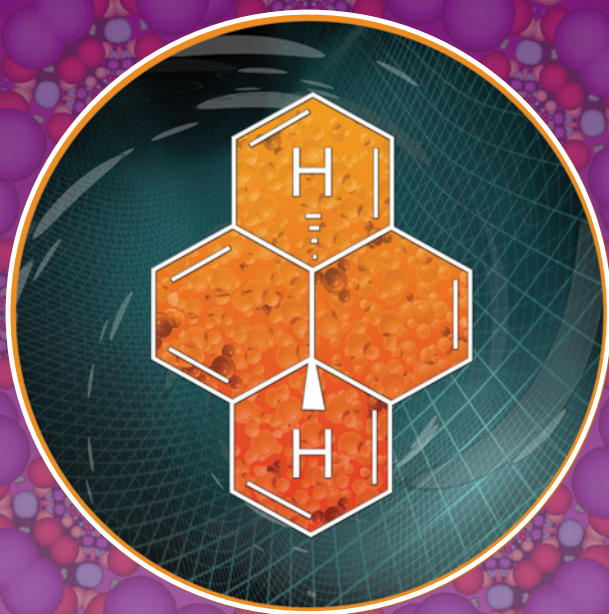


УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЗАДАЧИ ПО ОБЩЕМУ КУРСУ
С РЕШЕНИЯМИ

II



Лаборатория
ЗНАНИЙ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЗАДАЧИ ПО ОБЩЕМУ КУРСУ С РЕШЕНИЯМИ

В ДВУХ ЧАСТЯХ

II

5-е издание, электронное

Под редакцией
академика РАН Н. С. Зефирова

Допущено
Учебно-методическим объединением
по классическому университетскому образованию
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по специальности
ВПО 020101.65 «Химия»



Москва
Лаборатория знаний
2024

УДК 547
ББК 24.2я73
О-64

Серия основана в 2009 г.

Авторский коллектив:
М. В. Ливанцов, Г. С. Зайцева, Л. И. Ливанцова,
Н. С. Гулюкина, И. Г. Болесов

Органическая химия. Задачи по общему курсу с решениями :
О-64 учебное пособие : в 2 ч. Ч. II / М. В. Ливанцов, Г. С. Зайцева,
Л. И. Ливанцова [и др.] ; под ред. академика РАН Н. С. Зефи-
рова. — 5-е изд., электрон. — М. : Лаборатория знаний, 2024. —
717 с. — (Учебник для высшей школы). — Систем. требования:
Adobe Reader XI ; экран 10". — Загл. с титул. экрана. — Текст :
электронный.

ISBN 978-5-93208-792-3 (Ч. II)

ISBN 978-5-93208-790-9

В учебном издании, составленном на основе многолетнего опы-
та преподавания органической химии на химическом факультете МГУ
им. М. В. Ломоносова, приведено около 1200 задач и вопросов по большин-
ству разделов современного вузовского курса органической химии согласно
учебной программе. Особое внимание уделено развитию навыков анализа
строения органических соединений и практике оценки влияния структурных
факторов на реакционную способность соединений, а также привлечению
стереохимических представлений при обсуждении механизмов органических
реакций. В пособии 17 глав. Во второй части приведены подробные
решения.

Для студентов химических вузов, аспирантов и преподавателей.

УДК 547
ББК 24.2я73

Деривативное издание на основе печатного аналога: Органическая
химия. Задачи по общему курсу с решениями : учебное пособие :
в 2 ч. Ч. II / М. В. Ливанцов, Г. С. Зайцева, Л. И. Ливанцова [и др.] ;
под ред. академика РАН Н. С. Зефинова. — 5-е изд. — М. : Лабора-
тория знаний, 2024. — 714 с. : ил. — (Учебник для высшей школы). —
ISBN 978-5-00101-377-8 (Ч. II); ISBN 978-5-00101-375-4.

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

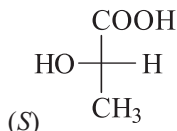
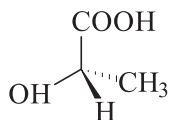
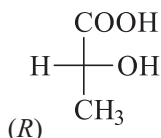
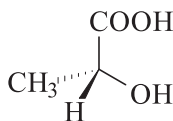
ISBN 978-5-93208-792-3 (Ч. II)
ISBN 978-5-93208-790-9

© Лаборатория знаний, 2015

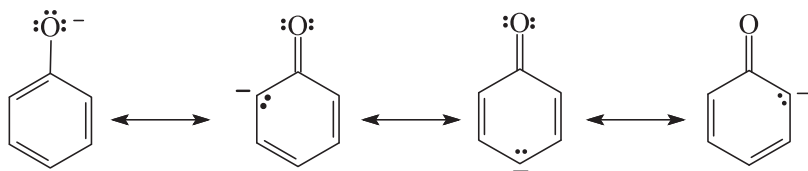
Глава 1

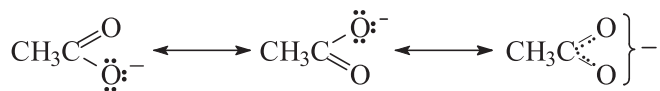
Типы структур. Номенклатура. Стереохимия. Хиральность

- 1.1. а) Молочная кислота, α -оксипропионовая кислота, 2-гидроксипропановая кислота.
б) Оптическая изомерия.

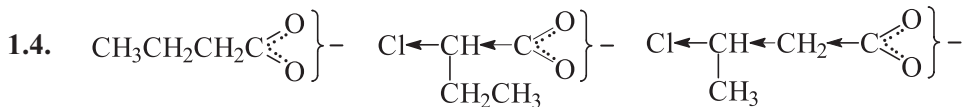


- 1.2. а) Структурные изомеры.
б) Соединения имеют разные брутто-формулы и не являются изомерами; можно говорить лишь о гомологических отношениях в этой паре.
в) Структурные изомеры, относящиеся к разным классам органических соединений: алкенам и циклоалканам.
г) Соединения идентичны.
- 1.3. Кислотные свойства фенолов и карбоновых кислот обусловлены резонансной стабилизацией феноксид- и карбоксилат-анионов, для которых можно написать следующие канонические структуры.

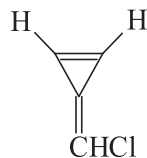
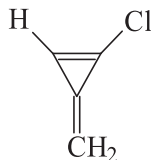
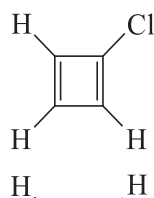
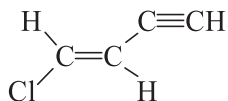
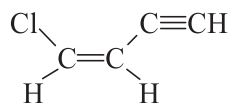
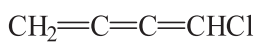
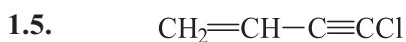




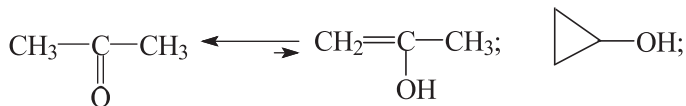
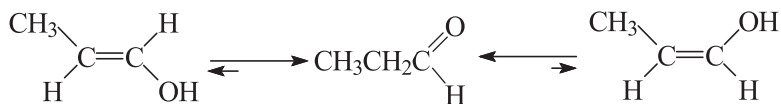
В этоксид-анионе отрицательный заряд локализован на атоме кислорода.



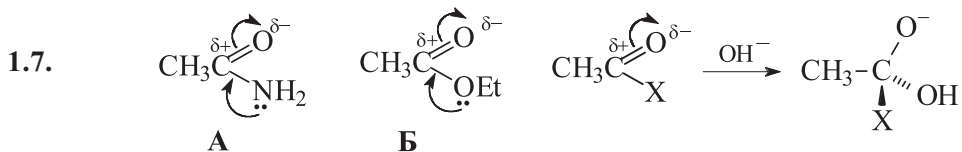
-I-Эффект атомов хлора стабилизирует бутилат-анион, причем в α -положении в большей степени, чем в β -положении.



1.6.

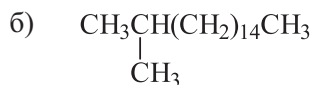
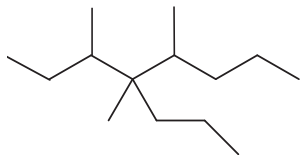


Карбонильных соединений – 2; спиртов – 5; ненасыщенных спиртов – 4; простых эфиров – 3; карбоциклов – 1; гетероциклов – 2; геометрических изомеров – 2. Устойчивы соединения: пропионовый альдегид, ацетон, циклопропанол, метилвиниловый эфир, оксетан, 2-метилоксиран, аллиловый спирт.

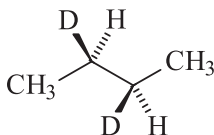


Заряд δ^+ на карбонильном атоме углерода ацетамида меньше, чем на карбонильном атоме этилацетата, благодаря более значительному +M-эффекту NH_2 -группы.

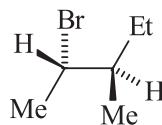
1.8. а)



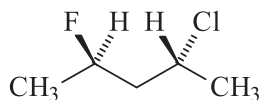
в)



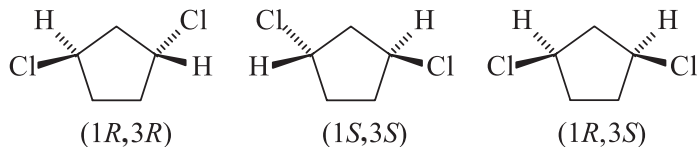
г)



д)



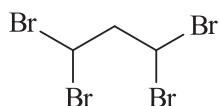
е)



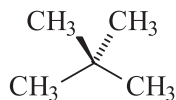
ж)



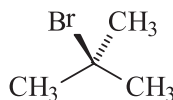
з)



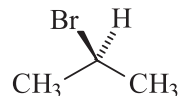
и)



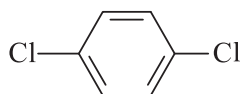
к)



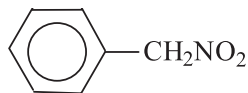
л)

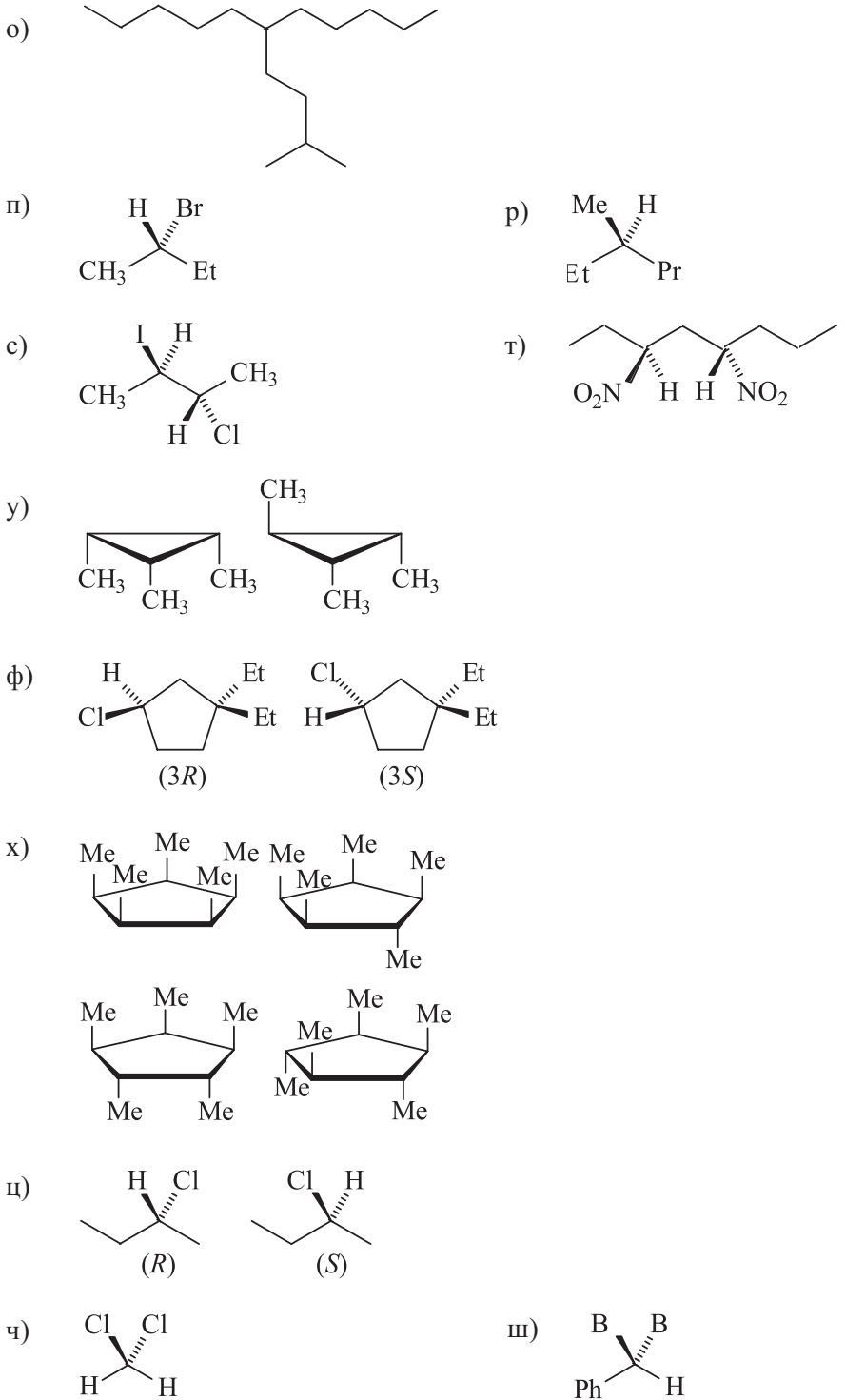


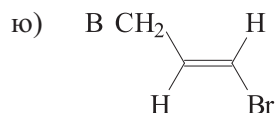
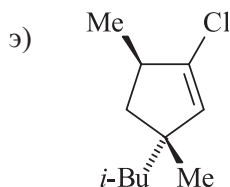
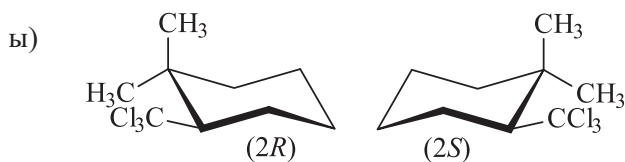
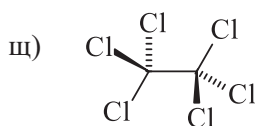
м)



н)

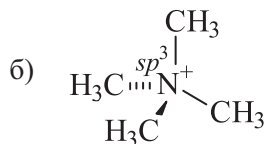
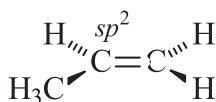


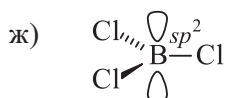
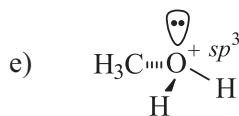
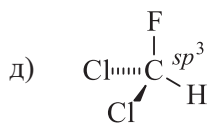
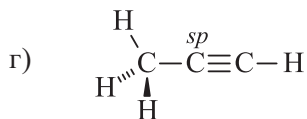
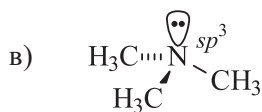




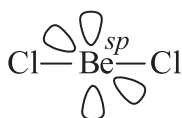
- 1.9. а) 4-Метил-2-хлор-3-этилгексан.
 б) (*E*)-3,4-Диметилнонен-3.
 в) (1*S*,3*S*)-1-*трет*-Бутил-3-изопропилциклопентан.
 г) Фенол.
 д) Анилин.
 е) (2,2-Дихлорциклопропил)бензол.
 ж) 5-Изопропил-2-метил-4-этилнонан.
 з) Циклобутадие-1,3.
 и) Циклооктин.
 к) (*S*)-2-Иодпропанол-1.
 л) 1,2-Дихлорпропан.
 м) (1*R*,2*S*)-1-Метил-2-хлорциклопропан.
 н) 3,3-Дихлорциклопропен-1.
 о) Бицикло[1.1.0]бутан.
 п) Трицикло[1.1.0.0^{2,4}]бутан.
 р) Тетрацикло[2.2.0.0^{2,6}.0^{3,5}]гексан (призма).
 с) Пентацикло[4.2.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]октан (кубан).
 т) (2*R*,3*S*)-2,3-Дихлорбутан.
 у) (3*R*)-3-Бром-3-метилоктан.
 ф) (2*S*)-1,2-Диод-3-метилбутан.
 х) [(1*R*)-2-Метил-1-нитропропил]бензол.

1.10. а)

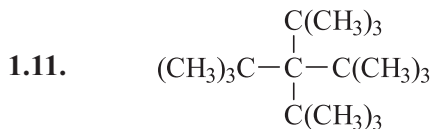
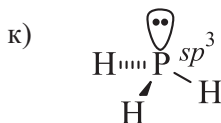
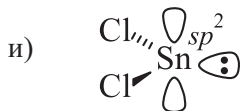
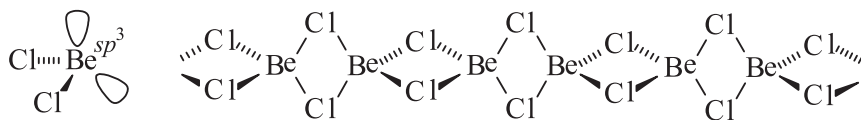




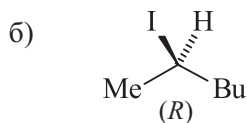
з) В газовой фазе молекула BeCl_2 линейна.



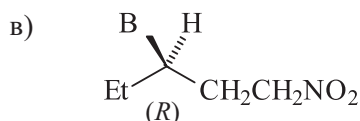
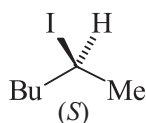
При нормальных условиях атом бериллия в галогенидах находится в sp^3 -гибридном состоянии и характеризуется координационным числом 4. Одна из модификаций BeCl_2 имеет волокнистое строение.



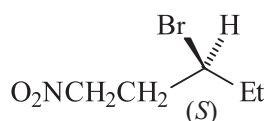
1.12. Хиральны соединения б–д. Энантиомерные пары для этих соединений:

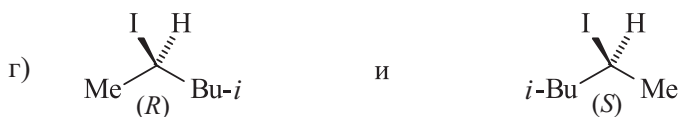


и

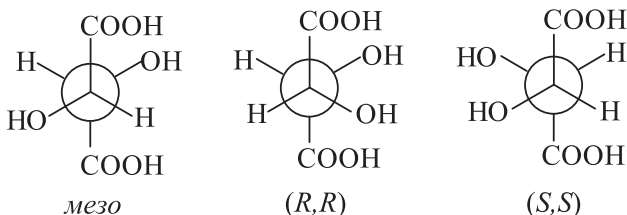


и



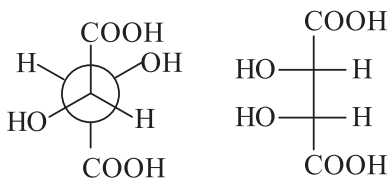


1.13.



1.14.

Мезовинная кислота:

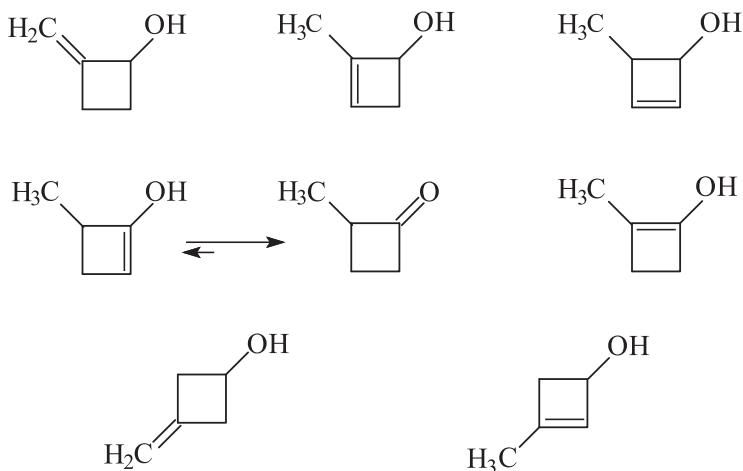


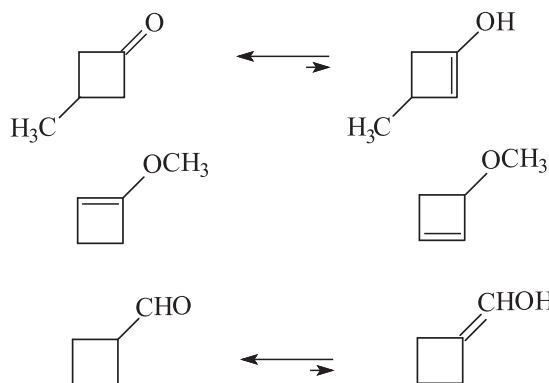
1.15. 1. г и д.

2. б и в.

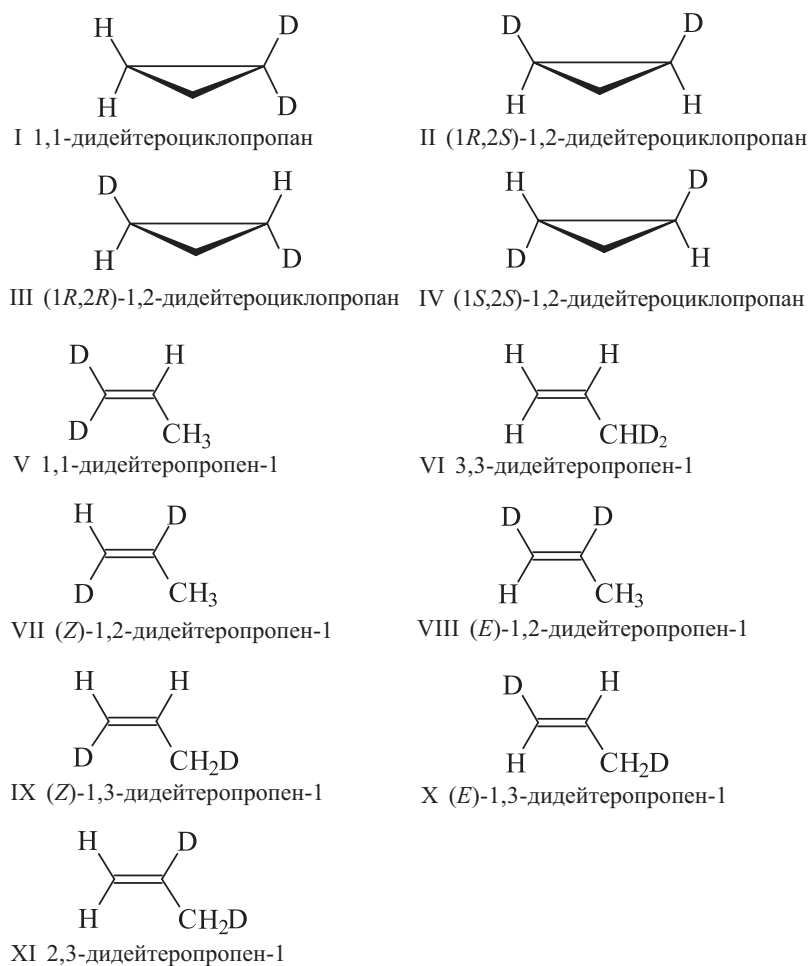
1.16. Электронное строение атома, образование химической связи и молекулярных орбиталей подробно рассмотрены в книгах: Дж. Марч «Органическая химия», Т. 1, М.: Мир, 1987 и Г. Беккер «Введение в электронную теорию органических реакций», М.: Мир, 1977.

1.17.



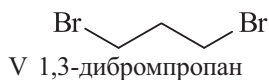
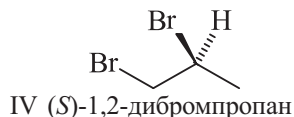
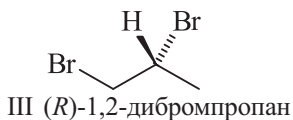
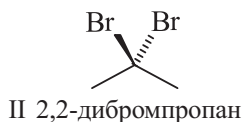
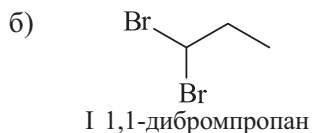


1.18. а)

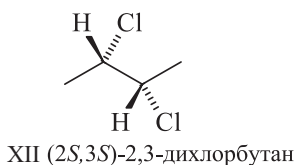
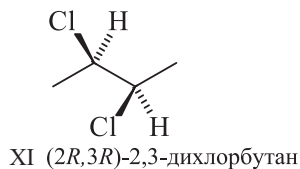
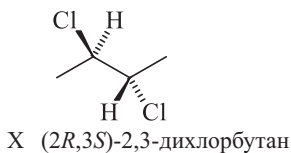
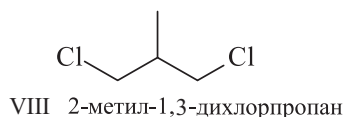
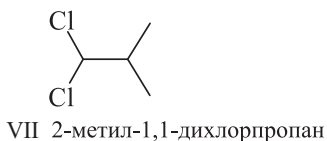
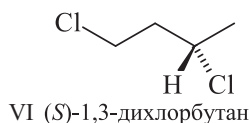
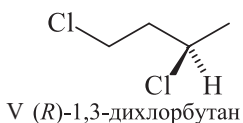
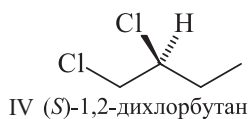
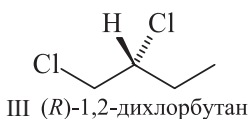
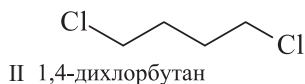
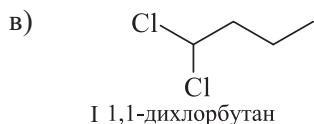


Соединения VII и VIII, а также IX и X являются парами геометрических (*цис-транс*) изомеров. Изомеры III и IV образуют пару

энантиомеров, каждый из которых является диастереомером II. Остальные изомеры являются структурными.



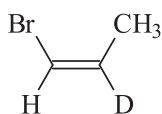
Соединения III и IV – энантиомеры, остальные – структурные изомеры.



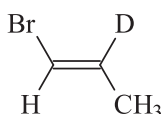
Энантиомерные пары – III и IV, V и VI, XI и XII. Соединения X и XI или XII – пары диастереомеров. Остальные – структурные изомеры.

- 1.19. а) Энантиомеры.
 б) Идентичны.
 в) Идентичны (в обоих случаях атом хлора занимает экваториальное положение).
 г) Конформеры.
 д) Конформеры.
 е) Диастереомеры.
 ж) Структурные изомеры.

- 1.20. а) Два геометрических изомера (пример так называемой π -диастереомерии):

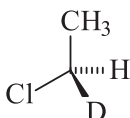


(Z)-1-бром-2-дейтеропропен-1

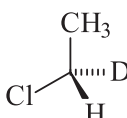


(E)-1-бром-2-дейтеропропен-1

- б) Два оптических изомера (пример энантиомерии, обусловленной наличием центра хиральности):

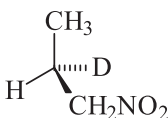


(R)-1-дейтеро-1-хлорэтан

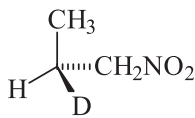


(S)-1-дейтеро-1-хлорэтан

- в) Два оптических изомера (пример энантиомерии, обусловленной наличием центра хиральности):



(R)-1-нитро-2-дейтеропропан



(S)-1-нитро-2-дейтеропропан

- г) 1,2-Диметилциклопропан существует в виде трех конфигурационных изомеров (пример σ -диастереомерии) – пары энантиомеров (*транс*-изомеров) и *мезо*-формы (*цис*-изомера):



(1R,2R)-1,2-диметилциклопропан



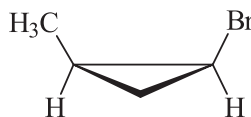
(1S,2S)-1,2-диметилциклопропан

(1*R*,2*S*)-1,2-диметилциклопропан

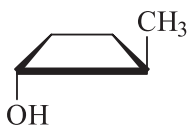
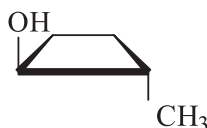
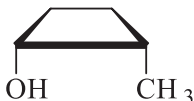
- д) Для 1-бром-2-метилциклопропана возможно существование двух диастереомерных пар энантиомеров (пример σ -диастереомерии). Энантиомеры *транс*-формы:

(1*R*,2*R*)-1-бром-2-метилциклопропан(1*S*,2*S*)-1-бром-2-метилциклопропан

Для *цис*-формы (диастереомерной *транс*-форме) также возможны два энантиомера:

(1*R*,2*S*)-1-бром-2-метилциклопропан(1*S*,2*R*)-1-бром-2-метилциклопропан

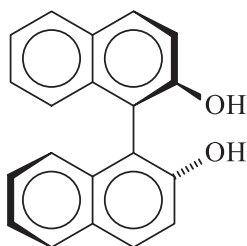
- е) Для 2-метилциклобутанола-1 возможно существование двух диастереомерных пар энантиомеров (пример σ -диастереомерии):

(1*R*,2*R*)-2-метилциклобутанол-1(1*S*,2*S*)-2-метилциклобутанол-1(1*R*,2*S*)-2-метилциклобутанол-1(1*S*,2*R*)-2-метилциклобутанол-1

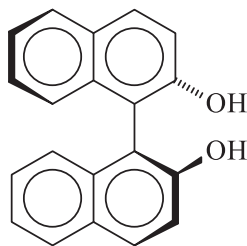
- ж) 3-Диметиламиноциклобутанол-1 существует в виде двух ахиральных диастереомеров – *цис*- и *транс*-изомеров (пример σ -диастереомерии):

*цис*-3-диметиламиноциклобутанол-1*транс*-3-диметиламиноциклобутанол-1

- з) 1,1'-Бинафтол-2 существует в виде двух атропоизомеров (пример аксиальной хиральности):



(R)-1,1'-бинафтол-2



(S)-1,1'-бинафтол-2

- и) 1,1-Дибром-2-тридейтерометил-2-метилциклопропан существует в виде двух энантиомеров (пример энантиомерии, обусловленной наличием центра хиральности – атома С-2):



(2R)-1,1-дибром-2-тридейтерометил-2-метилциклопропан



(2S)-1,1-дибром-2-тридейтерометил-2-метилциклопропан

- к) 1,3-Диметилциклопропен-1 существует в виде двух энантиомеров (пример энантиомерии, обусловленной наличием центра хиральности – атома С-3):

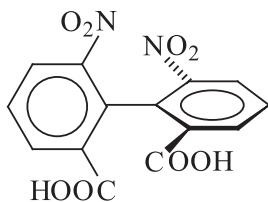


(R)-1,3-диметилциклопропен-1

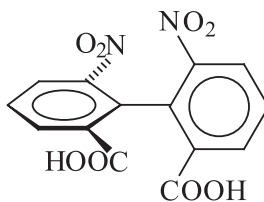


(S)-1,3-диметилциклопропен-1

- л) 6,6'-Динитробифенил-2,2'-дикарбоновая кислота существует в виде двух атропоизомеров (пример аксиальной хиральности):

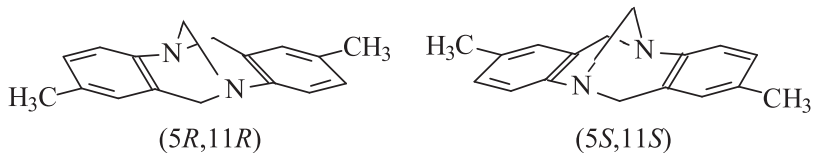


(R)

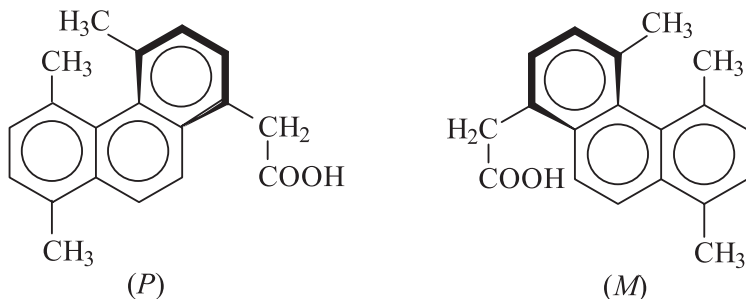


(S)

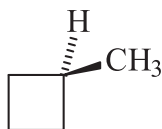
- м) В так называемом основании Трегера центрами хиральности являются атомы азота N-5 и N-11, находящиеся в голове моста жесткой бициклической структуры, что препятствует пирамидальной инверсии. Как следствие, основание Трегера существует в виде двух энантиомеров:



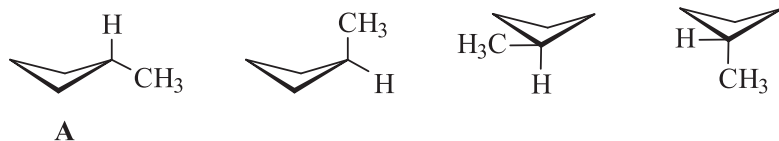
- н) В 4,5-дизамещенных фенантренах расположение ароматических колец в одной плоскости невозможно, вследствие чего молекулы приобретают спиральную структуру. Как следствие, (4,5,8-триметил-1-фенантренил)уксусная кислота существует в виде двух энантиомеров:



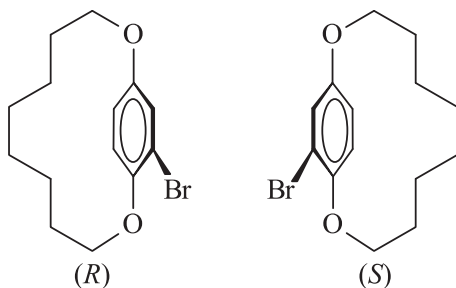
- о) Метилциклобутан, в молекуле которого нет элементов хиральности, существует в виде единственного конфигурационного изомера:



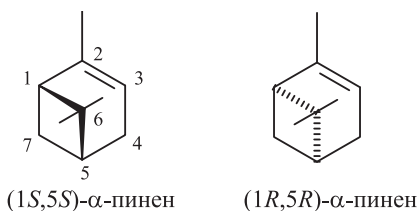
Среди возможных конформационных изомеров метилциклобутана изомер А с псевдоэкваториальным расположением метильного заместителя более устойчив и преобладает в термодинамическом равновесии.



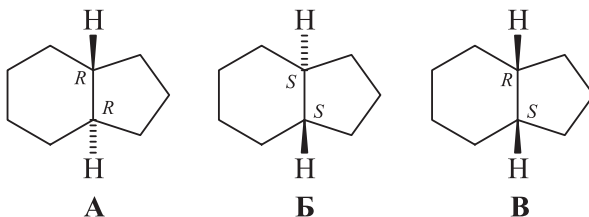
- п) 13-Бром-2,11-диоксабицикло[10.2.2]гексадека-1(14),12,15-триен существует в виде двух атропоизомеров (пример планарной хиральности):



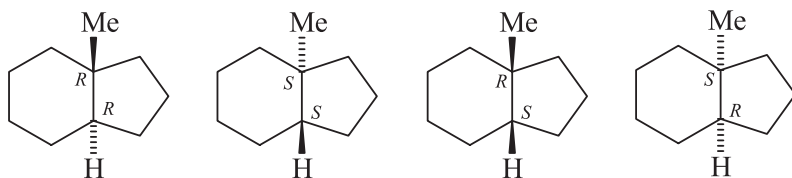
- 1.21. В бициклической молекуле α -пинена имеется два асимметрических атома углерода C-1 и C-5. Замыкание жесткого четырехчленного цикла возможно лишь при совпадении абсолютных конфигураций этих центров хиральности. Как следствие, α -пинен существует в виде двух энантиомеров:



Для бицикло[4.3.0]нонана (гидриндана), содержащего более гибкий пятичленный цикл, известны два энантиомера **A** и **B**, в каждом из которых конфигурация асимметрических атомов углерода совпадает, и *мезо*-форма **B** с разной конфигурацией хиральных центров:

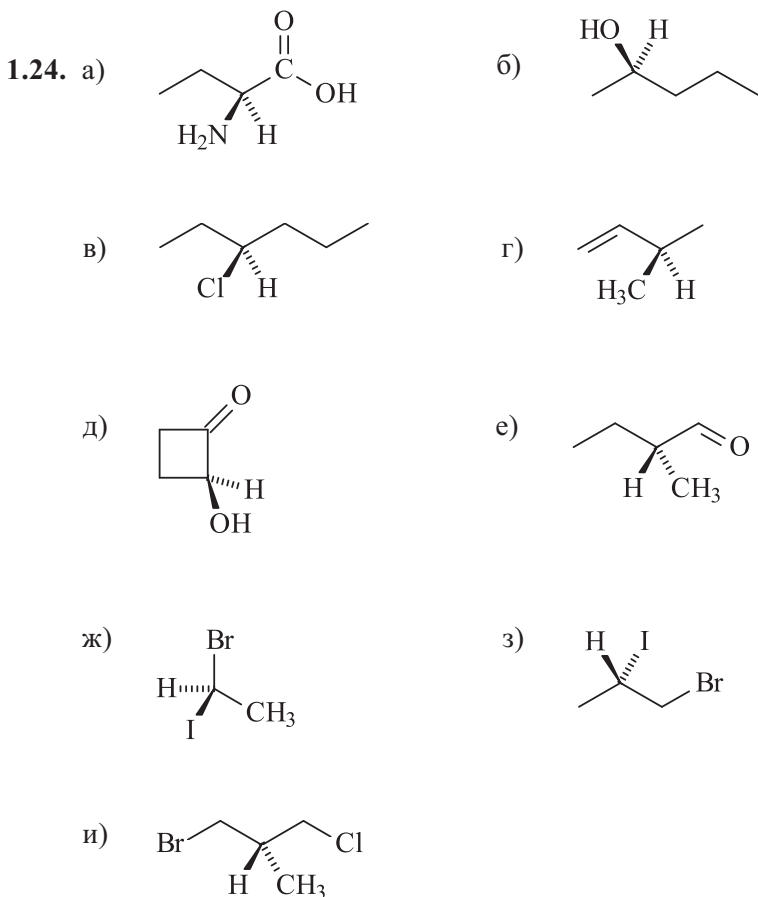


В данном случае число изомеров N меньше ожидаемого ($2^2 = 4$) из-за симметрии молекулы (аналогично изомерам винной кислоты). Достаточно, однако, нарушить симметрию, не меняя числа асимметрических центров, например, введя метильный заместитель к одному узловому атому углерода, как число стереоизомеров станет равно четырем:



1.22. Молекула микомицина содержит 1,3-дизамещенный алленовый фрагмент, и наблюдаемая оптическая активность является следствием аксиальной хиральности.

- | | | | |
|----------|--------------|----|---------------------------|
| 1.23. а) | (<i>R</i>) | б) | (<i>S</i>) |
| в) | (<i>S</i>) | г) | (<i>S</i>) |
| д) | (<i>R</i>) | е) | (2 <i>R</i> ,6 <i>R</i>) |
| ж) | (<i>R</i>) | з) | (<i>R</i>) |
| и) | (<i>S</i>) | к) | (2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>) |



- 1.25. а) Молекула хиральна, если она не совмещается со своим зеркальным отражением.
- б) Молекула, совмещающаяся со своим зеркальным отражением, является ахиральной.
- в) Два хиральных стереоизомера, которые относятся друг к другу как предмет и его зеркальное отображение, называются энантиомерами.
- г) Рацемическая форма – смесь, состоящая из равных количеств обоих энантиомеров.
- д) Атом углерода, связанный с четырьмя различными неэнантиомерными заместителями, называется асимметрическим.
- е) *мезо*-Формой называется ахиральное соединение, молекула которого построена из равного числа хиральных элементов одинакового строения с противоположной абсолютной конфигурацией. *мезо*-Формы ациклических соединений принадлежат к точечной группе симметрии C_s (имеют плоскость симметрии).
- ж) Плоскость, проходящая через молекулу и делящая ее на две зеркально одинаковые части, называется плоскостью симметрии.
- з) Оптически активными называются соединения, обладающие свойством вращать плоскость колебаний плоскополяризованного света. Оптическая активность является неотъемлемым свойством энантиомерных хиральных молекул.
- и) Удельное вращение $[\alpha]_{\lambda}^t$ вычисляется по формуле:

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{lc},$$

где α (град.) – угол вращения плоскополяризованного света с длиной волны λ , проходящего через раствор данного вещества концентрации c (г/мл), помещенного в поляриметрическую трубку длиной l (дм), измеренный при температуре t . При величине удельного вращения обязательно указывают использованный растворитель и концентрацию, для которой проводилось измерение. Чаще удельное вращение измеряют при 20 °С для монохроматического света с длиной волны 589,3 нм (*D*-линия натрия); в этом случае вместо численного значения длины волны ставится буква *D*.

При измерении оптического вращения образца жидкости вместо концентрации c используется плотность d :

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{ld}.$$

- к) Если ахиральная молекула может быть превращена в хиральную путем замены одного заместителя при каком-либо атоме на другой или путем присоединения дополнительного

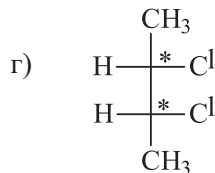
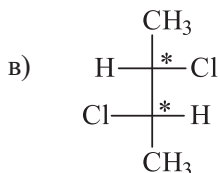
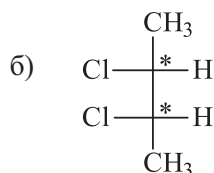
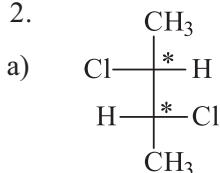
заместителя, то такой атом называется прохиральным центром. Например, в пропионовом альдегиде атомы С-2 и С-1 – прохиральные центры.

- л) Два стереоизомера, не являющиеся энантиомерами, называются диастереомерами.
- м) и н) Диастереомеры, у которых одинаковые (или родственные) заместители находятся на одной или противоположных сторонах стандартной проекционной формулы Фишера, называются *эритро*- или *трео*-формами соответственно.
- о) Рацемический диастереомер, являющийся равномолекулярной смесью энантиомеров, называется *DL*-формой.
- п) Диастереотопными называют энантиотопные группы (или атомы), которые находятся в соединении, имеющем элемент хиральности (в простейшем случае – асимметрический атом).
- р) Если в молекуле каждому атому соответствует эквивалентный атом, причем эти атомы находятся на прямой, проходящей через точку в центре молекулы и равно удалены от нее, то эта точка называется центром симметрии (или центром инверсии).

1.26. 1.

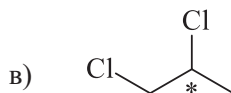
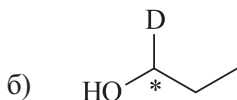
- а) (1*R*,2*R*)-1,2-дихлорбутан б) (1*R*,2*S*)-1,2-дихлорбутан
в) (1*S*,2*S*)-1,2-дихлорбутан г) (1*R*,2*S*)-1,2-дихлорбутан

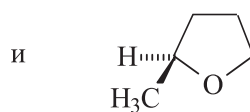
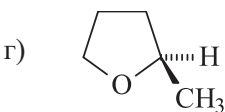
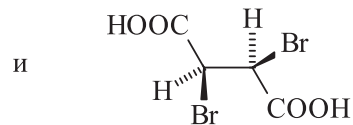
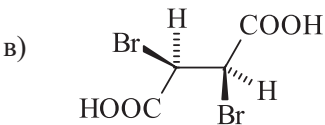
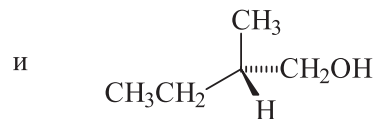
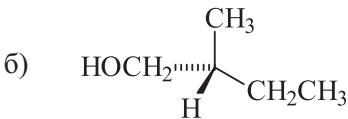
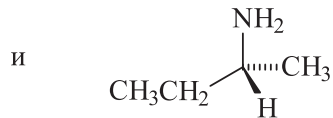
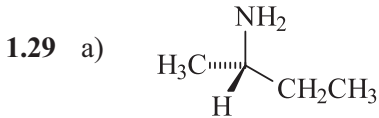
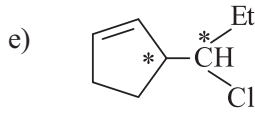
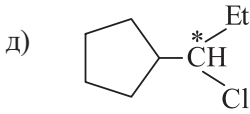
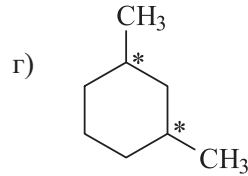
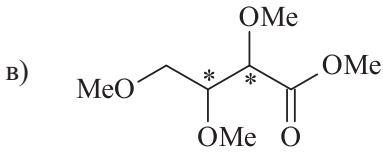
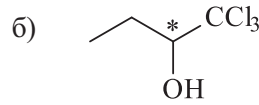
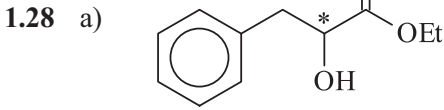
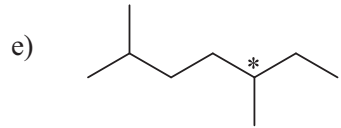
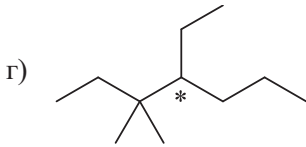
2.

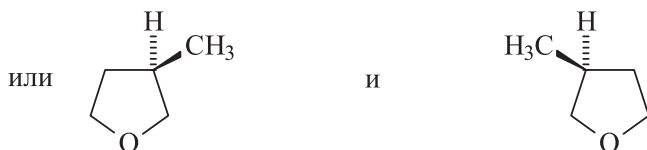


3. Хиральные изомеры а и в являются энантиомерами; ахиральные изомеры б и г идентичны, представляют собой *мезо*-форму и диастереомерны изомерам а и в.

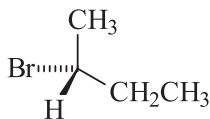
1.27. Следующие соединения могут существовать в оптически активной форме (звездочками отмечены хиральные центры):



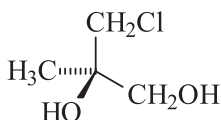




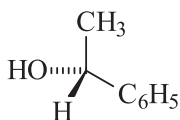
1.30. а) $\text{Br}- > \text{CH}_3\text{CH}_2- > \text{CH}_3- > \text{H}-$



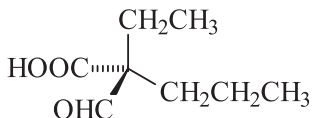
б) $\text{HO}- > \text{ClCH}_2- > \text{HOCH}_2- > \text{CH}_3-$



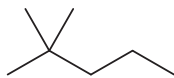
в) $\text{HO}- > \text{C}_6\text{H}_5- > \text{CH}_3- > \text{H}-$



г) $\text{HOOC}- > \text{OHC}- > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2- > \text{CH}_3\text{CH}_2-$



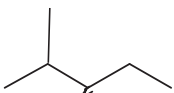
1.31. а)



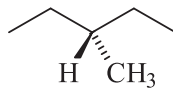
2,2-диметилпентан



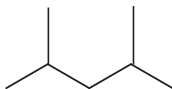
3,3-диметилпентан



(3R)-2,3-диметилпентан

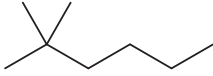


(3S)-2,3-диметилпентан



2,4-диметилпентан

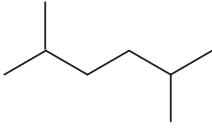
б)



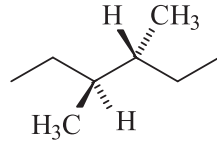
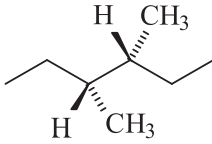
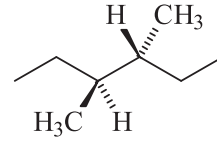
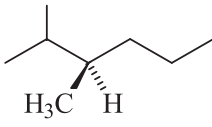
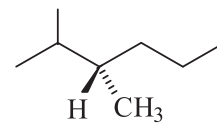
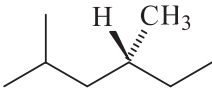
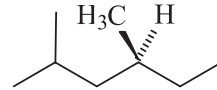
2,2-диметилгексан



3,3-диметилгексан

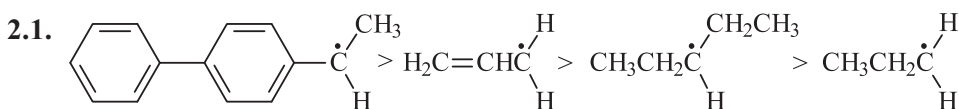


2,5-диметилгексан

(3*R*,4*S*)-3,4-диметилгексан(3*R*,4*R*)-3,4-диметилгексан(3*S*,4*S*)-3,4-диметилгексан(3*R*)-2,3-диметилгексан(3*S*)-2,3-диметилгексан(4*R*)-2,4-диметилгексан(4*S*)-2,4-диметилгексан

Глава 2

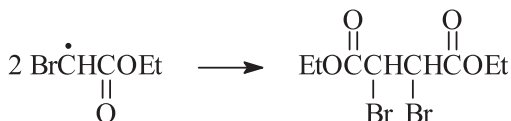
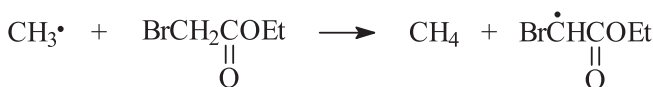
Алифатические углеводороды. Алканы



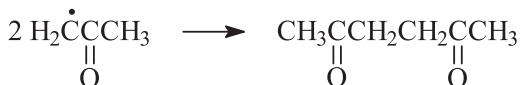
2.2. Иницирование реакции:



Далее для этил-2-бромацетата:



Для ацетона:



2.3. Хлорирование этилбензола в α -положение можно проводить хлором при кипячении и облучении ртутной лампой. Выход 1-фенил-1-хлорэтана составляет около 60%, при этом наряду с целевым продуктом образуется 15–20% 1-фенил-2-хлорэтана. Несколько более селективно хлорирование протекает при использовании хлористого сульфурила в присутствии инициаторов цепной реакции. Используя 20%-ный избыток этилбензола, 1-фенил-1-хлорэтан можно получить с выходом 85%, хотя и в этом случае получается не очень чистый препарат, содержащий примесь β -изомера.

α -Бромирование алкилароматических соединений протекает более избирательно. В качестве бромирующих агентов можно использовать бром (при облучении) или N-бромсукцинимид (в присутствии инициаторов цепной реакции) в кипящем четыреххлористом углеводе.

2.4. Стабильность свободных радикалов уменьшается в ряду:



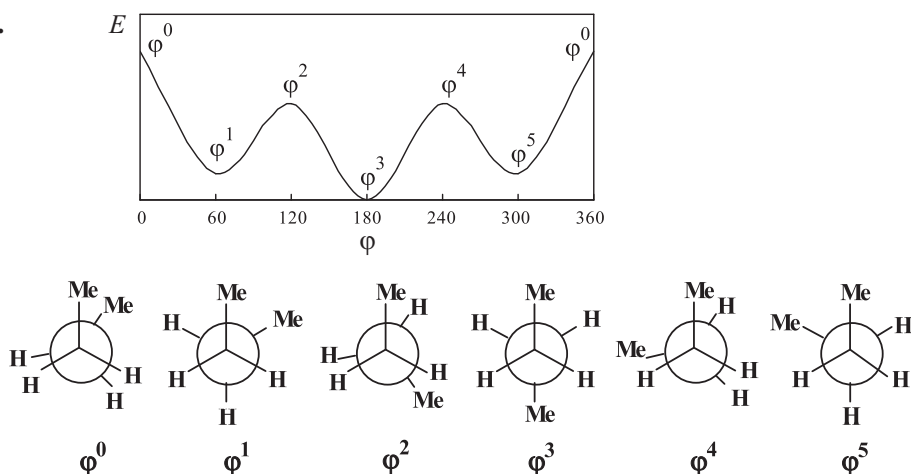
Как следствие, легкость диссоциации на свободные радикалы уменьшается в ряду:



2.5. А: 2 или 6; Б: 4; В: 3 или 5; Г: 1 и 7.

2.6. а, б, г, д

2.7.



2.8. Монохлорирование 2,2,4-триметилпентана приводит к образованию смеси 2,2,4-триметил-1-хлор-, 2,2,4-триметил-3-хлор-, 2,2,4-триметил-4-хлор- и 2,4,4-триметил-1-хлорпентанов. Процентное содержание продуктов можно оценить, выполнив несложные расчеты.

Содержание 2,2,4-триметил-1-хлорпентана:

$$\frac{9 \cdot 1}{15 \cdot 1 + 2 \cdot 4,3 + 1 \cdot 7} \cdot 100\% = 29\%$$

Содержание 2,2,4-триметил-3-хлорпентана:

$$\frac{2 \cdot 4,3}{15 \cdot 1 + 2 \cdot 4,3 + 1 \cdot 7} \cdot 100\% = 28\%$$

Содержание 2,2,4-триметил-4-хлорпентана:

$$\frac{1 \cdot 7}{15 \cdot 1 + 2 \cdot 4,3 + 1 \cdot 7} \cdot 100\% = 23\%$$

Содержание 2,4,4-триметил-1-хлорпентана:

$$\frac{6 \cdot 1}{15 \cdot 1 + 2 \cdot 4,3 + 1 \cdot 7} \cdot 100\% = 20\%$$

При проведении хлорирования при более высокой температуре степень предпочтительности отрыва атома водорода от третичного углерода в сравнении с вторичным и первичным снижается. Так, при 200 °С соотношение между скоростями замещения атомов водорода при первичном, вторичном и третичном атомах углерода составляет 1:3,9:5,1. Как следствие, соотношение образующихся продуктов смещается к статистическому распределению.

Содержание 2,2,4-триметил-1-хлорпентана:

$$\frac{9 \cdot 1}{15 \cdot 1 + 2 \cdot 3,9 + 1 \cdot 5,1} \cdot 100\% = 32\%$$

Содержание 2,2,4-триметил-3-хлорпентана:

$$\frac{2 \cdot 3,9}{15 \cdot 1 + 2 \cdot 3,9 + 1 \cdot 5,1} \cdot 100\% = 28\%$$

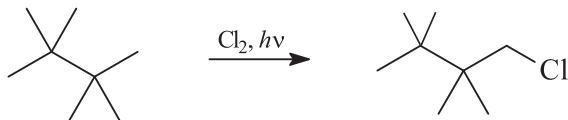
Содержание 2,2,4-триметил-4-хлорпентана:

$$\frac{1 \cdot 5,1}{15 \cdot 1 + 2 \cdot 3,9 + 1 \cdot 5,1} \cdot 100\% = 18\%$$

Содержание 2,4,4-триметил-1-хлорпентана:

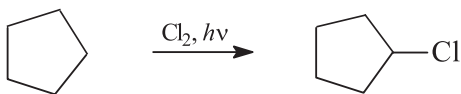
$$\frac{6 \cdot 1}{15 \cdot 1 + 2 \cdot 3,9 + 1 \cdot 5,1} \cdot 100\% = 22\%$$

2.9.



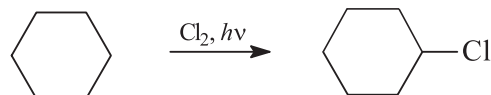
2,2,3,3-тетраметилбутан

2,2,3,3-тетраметил-1-хлорбутан



циклопентан

хлорциклопентан

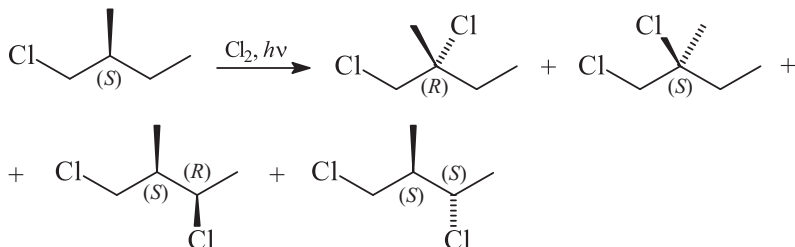


циклогексан

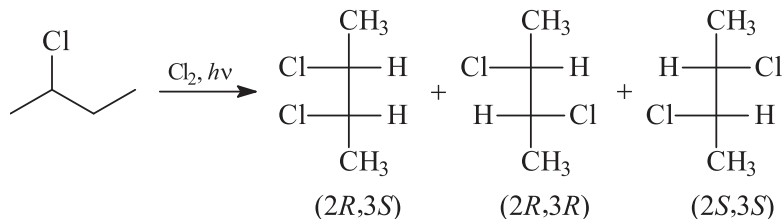
хлорциклогексан

2.10. Метан, этан, 2,2-диметилпропан, 2,2,3,3-тетраметилбутан, циклопентан, циклогексан.

2.11. Алкильные радикалы не сохраняют тетраэдрическую конфигурацию. Как следствие, монохлорирование оптически активного (*S*)-2-метил-1-хлорбутана в положении 2 приводит к рацемическому 2-метил-1,2-дихлорбутану. При хлорировании в положение 3 конфигурация углеродного атома С-2 сохраняется, что приводит к образованию диастереомерной смеси (*2S,3R*)- и (*2S,3S*)-2-метил-1,3-дихлорбутанов:

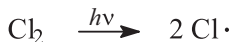


2.12.



2.13. Наблюдаемое различие в скоростях хлорирования метана и тетрадейтерометана является проявлением первичного кинетического изотопного эффекта и означает, что скоростьюлимитирующей стадией цепного процесса является разрыв связи углерод–водород. Монохлорирование метана происходит по цепному механизму.

Инициирование цепи:



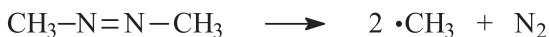
Рост цепи:



Величины ΔH рассчитаны по справочным данным: энергия связи Н–Сl 103 ккал/моль, Н–СН₃ 104 ккал/моль, Сl–СН₃ 84 ккал/моль, Сl–Сl 58 ккал/моль. Экзотермической стадии б (атака молекулы хлора метильным радикалом) соответствует небольшая энергия активации $E_{\text{акт}} \approx 1$ ккал/моль. Стадия а (отщепление водорода от метана атомом хлора) эндотермическая, характеризуется $E_{\text{акт}} = 4$ ккал/моль

и является скоростьлимитирующей. Как следствие, наблюдается первичный изотопный эффект.

- 2.14.** Фотолитическое или термическое разложение азосоединений $\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$ и $\text{CH}_3\text{N}=\text{NCD}_3$ приводит к образованию молекулярного азота, а также метильного и тридейтерометильного радикалов:



В отсутствие кинетического изотопного эффекта рекомбинация образующихся алкильных радикалов приведет к образованию этана, 1,1,1-тридейтероэтана и гексадейтероэтана в соотношении 9:6:1 (статистическое распределение):



- 2.15.** Главная причина преимущественного разрыва более прочной связи С–Н – стерическая. Углеродный скелет экранирован атомами водорода, которые оказываются более доступными для атаки атомом хлора, чем атомы углерода. Другая причина заключается в том, что отрыв атома водорода энергетически более выгоден. Тепловые эффекты реакций *a–в* определяются суммой соответствующих энергий разрыва и образования связей и могут быть рассчитаны следующим образом:

а) $\Delta H = -103 + 98 = -5$ ккал/моль (экзотермическая реакция);

б) $\Delta H = -82 + 98 = +16$ ккал/моль (эндотермическая реакция);

в) $\Delta H = -84 + 88 = +4$ ккал/моль (эндотермическая реакция).

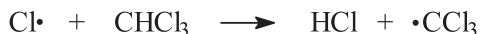
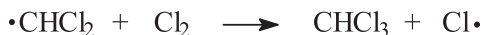
Таким образом, реакция *a* предпочтительнее, поскольку она экзотермична на 5 ккал/моль, в то время как реакции *б* и *в* эндотермичны на 16 и 4 ккал/моль соответственно.

- 2.16.** Инициирование цепи:



Развитие цепи:





Обрыв цепи:



2.17. Иницирование цепи:



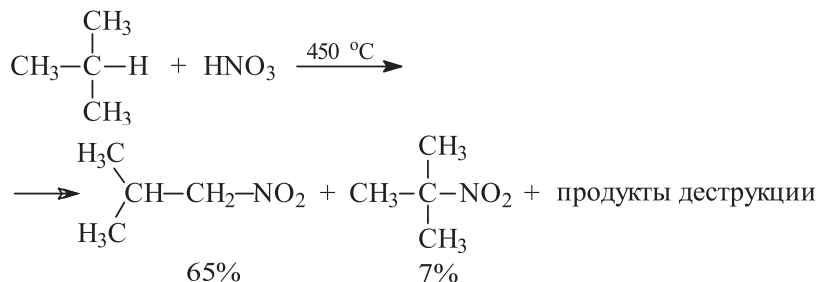
Развитие цепи:



Обрыв цепи:



2.18.

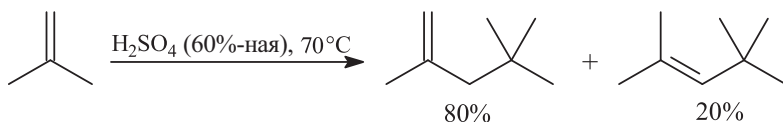


При 450 °С соотношение продуктов нитрования изобутана по первичному и третичному атомам углерода равно:

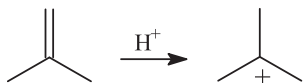
$$\frac{\text{первичный}}{\text{третичный}} = \frac{65}{7} \approx \frac{9}{1},$$

т. е. совпадает со статистическим распределением (9 первичных атомов углерода и 1 третичный). Следовательно, при 450 °С нитрование идет неселективно.

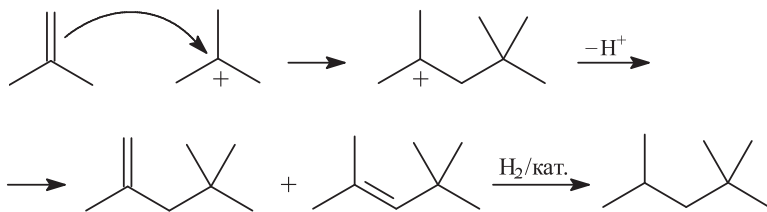
2.19. В присутствии 60%-ной серной кислоты при 70 °С изобутилен димеризуется с образованием изомерных 2,4,4-триметилпентена-1 и 2,4,4-триметилпентена-2:



Реакция инициируется протонированием изобутилена:



При электрофильном присоединении образующегося *tert*-бутильного катиона к изобутилену с последующим выбросом протона образуется смесь изомерных продуктов, каталитическое гидрирование которых приводит к 2,2,4-триметилпентану:



Альтернативный промышленный метод синтеза изооктана основан на реакции каталитического алкилирования изобутана изобутиеном. Эта реакция также инициируется протонированием алкена и представляет собой цепной процесс. *tert*-Бутил-катион присоединяется к изобутилену, как показано на схеме выше. Образующийся триметилпентил-катион превращается в 2,2,4-триметилпентан при отрыве гидрид-иона от изобутана с регенерацией *tert*-бутил-катиона и т. д.:

