



Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский
государственный университет»

«УТВЕРЖДАЮ»

Декан ХФ

_____ Ю. Г. Слизов

«__» _____ 2014 г.

РЕАКЦИИ ДИЕНОВОВОГО СИНТЕЗА
в органическом практикуме

Учебно-методическое пособие

Томск 2014

ОДОБРЕНО кафедрой органической химии

Зав. кафедрой _____ Ю. Г. Слизов

РАССМОТРЕНО И УТВЕРЖДЕНО методической комиссией
химического факультета

Председатель комиссии

доцент _____ В. В. Хасанов

Протокол № _____ от « ____ » _____ 20 ____ г.

Пособие представляет собой сборник вопросов по реакциям диенового синтеза (реакции Дильса-Альдера), с вариантами ответов, среди которых необходимо найти один или несколько правильных вариантов. Пособие предназначено для промежуточного контроля знаний студента в процессе обучения, как самостоятельно, так и с преподавателем, охватывает многие аспекты важнейших в органическом синтезе и живой природе реакций циклообразования, включая задачи по реакционной способности и основным закономерностям их протекания. Пособие предназначено для использования в учебном процессе при подготовке по курсу «Органическая химия» студентов химических специальностей университетов, обучающихся по направлению подготовки 04.03.01 «Химия» и специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия».

Составители:

Слизов Ю. Г.
Хасанов В. В.

Предисловие

Одной из наиболее важных реакций синтетической органической химии является 1,4-присоединение алкена к сопряженному диену, приводящее к соединениям с шестичленным ненасыщенным циклом. Эта реакция была впервые описана Отто Дильсом и Куртом Альдером в 1928 году и называется реакцией **диенового синтеза** (также широко известна под названием «**реакция Дильса-Альдера**»). Авторы были удостоены за ее открытие Нобелевской премии в 1950 году.

Посредством этой реакции протекает также ряд важнейших реакций биосинтеза в живой клетке.

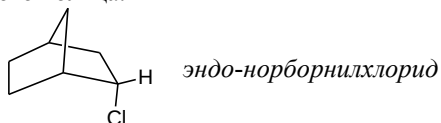
Определения

Диен – соединение с двумя сопряженными двойными C=C связями.

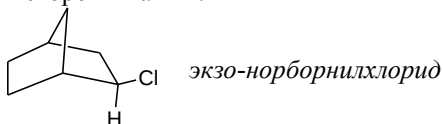
Диснофил – соединение, содержащее π -связь, которая обуславливает его взаимодействие с диеном в реакции Дильса-Альдера.

Аддукт – продукт, образующийся в реакции диенового синтеза.

Эндо-(внутри)-изомер означает, что заместитель направлен вовнутрь ванны циклогексанового кольца:

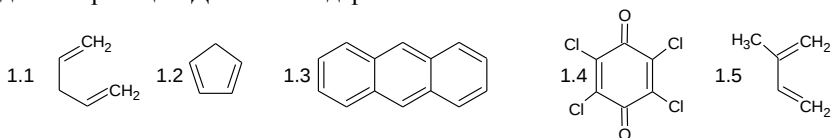


Экзо-(вовне)-изомер означает, что заместитель ориентирован в направлении внешней стороны ванны:

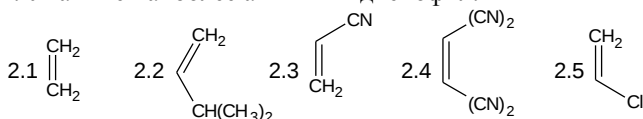


Билет № 1

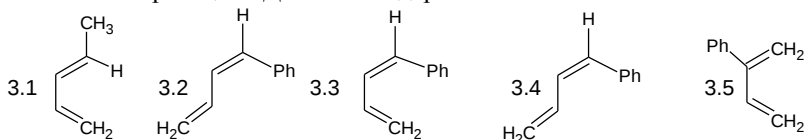
1. Какие из приведенных соединений могут выступить в качестве диена в реакции Дильса-Альдера?



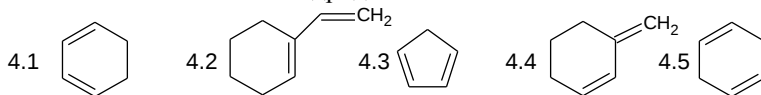
2. Укажите наиболее активный диенофил:



3. Какие фенилзамещенные бутадиены будут проявлять наибольшую активность в реакциях Дильса-Альдера?



4. Укажите диены, неспособные участвовать в реакции диенового синтеза с малеиновым ангидридом:

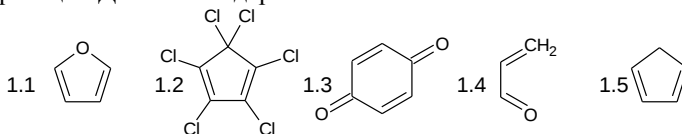


5. При взаимодействии каких соединений может образоваться побочный продукт следующего строения?

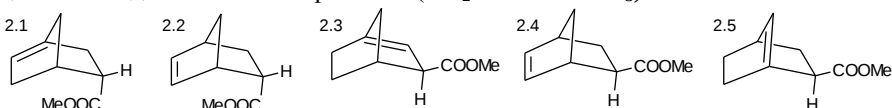


Билет № 2

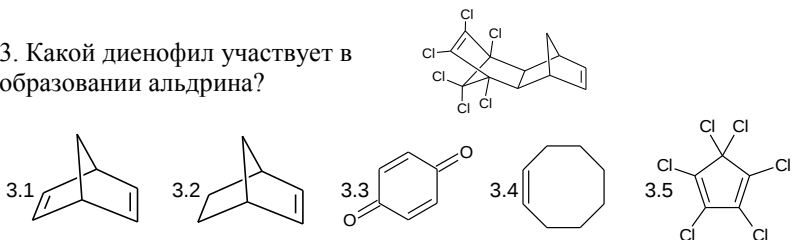
1. Укажите соединения, способные вступать в качестве диенофилов в реакции Дильса-Альдера:



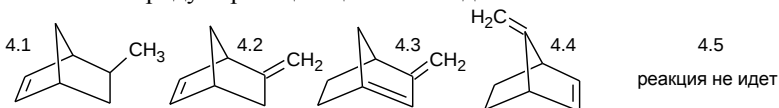
2. Какие соединения образуются в результате реакции 1,3-циклопентадиена с метилакрилатом ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$)?



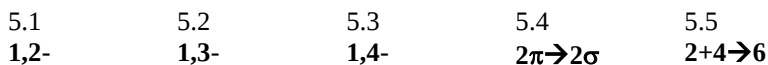
3. Какой диенофил участвует в образовании альдрина?



4. Укажите продукт реакции циклопентадиена с алленом:

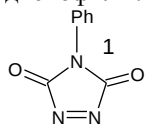


5. Реакция Дильса-Альдера относится к реакциям циклоприсоединения. По какой схеме она протекает?



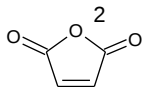
Билет № 3

1. Расположите в ряд по уменьшению реакционной способности диенофилы:



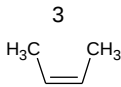
1.1

1>2>3>4>5



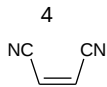
1.2

5>3>4>2>1



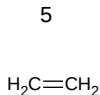
1.3

4>2>1>5>3

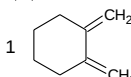


1.4

4>2>5>1>3



2. Расположите в ряд по уменьшению реакционной способности в реакции Дильса-Альдера:



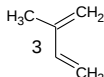
1.1

2>1>5>4>3



1.2

5>3>4>2>1



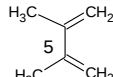
1.3

4>2>1>5>3

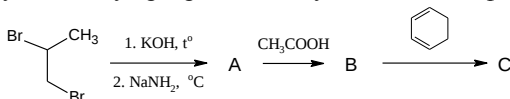


1.4

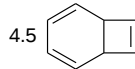
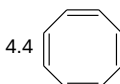
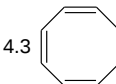
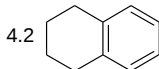
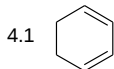
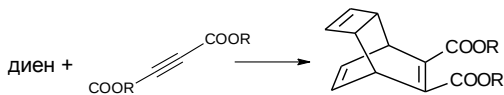
2>5>3>4>1



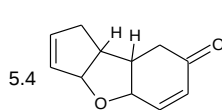
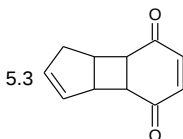
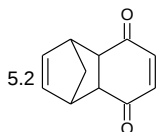
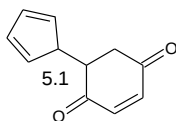
3. Расшифруйте схему превращений и укажите диенофил:



4. Какое строение имеет диен в реакции?



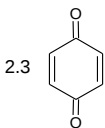
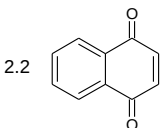
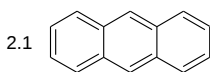
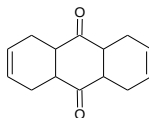
5. Укажите продукт реакции цикlopentadiена с *n*-бензохиноном:



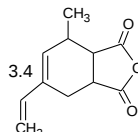
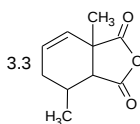
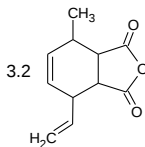
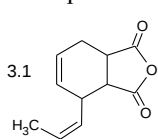
Билет № 4

1. К какому типу относятся реакции диенового синтеза?
 - 1.1 циклоприсоединение
 - 1.2 нуклеофильное замещение
 - 1.3 элиминирование
 - 1.4 электрофильное присоединение
 - 1.5 электрофильное замещение

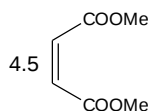
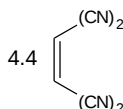
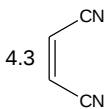
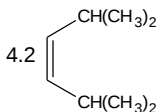
2. Укажите диен и диенофил, при взаимодействии которых образуется аддукт состава:



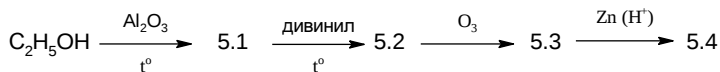
3. Какой продукт образуется при реакции малеинового ангидрида с 1,3,5-гептатриеном?



4. Какой диенофил будет проявлять наибольшую активность в реакциях диенового синтеза?



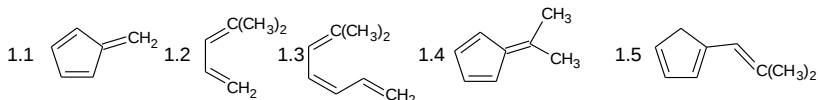
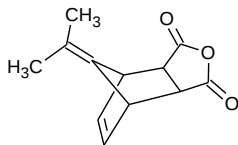
5. Расшифруйте схему превращений:



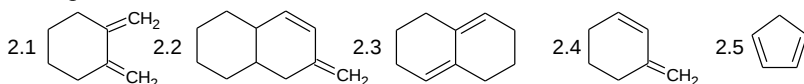
Какое из соединений является аддуктом?

Билет № 5

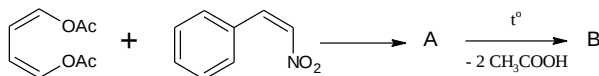
1. С участием какого диена протекает взаимодействие малеинового ангидрида, приводящее к образованию аддукта?



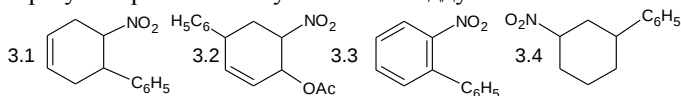
2. Укажите, какие диены и почему не вступают в реакцию Дильса-Альдера:



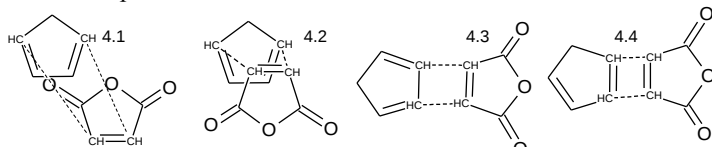
3. Расшифруйте схему превращений:



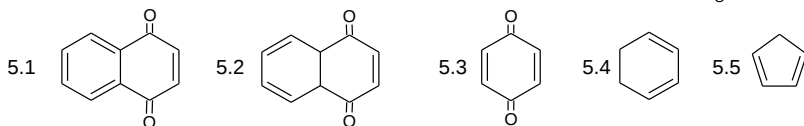
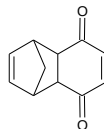
Укажите продукт реакции, учитывая, что 1,4-диацетоксибутадиен-1,3 часто образует термически неустойчивый аддукт:



4. В каком случае для представленных промежуточных структур выполняется принцип «максимального накопления ненасыщенности»?

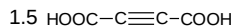
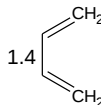
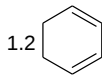
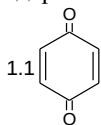


5. Укажите диен и диенофил, при взаимодействии которых образуется аддукт:



Билет № 6

1. Какие соединения выступают диенофилами в реакции Дильса-Альдера?



2. К какому типу реакций циклоприсоединения относится реакция диенового синтеза?

2.1

2.2

2.3

2.4

2.5

1,2-

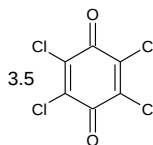
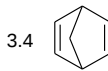
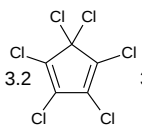
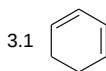
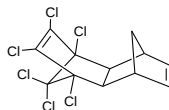
1,3-

1,4-

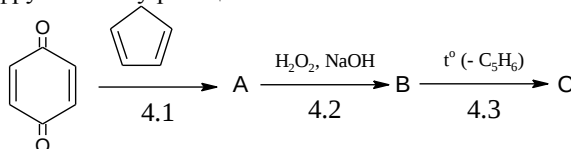
$2\pi \rightarrow 2\sigma$

$2+4 \rightarrow 6$

3. Укажите соединения, участвующие в образовании альдрина:

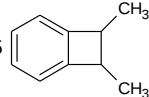
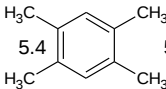
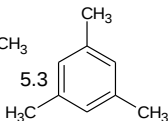
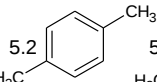
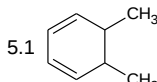
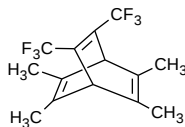


4. Расшифруйте схему реакции:



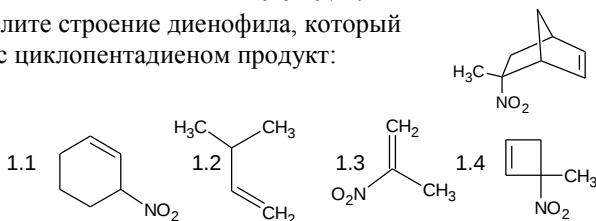
На какой стадии происходит эпексидирование аддукта?

5. При взаимодействии с каким диеном гексафторбутин образует аддукт:

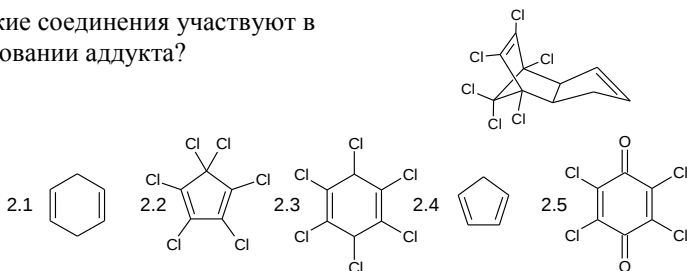


Билет № 7

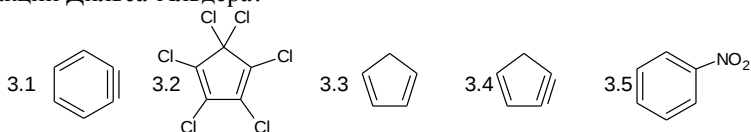
1. Определите строение диенофила, который образует с цикlopентадиеном продукт:



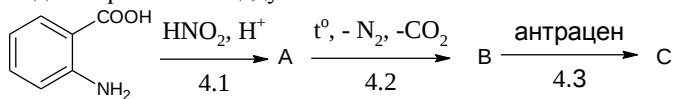
2. Какие соединения участвуют в образовании аддукта?



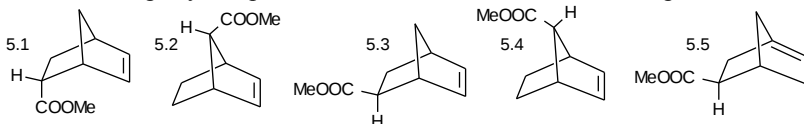
3. Какие соединения могут выступать в качестве диенофилов в реакции Дильса-Альдера?



4. Расшифруйте схему превращений. Укажите стадию, на которой происходит образование аддукта.

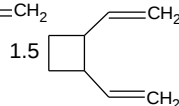
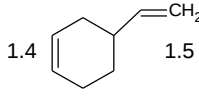
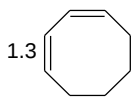
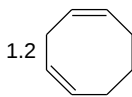
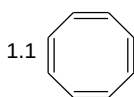


5. Укажите продукты реакции цикlopентадиена с метилакрилатом:

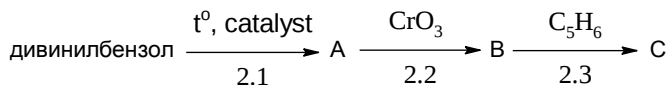


Билет № 8

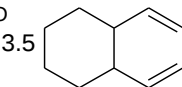
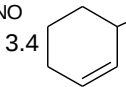
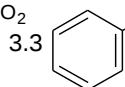
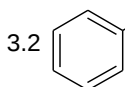
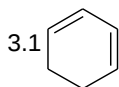
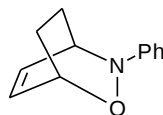
1. Какое из соединений является продуктом диенового синтеза димеризации дивинила?



2. Расшифруйте схему превращений, укажите, на какой стадии образуется диенофил?



3. Укажите диен и диенофил, при взаимодействии которых образуется аддукт:



4. К какому типу относится реакция Дильса-Альдера?

4.1 циклоприсоединение

4.2 нуклеофильное замещение

4.3 элиминирование

4.4 электрофильное присоединение

4.5 электрофильное замещение

5. Какие непредельные углеводороды могут принимать участие в реакциях диенового синтеза в качестве диенов?

5.1 алленовые

5.2 сопряженные

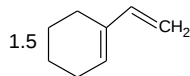
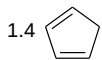
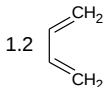
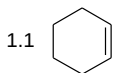
5.3 кумулированные

5.4 изолированные

5.5 конъюгированные

Билет № 9

1. Из каких реагентов образуется аддукт?



2. К какому типу относится реакция Дильса-Альдера?

2.1 циклоприсоединение

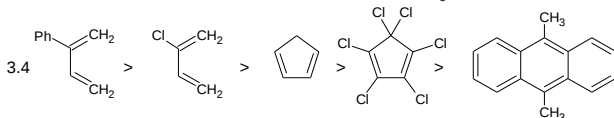
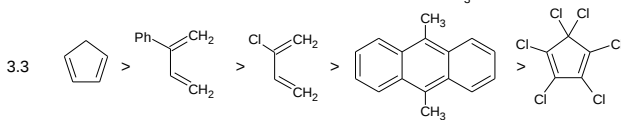
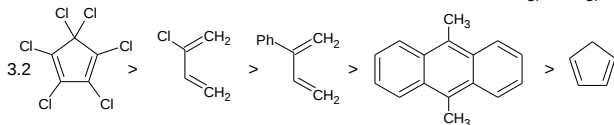
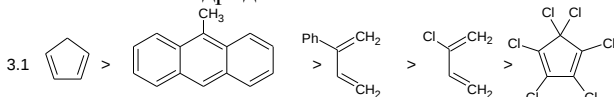
2.2 нуклеофильное замещение

2.3 элиминирование

2.4 электрофильное присоединение

2.5 электрофильное замещение

3. Укажите ряд уменьшения активности диенов в реакции с малеиновым ангидридом:



4. Какие заместители будут повышать реакционную способность диенофилов?

4.1 $-\text{CH}_3$;

4.2 $-\text{C}\equiv\text{N}$;

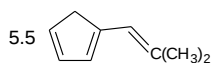
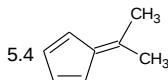
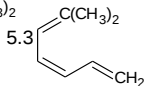
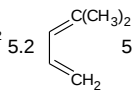
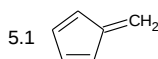
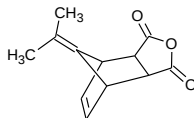
4.3 $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$;

4.4 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$;

4.5 $-\text{C}_6\text{H}_5$

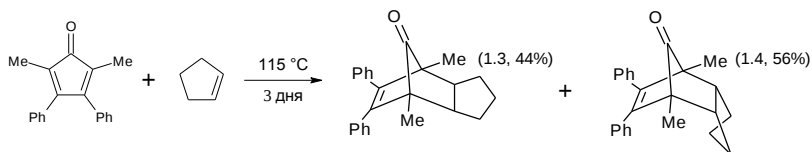
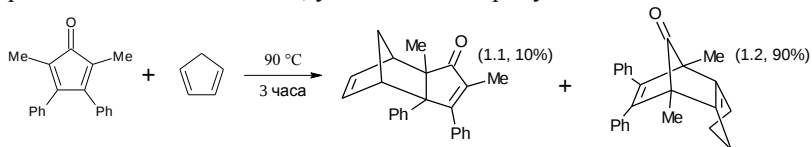
5. Какой диен образует с

малеиновым ангидридом аддукт:

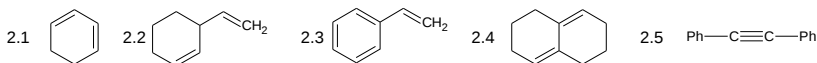


Билет № 10

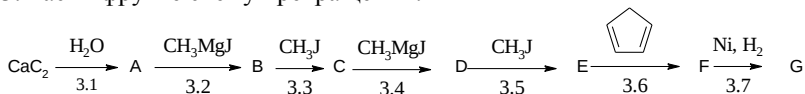
1. Объясните стереоспецифичность реакции соединения (1) с цикlopentadiеном и полное отсутствие стереоспецифичности в реакции с цикlopентеном, укажите эндо-продукты:



2. Укажите диены для реакции Дильса-Альдера:

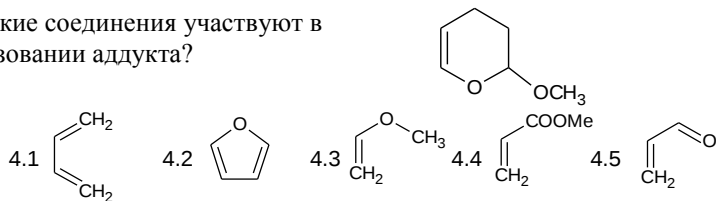


3. Расшифруйте схему превращений:

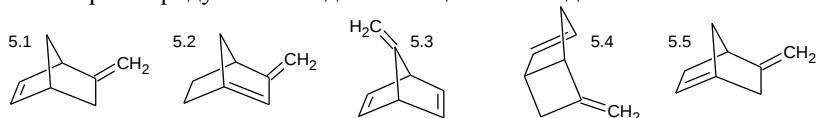


На какой стадии происходит образование аддукта?

4. Какие соединения участвуют в образовании аддукта?



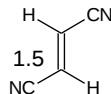
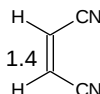
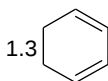
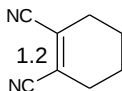
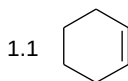
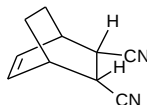
5. Выберите продукт взаимодействия цикlopentадиена с алленом:



Укажите диен и диенофил.

Билет № 11

1. Укажите диен и диенофил, при взаимодействии которых образуется продукт:



2. К какому типу относится реакция Дильса-Альдера?

2.1 циклоприсоединение

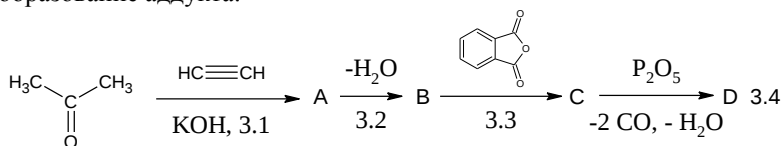
2.2 нуклеофильное замещение

2.3 элиминирование

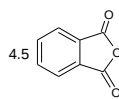
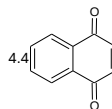
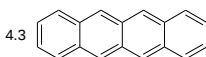
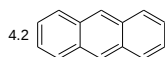
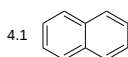
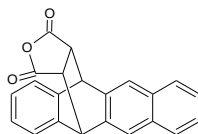
2.4 электрофильное присоединение

2.5 электрофильное замещение

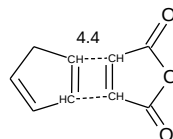
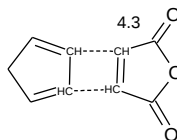
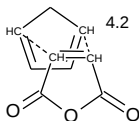
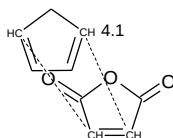
3. Расшифруйте схему превращений. На какой стадии происходит образование аддукта:



4. С участием какого диена образуется аддукт:

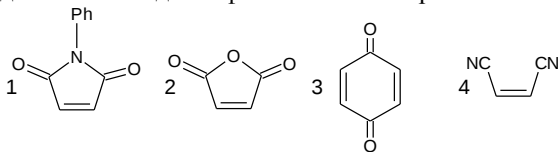


5. Укажите, в каком случае для представленных промежуточных структур выполняется принцип «максимального накопления ненасыщенности»?



Билет № 12

1. Какой ряд активности диенофилов является правильным?



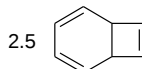
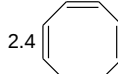
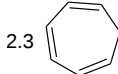
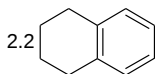
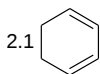
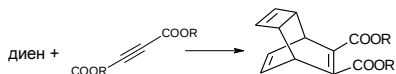
1.1
1>2>3>4

1.2
3>4>2>1

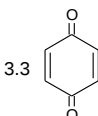
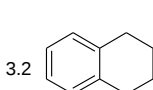
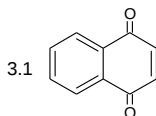
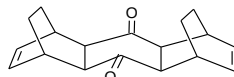
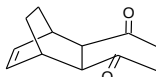
1.3
4>2>1>3

1.4
4>2>3>1

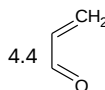
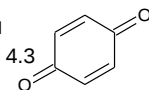
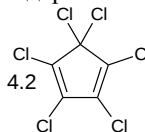
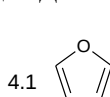
2. Какое строение имеет диен в реакции?



3. Укажите диен и диенофил, образующие моно- и бис-аддукты:



4. Какие соединения способны выступать в качестве диенофилов в реакции Дильса-Альдера?



5. Укажите правильные характеристики реакции Дильса-Альдера:

5.1 обратимая реакция

5.2 необратимая реакция

5.3 эндотермическая

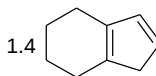
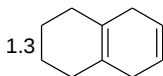
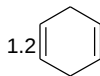
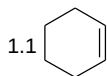
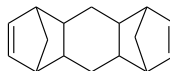
5.4 экзотермическая

5.5 стереоспецифическая

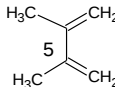
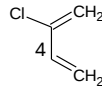
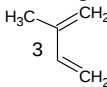
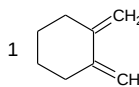
5.6 не стереоспецифическая

Билет № 13

1. Какие соединения участвуют в образовании аддукта:



2. Расположите в порядке убывания реакционной способности диены:



2.1

2>1>5>4>3

2.2

5>3>4>2>1

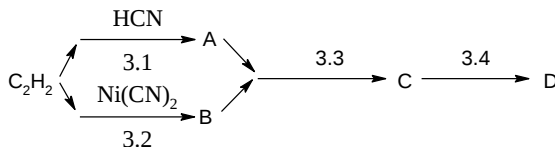
2.3

4>2>1>5>3

2.4

2>5>3>4>1

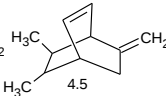
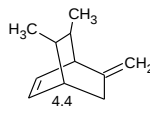
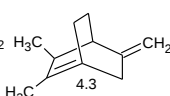
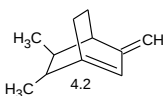
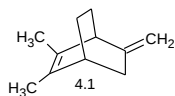
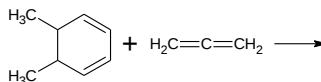
3. Расшифруйте схему превращений:



На какой стадии образуется диен?

4. Напишите продукт реакции:

Укажите диен и диенофил.



5. Какие непредельные углеводороды могут принимать участие в реакциях диенового синтеза в качестве диенов?

5.1 алленовые

5.2 сопряженные

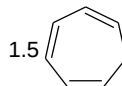
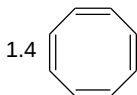
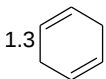
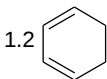
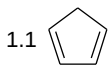
5.3 кумулированные

5.4 изолированные

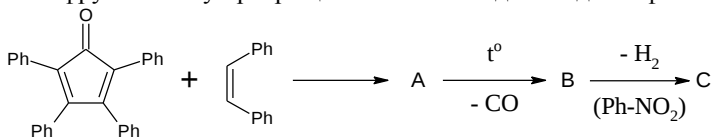
5.5 конъюгированные

Билет № 14

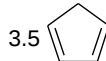
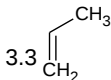
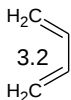
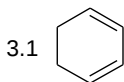
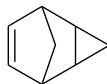
1. Какое из соединений не может участвовать в реакциях диенового синтеза в качестве диеновой компоненты?



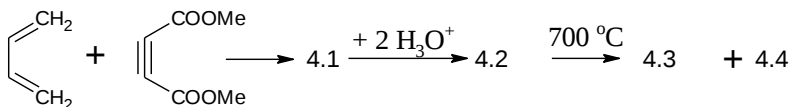
2. Расшифруйте схему превращений. Укажите диен и диенофил:



3. Из каких соединений образуется аддукт?



4. Расшифруйте схему превращений:



Какие из соединений являются аддуктом?

5. Реакция Дильса-Альдера относится к реакциям циклоприсоединения. По какой схеме она протекает?

5.1
1,2-

5.2
1,3-

5.3
1,4-

5.4
 $2\pi \rightarrow 2\sigma$

5.5
 $2+4 \rightarrow 6$

Билет № 15

1. Укажите правильные характеристики реакции Дильса-Альдера:

1.1 обратимая реакция

1.2 необратимая реакция

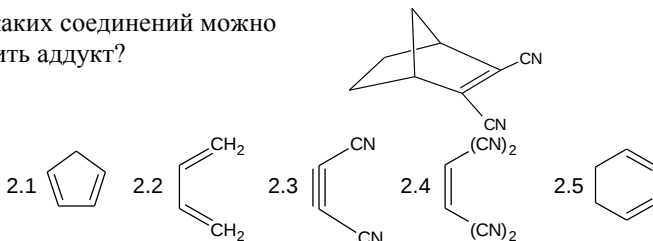
1.3 эндотермическая

1.4 экзотермическая

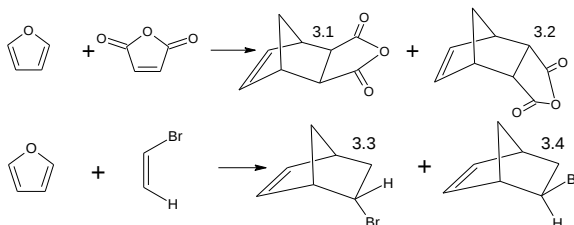
1.5 стереорегулярная

1.6 не стереорегулярная

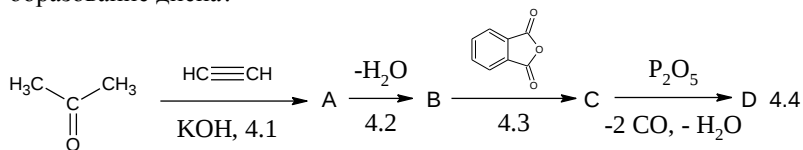
2. Из каких соединений можно получить аддукт?



3. Укажите эндо-стереоизомеры, образующиеся в следующих реакциях:



4. Расшифруйте схему превращений. На какой стадии происходит образование диена?



5. Укажите заместители, повышающие активность диенофилов в реакции диенового синтеза:

5.1 – CH₃;

5.2 – C≡N;

5.3 >C=O;

5.4 – CH(CH₃)₂

5.5. – NO₂ .

Для заметок

Корректор – А.Н. Воробьева

Отпечатано на участке цифровой печати
Издательского Дома Томского государственного университета

Заказ № 448 от «30» июня 2014 г. Тираж 100 экз.