^\circ$	$2^\circ$	$3^\circ$	$4^\circ$
а)	4	2	2	1
б)	5	1	2	1
в)	5	2	1	1
г)	6	1	1	1

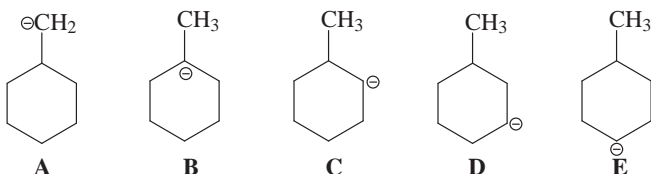
20. Какой свободный радикал является самым стабильным?



21. Какой карбокатион самый стабильный?



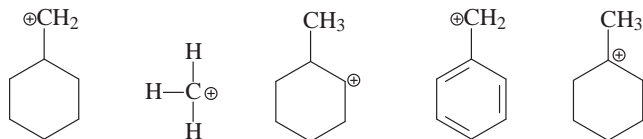
22. Какой карбанион самый стабильный?



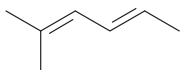
23. Третичный карбокатион (карбениевый ион) более стабилен, чем вторичный и первичный карбокатионы потому что:

- имеет три положительных заряда
- имеет пирамидальную конфигурацию
- имеет тригональную планарную конфигурацию
- имеет три электронодонорные группы

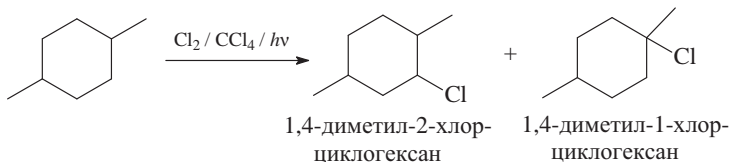
24. Расположите карбокатионы в ряд в соответствии с их стабильностью.



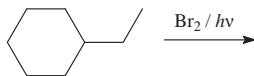
25. Напишите структуру наиболее стабильного радикала, образующегося в результате отщепления атома водорода от соединения.



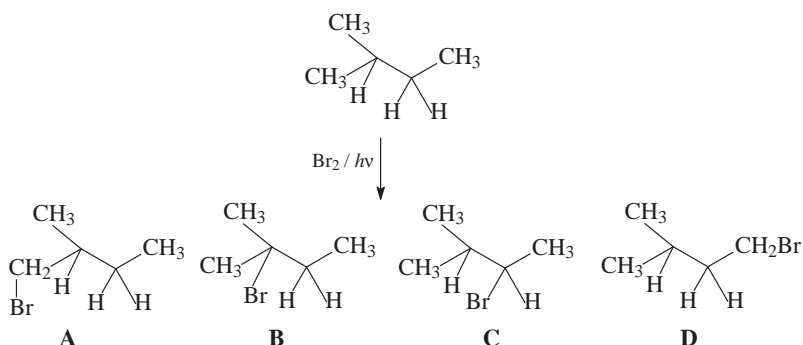
26. Радикальное галогенирование 2-метилпропана дает два продукта:  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{X}$  (**I**) и  $(\text{CH}_3)_3\text{CX}$  (**II**). В реакции хлорирования образуется больше соединения (**I**), чем (**II**), а в реакции бромирования наоборот. Почему?
- Бром более реакционноспособен, чем хлор, и способен атаковать менее реакционноспособную  $3^\circ$  С–Н связь.
  - Бром менее реакционноспособен (более селективен), чем хлор и преимущественно атакует наименее прочную  $3^\circ$  С–Н связь.
  - Метильные группы создают стерические (пространственные) препятствия и затрудняют атаку бромом.
  - Бромирование обратимая реакция и более стабильный  $3^\circ$ -алкилбромид образуется исключительно.
27. Расположите соединения в порядке увеличения легкости их диссоциации на свободные радикалы: 2,2,3,3-тетраметилбутан, 2,2-диметил-3,3,3-трифенилпропан, гексафенилэтан, бифенил.
28. Хлорирование (*S*)-2-метил-1-хлорбутана, инициируемое УФ-светом, приводит к смеси соединений, из которой выделены 2-метил-1,2-дихлорбутан и 2-метил-1,3-дихлорбутан. Какова, по вашему мнению, стереохимия полученных соединений?
29. Приведите проекции Фишера для изомерных 2,3-дихлорбутанов, образующихся при хлорировании рацемического 2-хлорбутана при облучении УФ-светом. Укажите *R,S*-конфигурацию каждого из асимметрических атомов углерода.
30. Учитывая, что водороды при третичном атоме углерода (водороды  $3^\circ$ ) в 1,5 раза более активны по сравнению с атомами водорода при вторичном атоме углерода (водороды  $2^\circ$ ), определите процентное содержание 1,4-диметил-1-хлорциклогексана, который образуется в реакции:



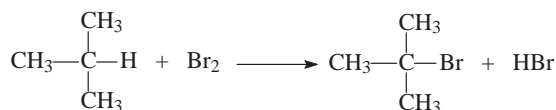
31. Напишите формулу основного продукта бромирования этилциклогексана и приведите механизм его образования.



32. Какой продукт является основным в результате монобромирования 2,2-диметилбутана?
33. Бромирование алканов является более медленной реакцией, чем хлорирование. Какое главное соединение при в реакции 2-метилбутана с бромом в присутствии света или при нагревании?



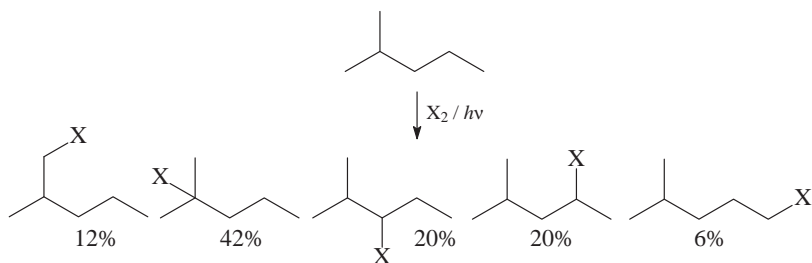
34. Рассчитайте теплоту  $\Delta H^\circ$  реакции:



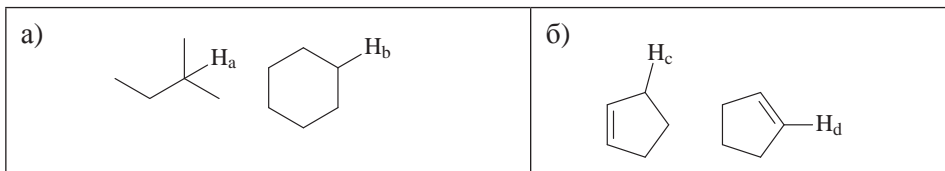
Энергии диссоциации связей (ккал/моль):

Вещество	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{H}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}$	$\text{Br}-\text{Br}$	$\text{H}-\text{Br}$	$\text{CH}_3-\text{Br}$
Энергии диссоциации связей, ккал/моль	91	65	46	88	70

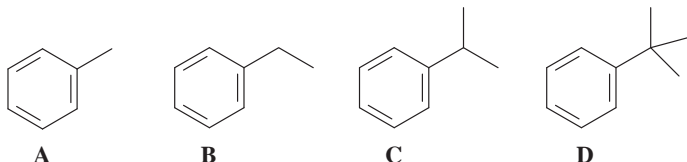
35. Учитывая приведенные данные результата свободнорадикального галогенирования 2-метилпентана, рассчитайте относительную реакционную способность  $1^\circ/2^\circ/3^\circ$ , если реакционная способность первичных водородов принята за единицу.



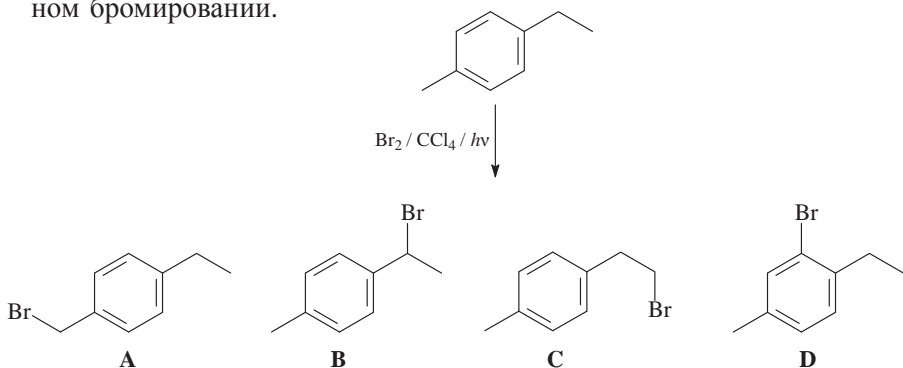
36. В каждой паре укажите соединение с более активным из выделенных атомов водорода в реакции радикального галогенирования.



37. Расположите соединения в ряд по увеличению реакционной способности в реакции радикального бромирования.

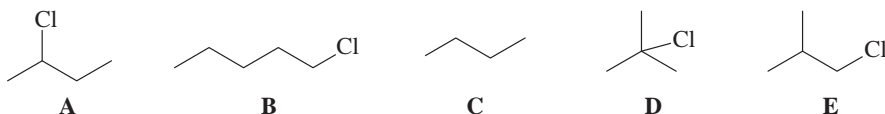


38. Выделите соединение, которое не образуется в свободно-радикальном бромировании.

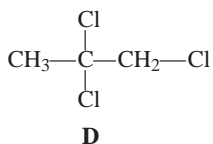
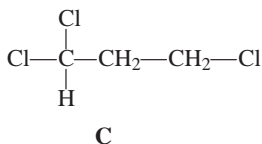
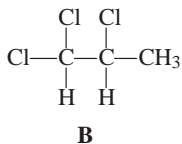
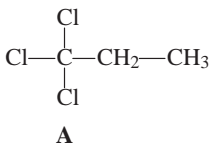


39. Можно ли разделить смесь равных количеств (2*R*,3*S*)-2-бром-3-хлорбутана и (2*S*,3*R*)-2-бром-3-хлорбутана на два индивидуальных продукта, основываясь на их физических свойствах ( $T_{\text{кип}}$ ,  $T_{\text{пл}}$ )? Если да, какую технику нужно использовать? Если нет, объясните почему.

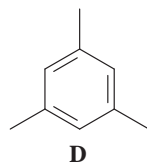
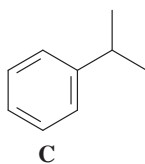
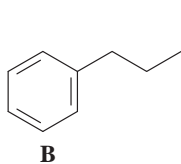
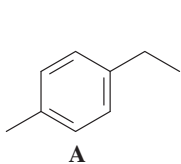
40. Выберите структуру, которая согласуется с данными спектра ЯМР <sup>1</sup>H: дублет,  $\delta = 1,04$  м. д. (6H); мультиплет,  $\delta = 1,95$  м. д. (1H); дублет,  $\delta = 3,35$  м. д. (2H).



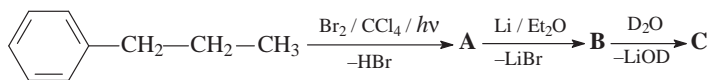
41. Соединение  $C_3H_5Cl_3$  содержит в спектре ЯМР  $^1H$  дублет с  $\delta = 1,70$  м. д. (3H), мультиплет с  $\delta = 4,32$  м. д. (1H) и дублет с  $\delta = 5,85$  м. д. (1H). Какая структура соответствует этим данным?



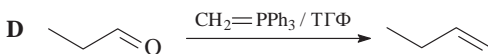
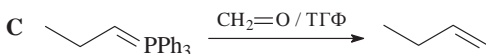
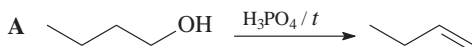
42. Соединение  $C_9H_{12}$  содержит в спектре ЯМР  $^1H$  дублет с  $\delta = 1,22$  м. д., септет с  $\delta = 2,83$  м. д. и мультиплет с  $\delta = 7,09$  м. д. Какая структура соответствует этим данным?



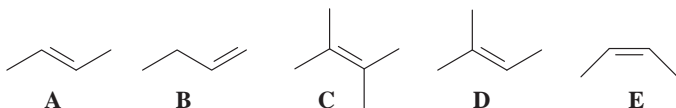
43. Приведите структуры продуктов **A**, **B** и **C**, образующихся в результате превращений:



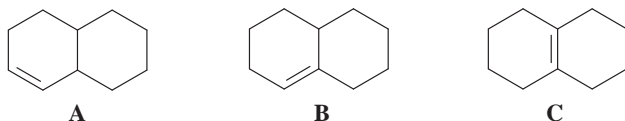
44. Какая реакция менее всего подходит для синтеза бут-1-ена.



45. Какое соединение будет иметь самую большую теплоту гидрирования?



46. В ряду бициклоалкенов выделите соединение, которое выделяет больше всего теплоты при полном гидрировании.



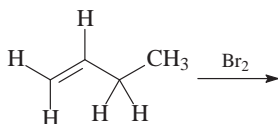
47. Какие условия лучше всего подходят для превращения непредельного соединения — (хлорметил)циклогексена — в (хлорметил)циклогексан.



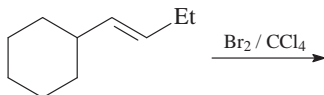
- а)  $\text{H}_2 / \text{Pt-C} / \text{EtOH}$   
 б)  $\text{NaBH}_4 / \text{EtOH}$ , далее  $\text{H}_3\text{O}^+$   
 в)  $\text{LiAlH}_4 / \text{Et}_2\text{O}$ , далее  $\text{H}_3\text{O}^+$   
 г)  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_2\text{AlH}$ , далее  $\text{H}_3\text{O}^+$
48. В результате каталитического гидрирования хирального углеводорода  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  образуется ахиральный продукт  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ . Какова структура исходного углеводорода  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ?
- а) Цис-гекс-2-ен  
 б) 3-Метилпент-2-ен  
 в) 4-Метилпент-2-ен  
 г) 3-Метилпент-1-ен
49. Какая реакция является наиболее типичной для алкенов?
- а) Электрофильное замещение  
 б) Нуклеофильное замещение  
 в) Электрофильное присоединение  
 г) Нуклеофильное присоединение
50. Какое соединение не является электрофилом:  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ ,  $\text{HOCl}$ ?

51. Какой алкен должен реагировать быстрее всего с электрофильными реагентами?
- $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$
  - $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$
  - $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$
  - $\text{CF}_3\text{C}=\text{CH}_2$
52. Какое соединение образуется при присоединении  $\text{Cl}_2$  к бут-1-ену?
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCl}_2$
  - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$
  - $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
  - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_3$

53. Приведите строение продукта реакции пропилена, укажите ожидаемую стереохимию.

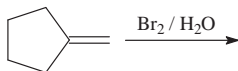


54. Предложите структуру продукта реакции.

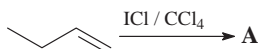


Укажите стереохимию продукта, основываясь на том, что результаты этой реакции подтверждают *транс*-присоединение брома за счет образования в качестве интермедиата бромониевого иона.

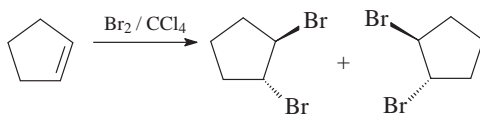
55. Приведите структуру основного продукта реакции.



56. Напишите формулу продукта реакции.



57. Почему реакция протекает, давая 1,2-дибромциклопентан в виде рацемической смеси?





Задачник составлен преподавателями химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова. Материал пособия охватывает все разделы современного университетского курса органической химии, причем задачи сгруппированы в главы, соответствующие основным классам органических соединений. Приведены условия более 750 задач от элементарного до достаточно сложного уровня. В задачнике имеются подробные ответы, что поможет студенту не возвращаться к учебнику при разборе решения задач. В ответах сделаны также необходимые пояснения, например, приведены схемы механизмов реакций. Многие задачи требуют знания стереохимии, без которой немислима современная органическая химия. В некоторых задачах используются данные спектроскопии ЯМР. Материал прошел апробацию при обучении студентов и аспирантов химического факультета МГУ и филиала МГУ в г. Баку, Азербайджан (бакалавры по направлению «Химия»).

Для студентов, а также аспирантов, преподавателей и специалистов.



Авторы пособия (справа налево): С. С Карлов, Г. С. Зайцева, В. Н. Нуриев, В. И. Теренин.