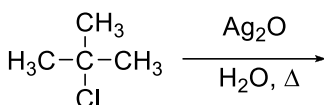
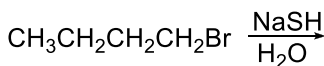
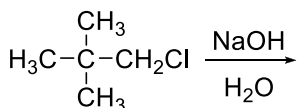
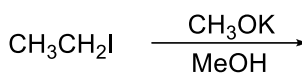
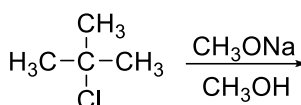
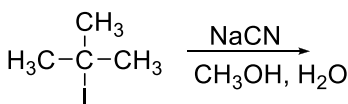
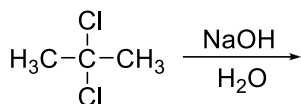
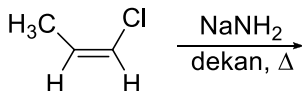
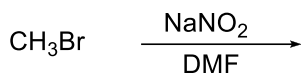


Lista 1 (Wprowadzenie)

1. Dokonaj podziału reakcji na: addycję, eliminację, substytucję lub przegrupowanie:

- $\text{CH}_3\text{Br} + \text{KOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{KBr}$
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3$

2. Określ mechanizm podanych reakcji jako $\text{S}_{\text{N}}1$, $\text{S}_{\text{N}}2$, E1 lub E2



3. Które z wymienionych niżej związków zachowują się jak elektrofile a które jak nukleofile?

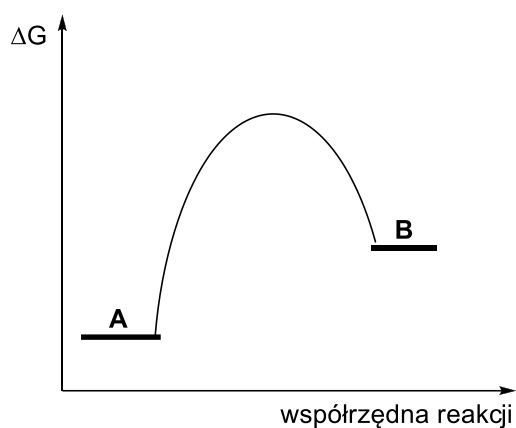
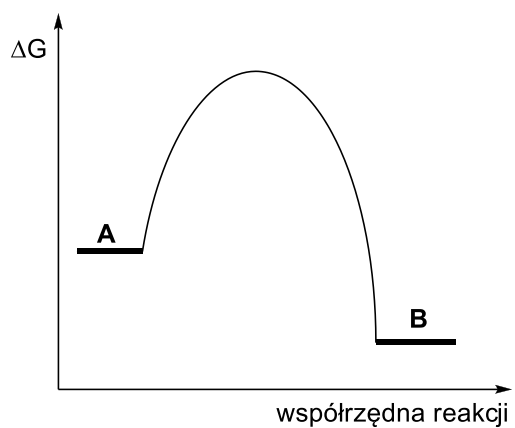
- | | | |
|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------------|
| a) H_2O | e) CH_3OCH_3 | i) CH_3COONa |
| b) AlCl_3 | f) BF_3 | j) CH_3I |
| c) CH_3CH_3 | g) NaNH_2 | k) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ |
| d) CH_3OH | h) CH_3SH | l) CH_3ONa |

4. Sporządź wykres energii reakcji:

a) dla jednoetapowej reakcji endotermicznej. Oznacz części wykresu odpowiadające substratom, produktom, stanowi przejściowemu. ΔG° i ΔG^\ddagger . Czy wartość ΔG° jest dodatnia, czy ujemna?

b) dla dwuetapowej reakcji egzotermicznej. Oznacz całkowitą wartość ΔG° , stany przejściowe i produkt pośredni. Czy wartość ΔG° jest dodatnia, czy ujemna?

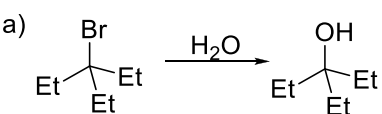
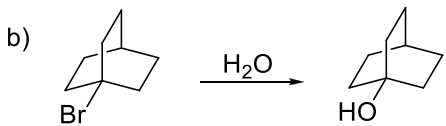
5. Wskaż, który stan przejściowy jest bardziej podobny do substratu (A), a który do produktu (B). Odpowiedź uzasadnij.



6. Wartości stałej Hammetta σ_m dla grup OMe i OCOMe wynoszą odpowiednio +0,10 i +0,26. Omów te różnice.

7. Wykres Hammeta dla zmydlania podstawionych benzoesanów etylu pozwala odczytać wartość $\rho = +2,6$. Jaki jest charakter stanu przejściowego tej reakcji? Określ charakter stanu przejściowego i podaj przykład reakcji, dla której wartość stałej Hammetta ρ jest ujemna.

Lista 2 (Substytucja Nukleofilowa)

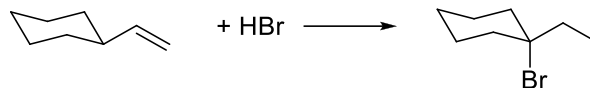
1. Który atom chloru w 1,2-dichloro-2-metylobutanie będzie ulegał szybciej reakcji S_N1 z wodą? Porównaj szybkość solwolizy wymienionego związku z szybkością solwolizy 2-chloro-2-metylobutanu.
2. Wyjaśnij, które związki (w parach) będą reagowały szybciej z roztworem EtONa w etanolu oraz wodno-etanolowym roztworem $AgNO_3$.
 - a) chlorek metylu i chlorek izobutyłu
 - b) chlorek metylu i chlorek *t*-butyłu
 - c) chlorek *t*-butyłu i 2-chloro-1-fluoro-2-metylopropan.
3. W wyniku ogrzewania 3-chloro-2-metylo-1-propanotolu z rozcieńczonym, wodnym roztworem NaOH powstaje cykliczny związek zawierający siarkę. Zaproponuj strukturę tego związku i mechanizm reakcji cyklizacji.
4. Podaj przykłady otwarcia pierścienia metylooksiiranu w środowisku kwaśnym i zasadowym oraz przedstaw mechanizm reakcji.
5. Dla solwolizy S_N1 trzeciorzędowych chloroalkanów R-Cl w 50%-roztworze EtOH w temp. 25°C, względne szybkości dla trzech różnych halogenków wynoszą: 1: 1,2: 18,4, odpowiednio dla R = Me_3C , *t*-BuMe₂C oraz *t*-Bu₂MeC. Jak można powiązać te różnice z efektami elektronowymi lub sterycznymi?
6. Który ze związków chemicznych: Me_3CBr czy Me_2PhCBr będzie reagował łatwiej w reakcji S_N1 ? Dlaczego?
7. Wyjaśnij dlaczego hydroliza przebiegająca według mechanizmu S_N1 związku (a) jest bardzo szybka, a w przypadku związku (b) powolna.
 - a) 
 - b) 
8. Jaka będzie struktura produktu reakcji (*S*)-2-bromoheksanu z jonem octanowym CH_3COO^- ? Przedstaw stereochemiczne struktury substraty i produkty.
9. Jakiego produktu (produktów) oczekujesz w reakcji (*S*)-3-chloro-3-metylooktanu z kwasem octowym? Przeanalizuj stereochemię zarówno substratu, jak i produktu.
10. Jak wytłumaczyć fakt, że 3-bromo-1-buten i 1-bromo-2-buten ulegają reakcji S_N1 z podobną szybkością, chociaż jeden z nich jest pierwszorzędowym, a drugi drugorzędowym halogenkiem alkilowym?

Lista 3 (Addycja Elektrofilowa i Eliminacja)

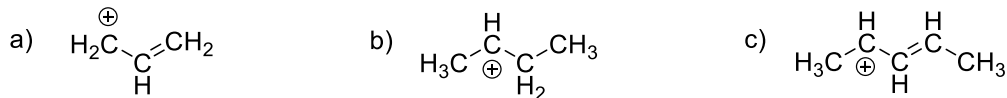
1. Pokaż struktury przejściowych karbokationów, jakich spodziewasz się w następujących reakcjach:



2. Zaproponuj mechanizm tłumaczący tworzenie 1-bromo-1-etyloheksanu w reakcji winylocykloheksanu z HBr.

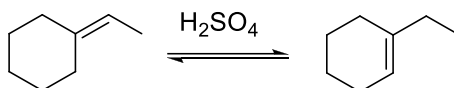


3. Uszereguwać następujące karbokationy według ich malejącej trwałości, uwzględniając stabilizację przez rezonans oraz hiperkoniugację (rezonans bezwiązaniowy)



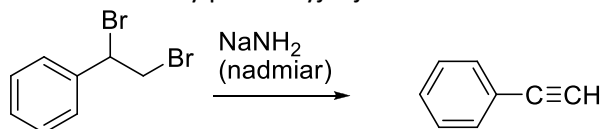
4. Która reakcja powinna przebiegać szybciej, addycja HBr do cykloheksenu czy do 1-metylocykloheksenu? Uzasadnij odpowiedź.

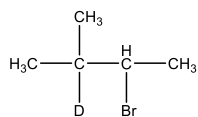
5. Etylidenocykloheksan, pod wpływem silnego kwasu, izomeryzuje, dając 1-etylocykloheksen. Zaproponuj mechanizm. Który z tych alkenów jest trwalszy?



6. Jakiego izomerycznego alkenu (o geometrii *E* czy *Z*) należy oczekiwać w przebiegającej według mechanizmu E2 reakcji eliminacji (1*R*, 2*R*)-1,2-dibromo-1,2-difenyloetanu. Narysuj w projekcji Newmana konformację stanu przejściowego tej reakcji.

7. Zaproponuj mechanizm poniższej przemiany. Wyjaśnij, dlaczego dla wyodrębnienia produktu konieczne jest zakwaszenie mieszaniny poreakcyjnej.

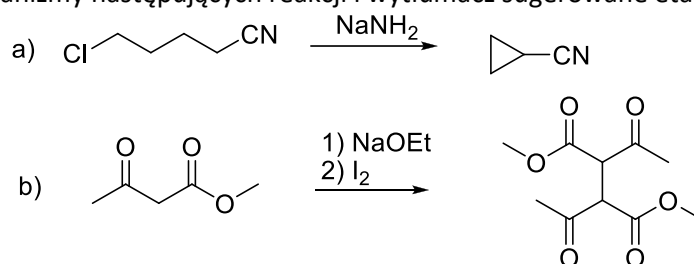




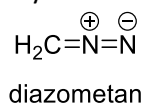
8. W jaki sposób, stosując $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{D})-\text{C}(\text{H})(\text{Br})-\text{CH}_3$ można ustalić, czy trimetyloetylen powstaje bezpośrednio z bromku w reakcji eliminacji E1, czy też w wyniku kolejnych reakcji przegrupowania i eliminacji?
9. Który z izomerów: *trans*-1-bromo-4-*tert*-butylocykloheksan czy *cis*-1-bromo-4-*tert*-butylocykloheksan będzie ulegać szybciej reakcji eliminacji E2? Narysuj każdą z tych cząsteczek w jej najtrwalszej konformacji krzesłowej oraz uzasadnij odpowiedź.
10. Ile różnych alkenów, uwzględniając izomery *E*, *Z*, można otrzymać przez odwodnienie 3-metylo-3-heksanolu wodnym roztworem H_2SO_4 ?

Lista 4 (Karboaniony, Rodniki i Karbeny)

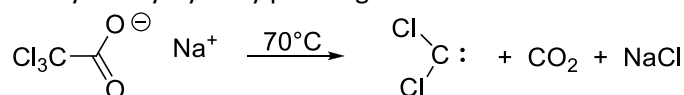
- Chlorowanie rodnikowe pentanu nie jest efektywną metodą otrzymywania 1-chloropentanu ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), w przeciwieństwie do chlorowania rodnikowego neopentanu, $(\text{CH}_3)_4\text{C}$, które jest dobrym sposobem otrzymywania chlorku neopentyli ($(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{Cl}$). Uzasadnij dlaczego.
- Wyjaśnij dlaczego w reakcji rodnikowego bromowania etylobenzenu powstaje wyłącznie 1-bromo-1-fenyletan.
- Przetwórz na dowolnym przykładzie
 - chlorowanie alkanów za pomocą Cl_2 .
 - bromowanie pozycji alilowej alkenów za pomocą NBS
- Fotoliza mieszaniny CCl_3Br oraz alkenu $\text{PhCH}=\text{CH}_2$ daje w wyniku reakcji $\text{PhCHBr}-\text{CH}_2\text{CCl}_3$ jako główny produkt. Zaproponuj prawdopodobny mechanizm reakcji.
- Podczas ogrzewania jodku neopentyli z amidkiem potasowym powstaje 1,1-dimetylocyklopropan. Zaproponować mechanizm tej reakcji.
- W jakich warunkach należy wykonać addycję HBr do 2-metylopropenu aby otrzymany bromek alkilowy mógł w reakcji Corey'a-House'a utworzyć 2,5-dimetyloheksan? Przedstaw odpowiednie równania reakcji.
- Anion Ph_2CH^- jest bardziej trwały niż anion PhCH_2^- ze względu na dodatkową stabilizację wywołaną delokalizacją ładunku na dodatkowy pierścień benzenowy. Narysuj struktury rezonansowe obu anionów, z ładunkiem na różnych atomach węgla.
- Zaproponuj mechanizmy następujących reakcji i wytłumacz sugerowane etapy reakcji.



- Fotoliza diazometanu w środowisku ciepłego 2-butenu prowadzi do tworzenia (obok innych produktów) 1,2-dimetylocyklopropanu. Z *cis*-2-butenu tworzy się tylko izomer *cis*, a z *trans*-2-butenu, izomer *trans*. Jaki jest mechanizm addycji karbenu w obydwu przypadkach? Czy karben reaguje w stanie singletowym czy trypletowym?

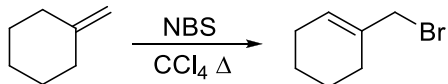


- Dichlorokarben może być otrzymywany przez ogrzewanie trichlorooctanu sodu:



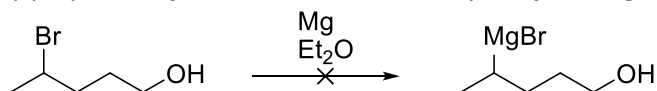
Zaproponuj mechanizm tej reakcji. Jakie jest podobieństwo tego mechanizmu do mechanizmu eliminacji HCl z chloroformu pod wpływem zasady?

11. Głównym produktem reakcji metylenocykloheksanu z *N*-bromoimidem kwasu bursztynowego jest 1-(bromometylo)-cykloheksen. Wyjaśnij dlaczego.



11. Gdy 2-metyloprop-1-en (izobutylen, Me₂C=CH₂) jest ogrzewany z tiofenolem, w obecności małych ilości nadtlenu di-*t*-butylu, głównym produktem reakcji jest Ph-S-CH₂CHMe₂. Zaproponuj mechanizm reakcji.

12. Dlaczego niemożliwe jest otrzymanie związku Grignarda z bromoalkoholu takiego jak 4-bromo-1-pentanol? Podaj inny przykład cząsteczki, która nie utworzy związku Grignarda.

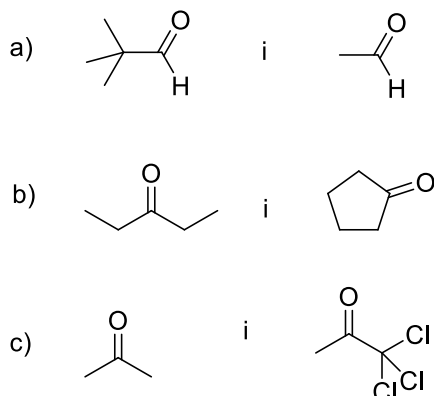


13. Jak otrzymać następujące związki przy użyciu reakcji sprzęgania miedziorganicznego? W każdym przypadku synteza wymaga więcej niż jednego etapu.

- 3-metylocykloheksen z cykloheksenu
- oktan z 1-bromobutanu
- dekan z 1-pentenu

Lista 5 (Addycja Nukleofilowa)

1. Dla następujących par związków podać, który związek wykaże większą aktywność w reakcji przyłączenia odczynnika nukleofilowego do grupy karbonylowej.



2. Aldehydy aromatyczne, takie benzaldehyd reagują z HCN w wodzie, dając cyjanohydrynę, PhCH(OH)CN. Przedstaw możliwe mechanizmy tej reakcji. (Wskazówka: HCN w wodzie częściowo dysocjuje z utworzeniem jonów H_3O^+ i CN^-)

3. Podaj mechanizm reakcji tworzenia się iminy, w wyniku reakcji ketonu lub aldehydu z aminą pierwszorzędową.

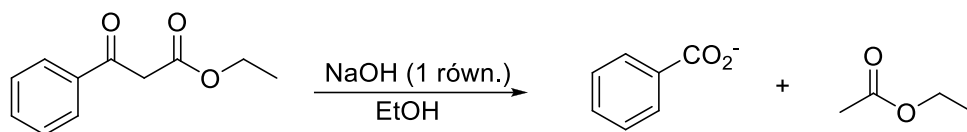
4. Przedstaw wszystkie etapy katalizowanego kwasem tworzenia cyklicznego acetalu z glikolu etylenowego i ketonu lub aldehydu.

5. W jaki sposób można wykorzystać reakcje sprzężonej addycji związków diorganomiedzianowych litu do otrzymania następujących związków?

- (a) 2-heptanonu
- (b) 3,3-dimetylocykloheksanonu
- (c) 4-*tert*-butylo-3-etylocykloheksanonu

6. Kondensacja aldolowa może być katalizowana zarówno kwasem jak i zasadą. Co jest reaktywnym czynnikiem nukleofilowym w katalizowanej kwasem reakcji aldolowej? Podaj prawdopodobny mechanizm.

7. Napisz mechanizm według którego zachodzi poniższe rozszczepienie, uwzględniając fakt, że kondensacja Claisena jest reakcją odwracalną.



8. Jakie produkty powstają w wyniku cyklizacji Dieckmanna 3-metyloheptanodionianu dietylu?

9. Wskaż produkty otrzymane w wyniku reakcji addycji bromku metylomagnezowego do następujących związków:

- cyklopentanonu
- benzofenonu
- 3-heksanonu

10. Jakich estrów i jakiego odczynnika Grignarda należy użyć do reakcji otrzymywania poniższych alkoholi?

- 2-fenyl-2-propanol
- 1,1-difenyletanol
- 3-etylo-3-heptanol

14. Napisz reakcje otrzymywania następujących kwasów karboksylowych z halogenków alkilowych.

- kwas benzoowy z bromobenzenu
- $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2\text{H}$ z $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ z $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$

Lista 6 (Substytucje w Układach Aromatycznych)

1. Napisz mechanizm reakcji benzenu z
 - a) alkoholem *t*-butylovym wobec stężonego kwasu siarkowego
 - b) propylenem w obecności kwasu fosforowego.

2. Napisz i nazwij główne produkty katalizowanej przy pomocy AlCl_3 reakcji benzenu z następującymi związkami:
 - a) bromek neopentyłu
 - b) bromek izobutyłuOdpowiedź uzasadnij podając mechanizm reakcji

3. Wypisz możliwie maksymalną liczbę struktur rezonansowych produktów pośrednich-karbokationów utworzonych w wyniku bromowania fenolu w położeniach *orto*, *meta*, i *para*. Uwzględnij efekt rezonansowy podstawnika hydroksylowego. Który z trzech produktów pośrednich wydaje się najtrwalszy, a który wygląda na najmniej trwały?

4. Grupa nitrozowa, $-\text{N}=\text{O}$, jest jedną z niewielu grup (podobnie jak halogeny), które dezaktywują pierścień w reakcji substytucji elektrofilowej, jednakże kieruje następny podstawnik w położenia *orto* i *para*. Uzasadnij, dlaczego tak się dzieje, rysując struktury rezonansowe pośrednich karbokationów w ataku elektrofilowym *orto*, *meta* i *para* na nitrozobenzen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{O}$.

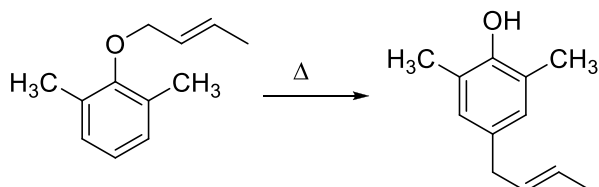
5. Wyjaśnij, dlaczego w reakcjach podstawienia nukleofilowego 2-chloropirydyna jest bardziej reaktywna od 3-chloropirydyny.

6. Reakcja 2,4-dinitrofluorobenzenu (DNFB) z propyloaminą przebiega znacznie szybciej niż odpowiednia reakcja 2,4-dinitrochlorobenzenu. Przedstaw mechanizm reakcji, oraz zaproponuj który z etapów decyduje o szybkości reakcji?

7. Który z dwóch następujących związków: *p*-bromonitrobenzen i chlorek *p*-bromofenylotrimetyloamoniowy jest bardziej reaktywny w reakcji podstawienia bromu przez anion etoksyłowy i dlaczego?

Lista 7 (Reakcje Przegrupowania i Reakcje Pericykliczne)

- Przedstaw mechanizm przegrupowania Curtiusa azydku acylu do izocyjanianu. Przedstaw również mechanizm reakcji addycji wody do izocyjanianu prowadzącej do kwasu karbamidowego.
- Gdy ogrzewano 2,6-dwupodstawiony eter allilowo-fenylowy (z zamiarem przeprowadzenia przegrupowania Claisena), uzyskano jako produkt związek zawierający grupę allilową w pozycji para. Wyjaśnij dlaczego.



- Określ, która przemiana zachodzi pod wpływem ogrzewania, a która fotochemicznie. Wyboru dokonaj na podstawie analizy symetrii orbitali frontalnych:
 $trans\text{-}3,4\text{-dimetylocyklobuten} \leftarrow E,E\text{-}2,4\text{-heksadien} \rightarrow cis\text{-}3,4\text{-dimetylocyklobuten}$
 Dlaczego trieny reagują inaczej niż dieny? Porównaj stan podstawowy i wzbudzony.
- Wykorzystując przykład powstawania cyklobutanu z dwóch cząsteczek etenu, wykaż, że reakcje, które są zabronione termicznie, są dozwolone fotochemicznie i *vice versa*.
- Jakiego produktu należy oczekiwać w reakcji fotochemicznej cyklizacji $(2E,4Z,6E)$ -oktatrienu? A jakiego w przypadku $(2E,4Z,6Z)$ -oktatrienu?
- Jakiej geometrii produktu należy oczekiwać w reakcji Dielsa-Aldera przebiegającej pomiędzy $(2E,4E)$ -heksadienem a etylenem? A jakiej w przypadku reakcji pomiędzy $(2E,4Z)$ -heksadienem a etylenem?
- Pod wpływem ogrzewania azirydyna **1** ulega reakcji otwarcia pierścienia, dając jako produkt związek **2**. Wyjaśnij, dlaczego reakcja przebiega na sposób konrotacyjny.

