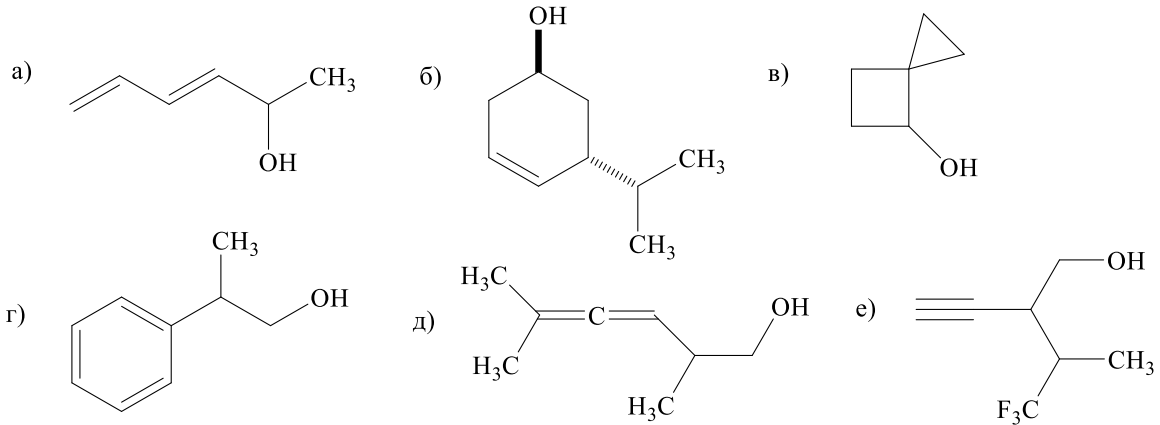


Спирты

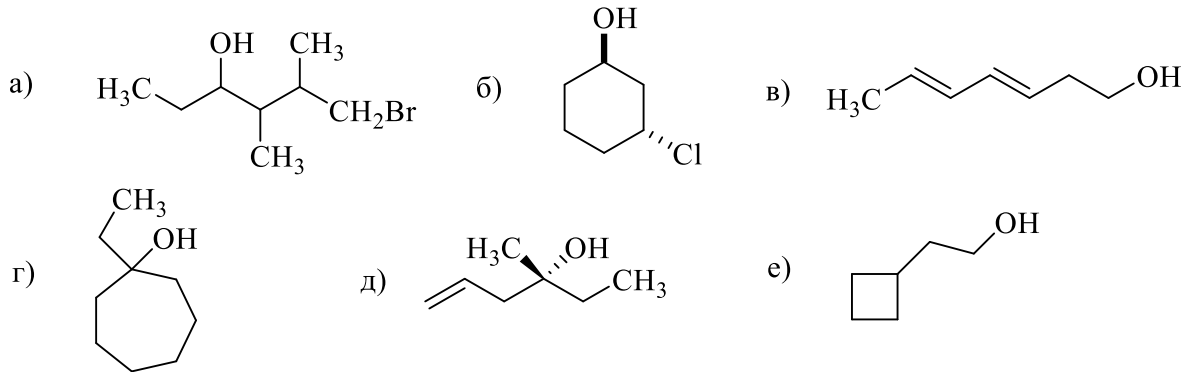
1. Приведите структурные формулы спиртов состава $C_5H_{11}OH$ и назовите их. Отметьте первичные, вторичные, третичные спирты, а также спирты с асимметрическим атомом углерода.

2. Назовите по номенклатуре IUPAC следующие соединения:

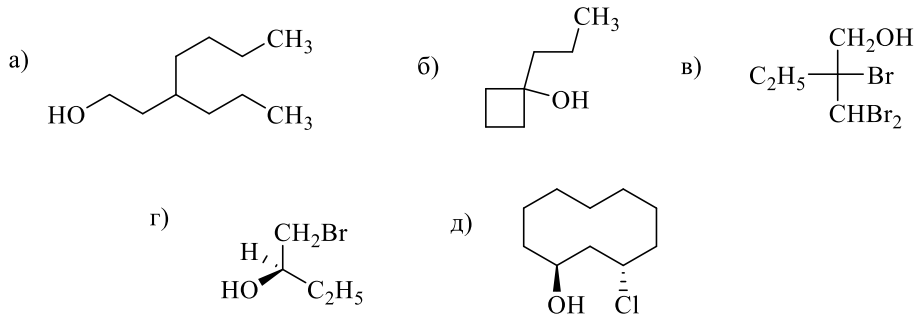


3. Среди терпеноидов, входящих в состав розового масла, есть несколько спиртов: гераниол (*E*-3,7-диметилоктадиен-2,6-ол-1), цитронеллол (2,6-диметил октен-1-ол-8), линалоол (3,7-диметилоктадиен-1,6-ол-3). Приведите их структурные формулы.

4. Назовите по номенклатуре IUPAC следующие спирты:



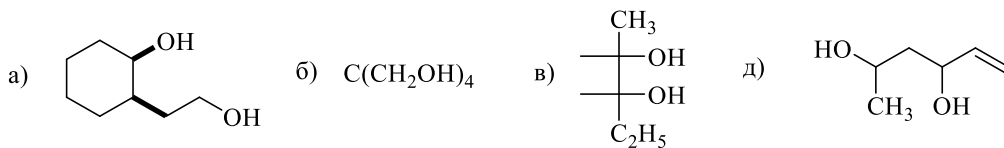
5. Назовите по номенклатуре IUPAC следующие спирты:



6. Приведите структурные формулы следующих соединений:

а) 1-метилциклопентанол; б) (*R*)-2-гексанол; в) 3,3-дихлорциклогептанол; г) 4-бром-3-этилпентан-1-ол.

7. Назовите по номенклатуре IUPAC следующие многоатомные спирты:



8. Расположите соединения в порядке увеличения температуры кипения: а) хлорциклопентан; циклопентанол; циклопентан. б) 2,3-диметил-2-пентанол; 2-метил-2-гексанол; 2-гептанол.

9. Как изменяется реакционная способность указанных спиртов в S_N2 -реакциях:

- а) этанол, изопропанол, бутанол-1, *трет*-бутанол;
 б) циклобутанол, циклогексанол, циклопропанол.

10. Объясните, почему третичные спирты устойчивы к окислителям в нейтральной и щелочной средах, но легко реагируют с ними в кислой среде. Напишите реакцию 3-метил-3-пентанола с $KMnO_4$ в воде в присутствии H_2SO_4 .

11. Напишите уравнение реакции между *втор*-бутиловым спиртом и следующими веществами: а) Na; б) PBr_3 ; в) CH_3MgI ; г) $SOCl_2$; д) HBr .

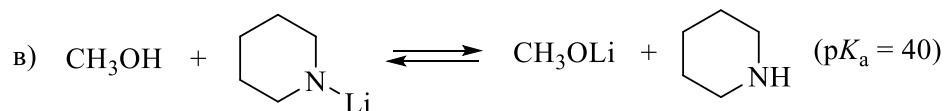
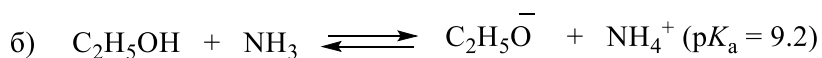
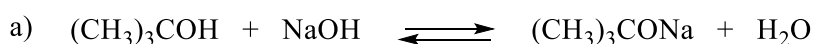
12. Запишите уравнения реакций взаимодействия изомерных спиртов C_4H_9OH с HBr при нагревании. На примере первичного и третичного спиртов представьте механизм и энергетические диаграммы реакций.

13. Взаимодействие каких оптически активных спиртов с бромистоводородной кислотой при нагревании приведет к образованию оптически неактивных галогеналканов: а) 2-метилбутан-1-ол; б) бутан-2-ол; в) 3-метилпентан-1-ол; г) пентан-2-ол?

14. Запишите реакции: а) пентан-1-ола и б) пентан-2-ола с HBr при нагревании. Приведите механизмы реакций. Изобразите энергетические диаграммы реакций (а) и (б).

15. При нагревании C_2H_5ONa с 1-бромбутаном в этаноле конкурируют реакции замещения и элиминирования. Приведите их механизмы. В каком случае этилат натрия проявляет нуклеофильные свойства, а в каком - основные?

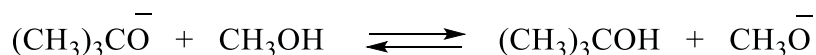
16. В каком направлении будут смещены следующие равновесия:



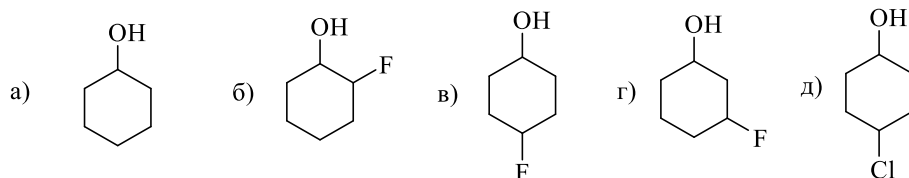
17. Какие из следующих оснований способны депротонировать метанол ($pK_a=15.5$)? В скобках приведены значения pK_a для сопряженных кислот.

- а) KCN (9.2); б) CH_3COOK (4.7); в) LDA (40); г) KH (38); д) CH_3SNa (10); е) $BuLi$ (50).

18. В каком направлении будет смещено равновесие (в случае эквимольных количеств исходных реагентов)?



19. Расположите спирты в порядке увеличения кислотности:

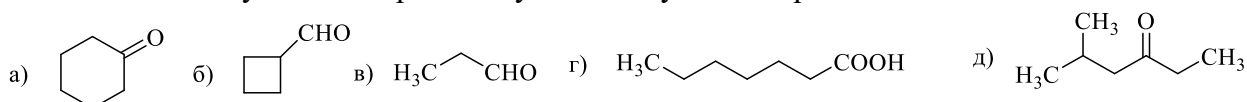


20. Расположите спирты в порядке увеличения pK_a в воде: а) CF_3CH_2OH ; б) $ClCH_2CH_2OH$; в) CH_3OH ; г) $CF_3CH_2CH_2CH_2OH$; д) $(CH_3)_3COH$; е) $(CH_3)_2CHOH$; ж) C_2H_5OH .

21. Расположите соединения в порядке увеличения кислотности: а) $(CBr_3)_2CHOH$, $(CH_3)_2CHOH$, $(CF_3)_2CHOH$; б) $CH_3CBr_2CH_2OH$, CBr_3CH_2OH , $(CH_3)_2CBrCH_2OH$; в) этанол, глицерин, этиленгликоль; г) пропин, CH_3COOH , H_2O , C_2H_5SH , $(CH_3)_3COH$.

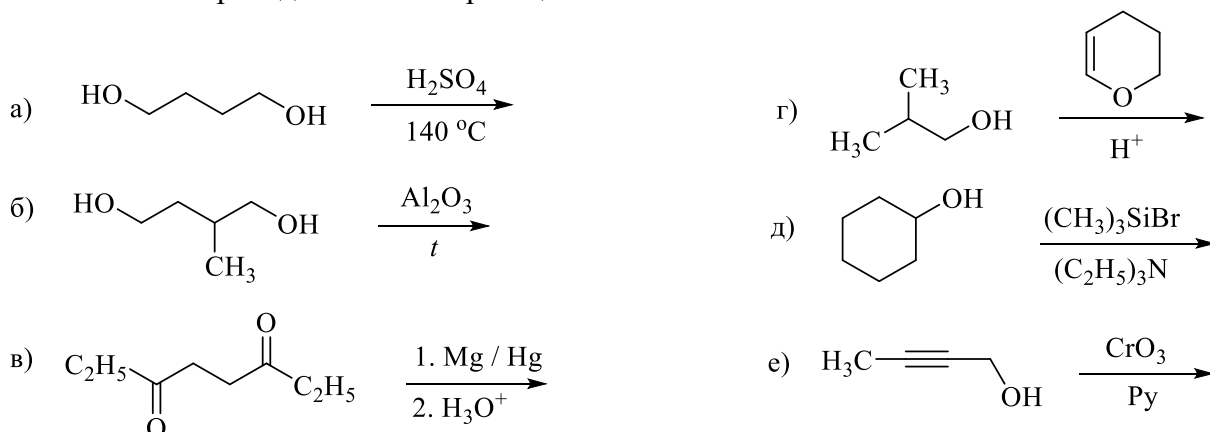
22. Напишите уравнения реакций 1-бутанола с указанными реагентами: а) $(CH_3)_3COH$; б) конц. H_2SO_4 , $120\text{ }^\circ C$; в) PBr_3 ; г) $(CH_3)_3COH$, конц. H_2SO_4 (кат-р); д) Na ; е) C_2H_5MgCl ; ж) конц. H_2SO_4 , $180\text{ }^\circ C$; з) CH_3SO_2Cl , Py ; и) $KMnO_4$, H^+ ; к) $CrO_3 \cdot 2Py$; л) HSO_3F ; м) $BuLi$; н) KNH_2 .

23. Из соответствующих спиртов получите следующие карбонильные соединения:



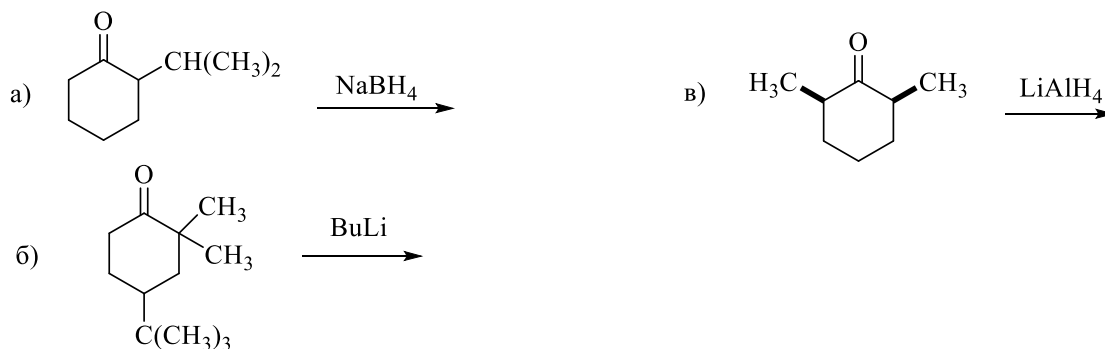
Исходные спирты назовите по номенклатуре IUPAC.

24. Закончите приведенные ниже реакции:



25. Получите 1-фенилэтанол из: а) ацетофенона; б) бензола; в) фенилацетальдегида; г) хлорбензола; д) стирола.

26. Какой стереоизомер преимущественно образуется в следующих реакциях:

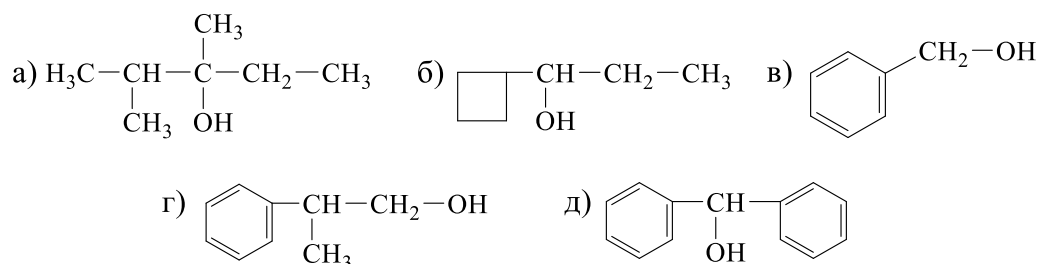


27. Напишите реакции аллилового спирта с: а) Br_2 (CCl_4); б) H_2 , Pd ; в) $KMnO_4$ (H_2O , $0\text{ }^\circ C$); г) $KMnO_4$ (H_2SO_4 , t); д) Cu ($200\text{ }^\circ C$); е) $2\text{ } HBr$.

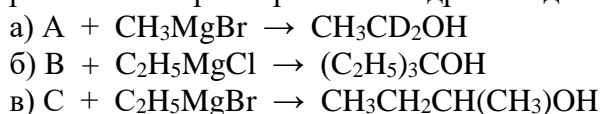
28. Из неорганических реагентов получите: а) 3,4-диметил-3-гексанол; б) 3-этил-3-пентанол.

29. Из 2-метил-2-бутанола получите: а) 3-метил-2-бутанол; б) 2,2-диметилпропаналь; в) 2-метил-2,3-бутандиол.

30. Получите реакцией Гриньяра следующие спирты и назовите их:



31. Установите структуры неизвестных веществ, которые при взаимодействии с указанными реактивами Гриньяра после гидролиза дают следующие спирты:



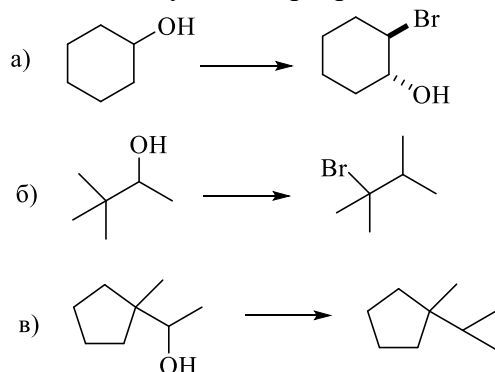
32. Является ли пригодной схема



для получения следующих спиртов: а) бутанола-1 из бутана; б) 2-метил-2-пентанола из 2-метилпентана; в) *n*-хлорбензилового спирта из *n*-хлортолуола; г) (*R*)-1-фенилэтанола из этилбензола.

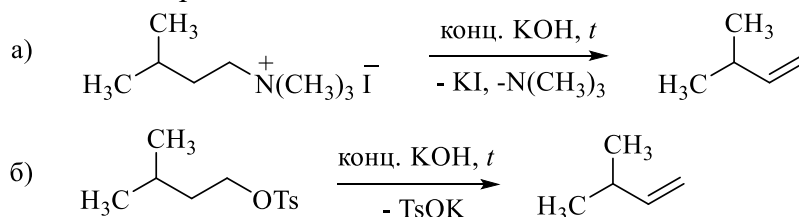
33. Превратите: а) пропен в 2,3-диметил-2-бутанол; б) ацетилен в изопропанол; в) 3-метил-1-бутанол в 2-метил-2-бутанол; г) изобутанол в изопентилловый спирт; д) 1,1-дихлорбутан в *втор*-бутанол.

34. Каким образом можно осуществить следующие превращения:

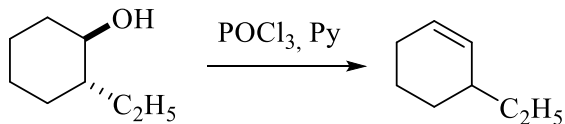


35. Расположите в ряд по легкости дегидратации следующие спирты: а) 3-метил-2-бутанол; б) 3-метил-3-гексанол; в) 3-метил-1-пентанол.

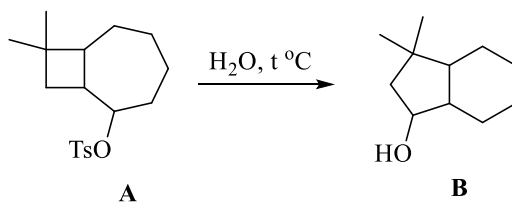
36. Какая реакция протекает быстрее? Укажите ее механизм.



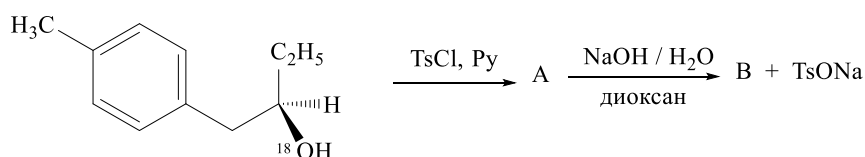
37. Объясните направление протекания реакции:



38. Тозилат **A** довольно легко подвергается сольволизу с образованием спирта **B**. Приведите механизм данной реакции.



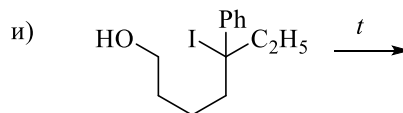
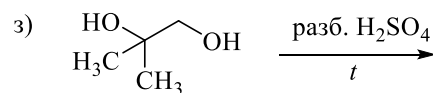
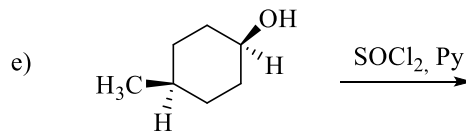
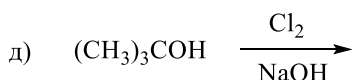
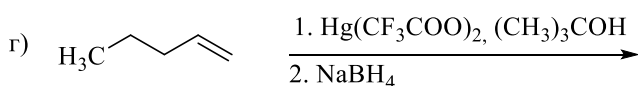
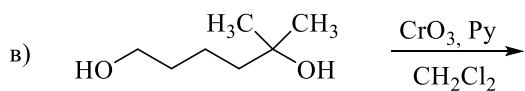
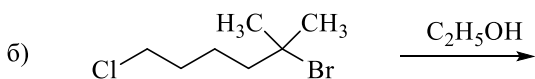
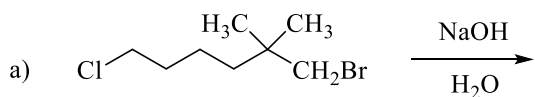
39. Оптически активный спирт, содержащий изотопную метку, введен в следующую последовательность превращений:



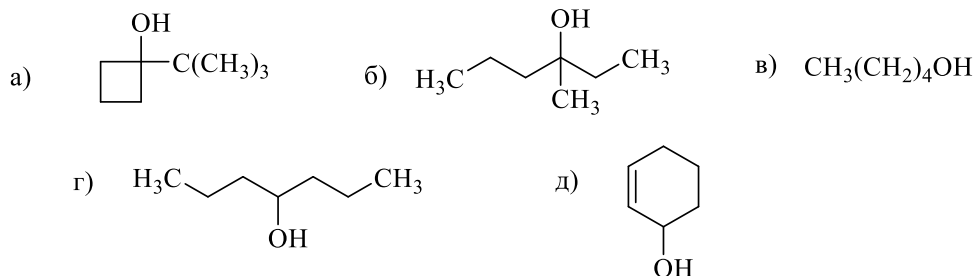
Какова конфигурация соединений **A** и **B**? В каком из конечных продуктов окажется изотопная метка ^{18}O ?

40. Из-за электростатического отталкивания атака нуклеофила на карбонильный атом углерода происходит не перпендикулярно к π -связи, а по углом 107° по отношению к отрицательно поляризованному атому кислорода. Как следствие нуклеофил подходит к карбонильному углероду в относительной близости от его заместителей. По этой причине гидридное восстановление может быть стереоселективным из-за атаки с пространственно менее затрудненной стороны субстрата. Предскажите структуру основного диастереомера, образующегося при восстановлении 3,3,5-триметилциклогексанона боргидридом натрия.

41. Предскажите основные продукты реакций:



42. Предложите исходные соединения, содержащие не более 4-х атомов углерода, для получения следующих спиртов:

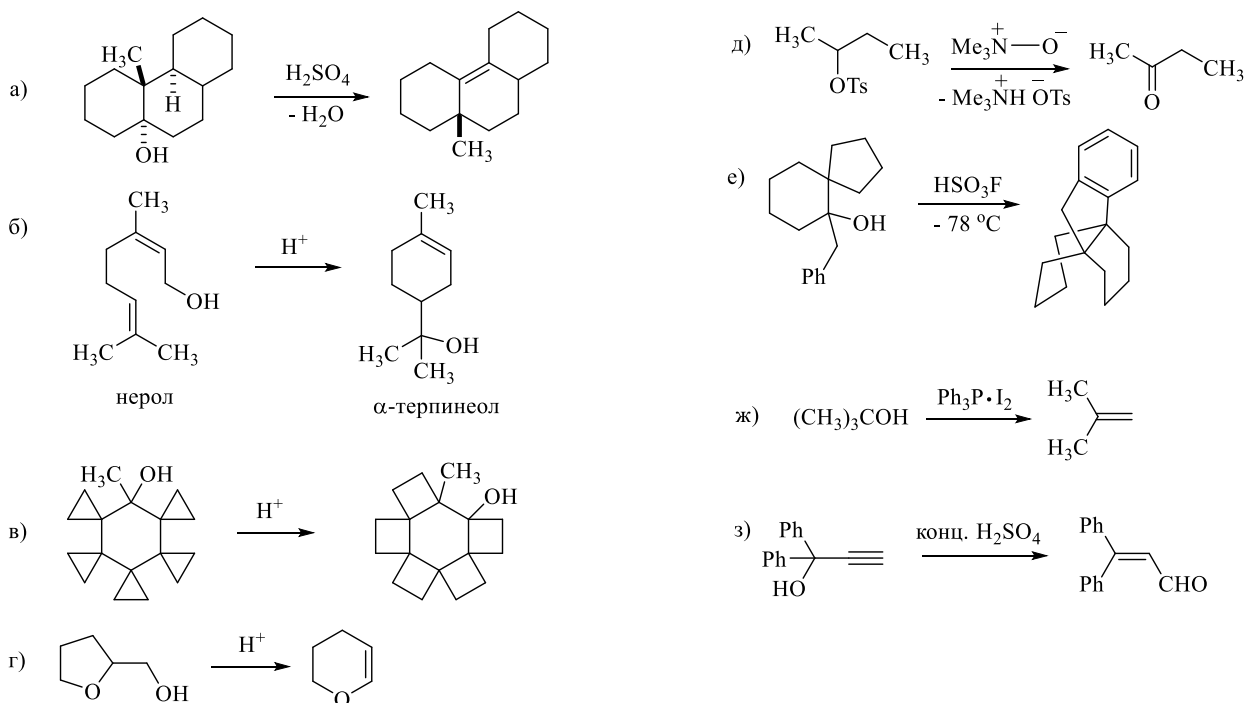


43. Предложите способ превращения *транс*-4-*трет*-бутилциклогексанола в *цис*-4-*трет*-бутилциклогексанол.

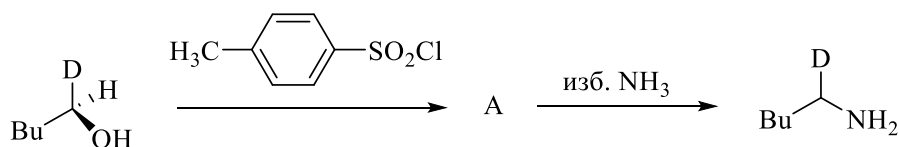
44. Какие исходные соединения необходимо взять, чтобы с использованием гидроборирования/окисления получить следующие спирты: а) 1-бутанол; б) *транс*-2-этилциклопентанол; в) 3-фенил-1-бутанол.

45. Оказывает ли влияние гиперконъюгация на стабилизацию алкилоксониевых ионов (например, $\text{CH}_3\text{O}^+\text{H}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{O}^+\text{H}$)? Какой из указанных ионов стабильнее?

46. Предложите механизмы реакции:

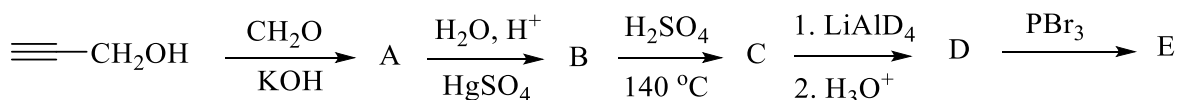


48. Оптически чистый (*R*)-1-дейтеро-1-пентанол был обработан тозилхлоридом, а затем избытком аммиака.

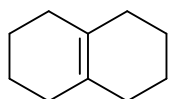


Какова ожидаемая конфигурация полученного 1-дейтеро-1-пентанамина? Когда данная последовательность превращений была осуществлена, оказалось, что конечный амин представлял собой смесь *S*- и *R*-изомеров в соотношении 70:30. Объясните данный экспериментальный факт. Каким образом можно получить *S*- и *R*-изомеры указанного амина в чистом виде?

49. Расшифруйте схему превращений:



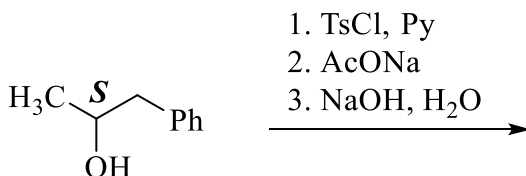
50. Осуществите превращения:



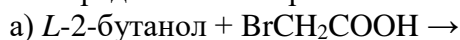
1. O₃
 2. Zn, AcOH
 3. Mg / Hg, бензол
-
4. H₃O⁺ (обработка)
 5. конц. H₂SO₄

51. Предложите способ превращения (*R*)-бутанола-2 в (*S*)-бутанол-2.

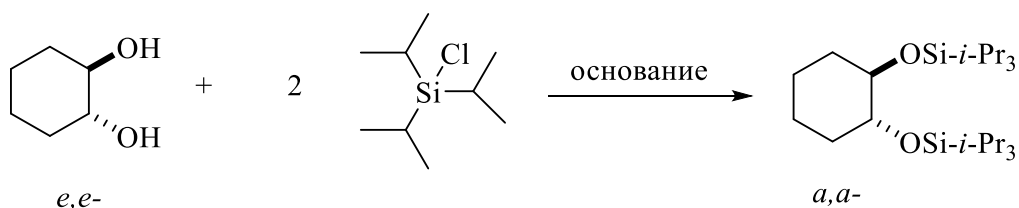
52. Каков стереохимический результат следующей цепи превращений с участием (*S*)-1-фенилпропанола-2:



53. Предскажите стереохимический результат следующих реакций:



54. Наиболее стабильной конформацией для *транс*-1,2-циклогександиола является конформация кресла, в которой гидроксильные группы занимают экваториальные положения. При обработке этого диола триизопропилхлорсиланом образуется дисилиловый эфир, в котором силилэфирные группы занимают уже аксиальные положения.



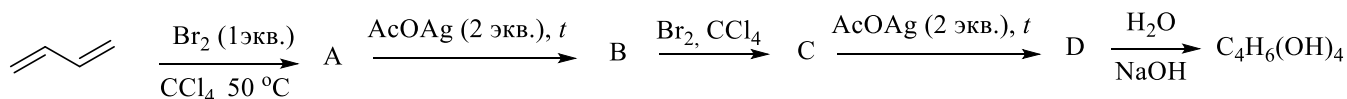
Объясните данный факт. Приведите структурные формулы конформеров исходного и конечного соединений.

55. Какие продукты возникнут при периодатном окислении: а) этиленгликоля; б) глицерина; в) *цис*-1,2-циклогександиола; г) 1,2-бутандиола?

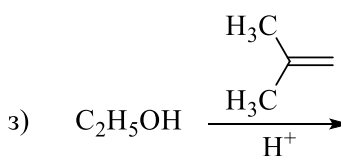
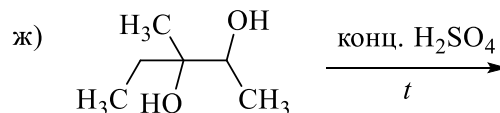
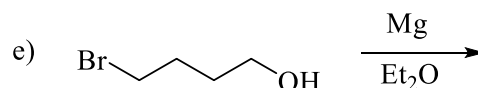
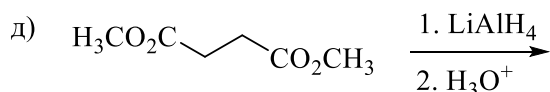
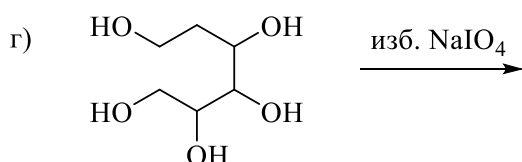
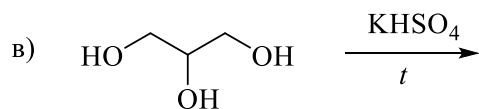
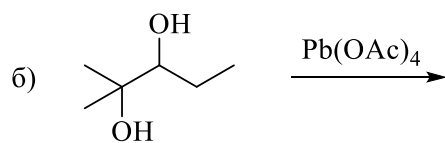
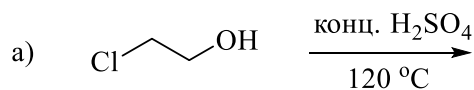
56. Получите изотопно меченые спирты: а) ¹⁴CH₃ CH(OH)C₂H₅ и б) CH₃CH₂CH₂-¹⁴CH₂OH, используя в качестве источника изотопа только ¹⁴CH₃OH.

57. Из пропилена и ацетилену получите *мезо*-октандиол-4,5.

58. Расшифруйте схему получения *мезо*-эритрита:

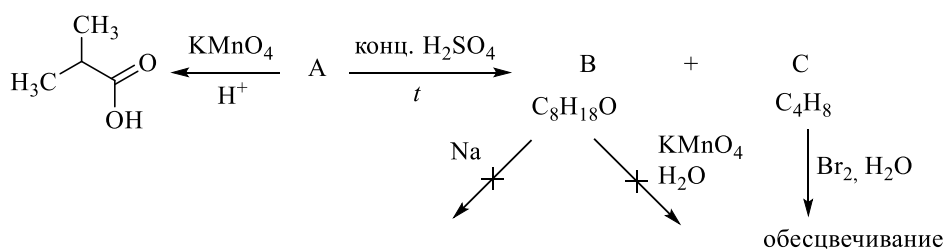


59. Осуществите следующие превращения:



60. Какие продукты можно ожидать при нагревании (120 °C) (R)-пентанола-2 в присутствии конц. серной кислоты?

61. Расшифруйте структуры неизвестных веществ:



62. Какова структурная формула соединения состава $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$, которое: а) существует в виде четырех оптически активных изомеров; б) способно протонироваться; в) реагирует с металлическим натрием при комнатной температуре; г) взаимодействует с Cu(OH)_2 ; д) при окислении йодной кислотой образует уксусный альдегид и пропаналь. Представьте проекционные формулы Фишера стереоизомеров.

63. 1 моль соединения $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ с избытком CH_3MgBr выделяет 2 моль CH_4 , при гидрировании превращается в 2-метил-2-бутанол. Каково строение исходного соединения?

64. При нагревании с серной кислотой неопентиловый спирт образует непредельный углеводород, который в результате озонлиза с последующим восстановительным расщеплением (Zn , AcOH) превращается в ацетон и ацетальдегид. Предложите структуру этого углеводорода, механизм его образования и уравнение реакции озонлиза.

65. Установите структуру соединения $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$, которое при нагревании с Al_2O_3 превращается в легко полимеризующийся углеводород C_6H_{10} , в реакции с натрием выделяет 2 экв. водорода. Озонолиз полимера после расщепления дает 2,5-гександион.