



ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

К а ф е д р а «Органическая химия»

М.Н. ЗЕМЦОВА
В.А. ОСЯНИН
Ю.Н. КЛИМОЧКИН

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Сборник задач и упражнений

Самара
Самарский государственный технический университет
2010

Печатается по решению редакционно-издательского совета СамГТУ

УДК 547

Органическая химия: сборник задач и упражнений / Сост. *М.Н. Земцова, В.А. Осянин, Ю.Н. Климочкин.* – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2010. - 91 с.

В сборнике приводятся задачи и упражнения по изомерии, номенклатуре, способам получения и химическим свойствам органических соединений различных классов.

Сборник предназначен для студентов, обучающихся по специальности 020101 «Химия», а также для студентов, занимающихся углубленным изучением органической химии.

УДК 547

Рецензенты: д-р хим. наук *Н.В. Макарова,*
д-р фарм. наук *В.А. Смирнов*

© М.Н. Земцова, В.А. Осянин,
Ю.Н. Климочкин, составление, 2010
© Самарский государственный
технический университет, 2010

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. Типы химической связи, её характеристики и свойства	4
2. Структуры Льюиса. Классификация реагентов и реакций. Стабильность промежуточных частиц	7
3. Алканы	11
4. Алкены	15
5. Диеновые углеводороды (алкадиены)	19
6. Алкины	22
7. Алициклические соединения	25
8. Углеводороды ряда бензола	28
9. Многоядерные ароматические соединения	33
10. Галогенопроизводные углеводородов	36
11. Предельные одноатомные спирты	42
12. Фенолы и ароматические спирты	46
13. Альдегиды и кетоны жирного ряда	49
14. Ароматические альдегиды и кетоны	52
15. Карбоновые кислоты и их производные	59
16. Многоосновные и замещенные карбоновые кислоты, их производные	63
17. Нитросоединения	67
18. Амины	70
19. Диазо- и азосоединения. Азокрасители	74
20. Гетероциклические соединения	78
21. Аминокислоты. Белки	83
22. Углеводы. Нуклеиновые кислоты	86
Библиографический список	90

ВВЕДЕНИЕ

Основой для глубокого усвоения теоретического материала по органической химии является решение задач по разным разделам курса. Решение задач способствует расширению представлений о влиянии природы химической связи, пространственного и электронного строения органических молекул на их свойства. Это развивает самостоятельность, активизирует творческую работу студентов и, кроме того, позволяет осознанно и быстро усвоить значительный объем информации по органической химии.

В настоящее время развиваются новые педагогические технологии преподавания естественных наук, в основу которых положен принцип индивидуализации обучения, самостоятельного «добывания знаний».

Сборник содержит задачи и упражнения по основным классам органических соединений в объеме, достаточном для выдачи комплекта индивидуальных заданий каждому студенту. При их составлении использованы основные положения теоретической и синтетической органической химии.

Содержание настоящего издания соответствует типовой программе курса органической химии для химических специальностей университетов.

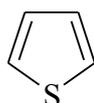
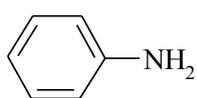
Сборник предназначен для практических занятий, подготовки к контрольным работам, коллоквиумам, экзаменам и выполнения курсовых аналитических задач. Надеемся, что данный сборник задач будет полезен и интересен для студентов химико-технологических специальностей, углубленно изучающих органическую химию.

1. ТИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ, ЕЁ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СВОЙСТВА

1. Что является предметом изучения органической химии? Чем обусловлено выделение органической химии в самостоятельную научную дисциплину? Укажите причины многообразия органических соединений.

2. К какому классу следует отнести следующие соединения:

- а) бутан; б) ацетон $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$; в) хлороформ CHCl_3 ;
г) анилин; д) тиофен; е) тетрагидрофуран; ж) циклобутан?

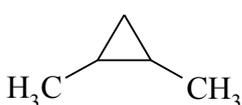


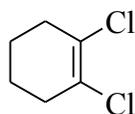
3. Напишите все возможные структурные формулы изомеров, отвечающих приведенным ниже брутто-формулам: а) $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$; б) $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$; в) C_5H_{10} .

4. Укажите соединения, для которых возможна стереоизомерия, и напишите формулы соответствующих стереоизомеров.

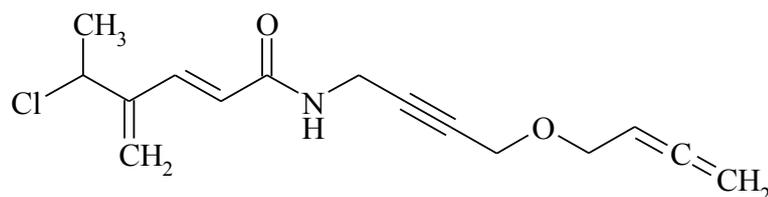
- а) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$; б) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$;

- в) $\text{H}_2\text{N—CH}_2\text{—COOH}$; г) $\text{H}_3\text{CCH}=\text{CHCH}_3$;

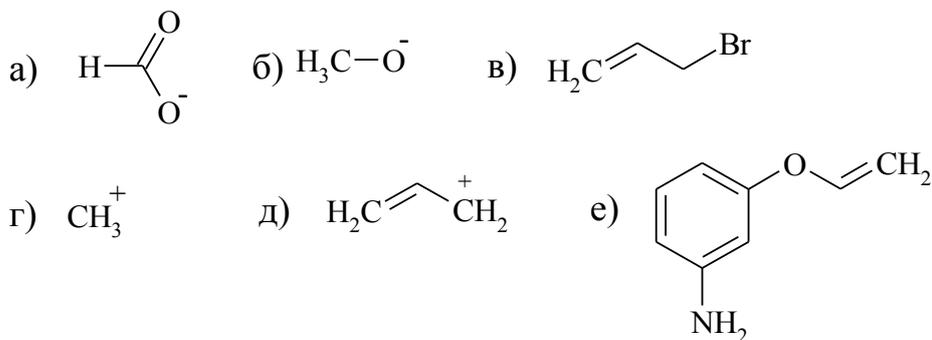
- д)  ;

- е) 

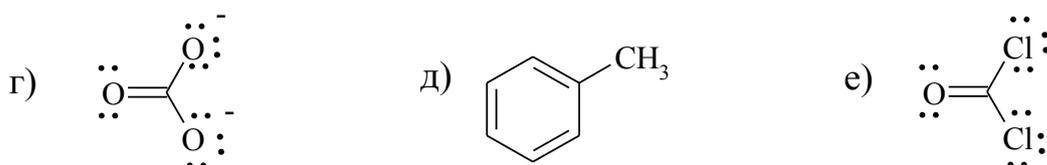
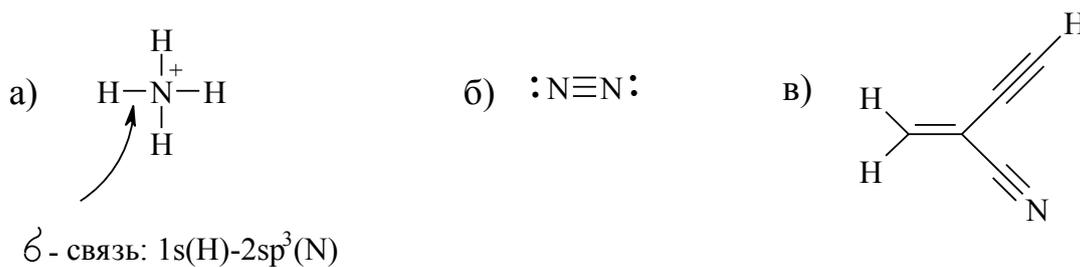
5. Какие виды гибридизации возможны для атома углерода в органических молекулах? Объясните в каждом случае, какова форма и пространственная направленность атомных орбиталей. Определите гибридизацию атомов C, N, Cl, O в следующем соединении:



6. Укажите частицы, все атомы которых лежат в одной плоскости.



7. Дайте определение σ - и π -связям. Укажите, какие из связей в нижеприведенных соединениях относятся к σ - или π -типу, а также типы орбиталей, участвующих в их образовании (в качестве иллюстрации это сделано для первого соединения).

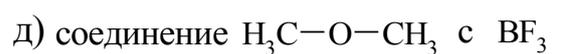
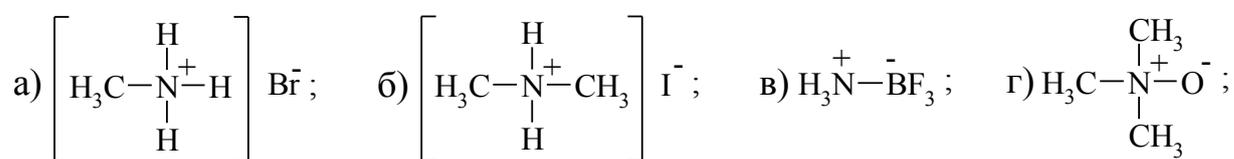


8. Нарисуйте атомно-орбитальные модели молекул:



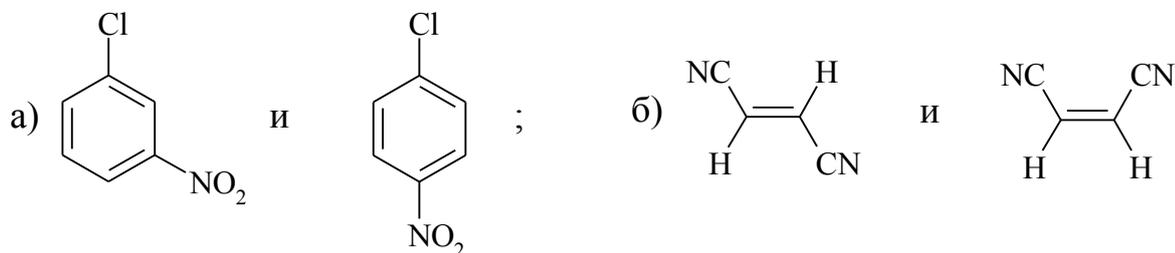
Каково пространственное строение этих молекул? Какие АО участвуют в образовании связей в этих соединениях?

9. В каком случае донорно-акцепторное взаимодействие приводит к семиполярной связи? В чем ее отличие от ионной и ковалентной? Какие из приведенных соединений имеют семиполярную связь?



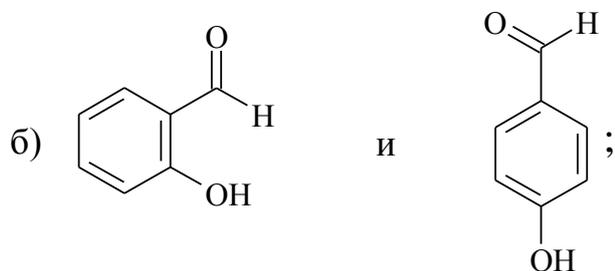
10. Длина связи C=C составляет 0.134 нм, связи Н-Н – 0.06 нм; вычислите длину связи С-Н при втором углеродном атоме в соединении $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$. Коротче она или длиннее, чем одна из связей С-Н при атоме C_3 ? Почему?

11. Какое соединение в каждой из перечисленных ниже пар имеет больший дипольный момент?



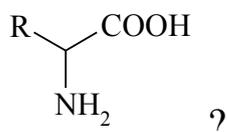
12. Укажите более высококипящее вещество в каждой паре:

а) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$;



в) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{Br}$ и $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Br}$.

13. Амины RNH_2 (где R – углеводородные радикалы C_1-C_6) весьма летучи. Они определяют неприятный запах некоторых растений (борщевик обыкновенный, аронник пятнистый и др.), который привлекает к их соцветиям насекомых, питающихся падалью. Летучестью обладают также низшие карбоновые кислоты (например, муравьиная кислота HCOOH – летучий феромон тревоги муравьев). Чем можно объяснить причину отсутствия летучести у α -аминокислот:



2. СТРУКТУРЫ ЛЬЮИСА. КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАГЕНТОВ И РЕАКЦИЙ. СТАБИЛЬНОСТЬ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ЧАСТИЦ

1. Напишите формулы Льюиса (электронные формулы) для приведенных соединений. Поставьте на всех атомах, не являющихся нейтральными, знаки зарядов.

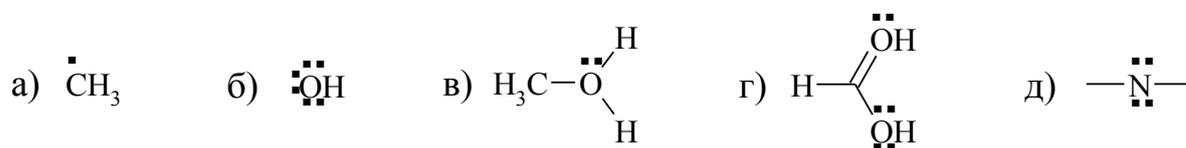
- а) CH_3COONa ацетат натрия;
 б) CH_3NO_2 нитрометан;
 в) CH_3NHNa метиламид натрия;
 г) HCOOH муравьиная кислота;
 д) $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ метансульфокислота;
 е) HN_3 азотистоводородная кислота;
 ж) $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ диметилсульфоксид.

2. Дополните атомы в указанных соединениях неподеленными электронными парами и поставьте, где необходимо, заряды:

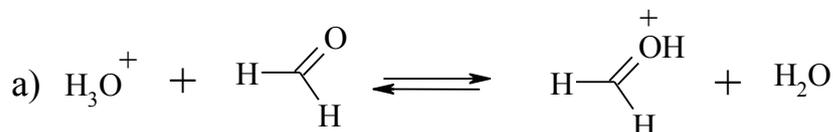
- а) $\text{CH}_3\text{-NH}_2$; б) $[\text{CH}_3\text{-NH}_3]\text{Cl}$; в) $[\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{H}}{\underset{|}{\text{O}}}\text{H}]\text{Br}$; г) $\text{H}_3\text{C-OH}$.

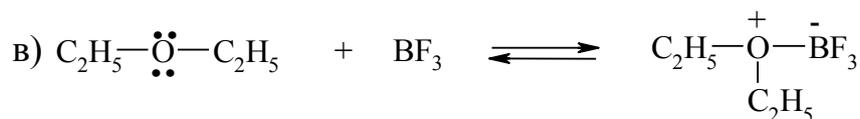
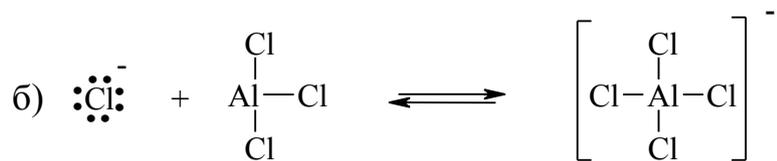
Укажите, какие типы химической связи имеются в молекулах этих соединений.

3. Определите в приведенных структурах заряды.

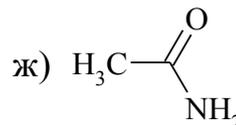
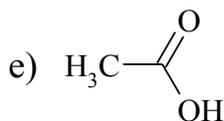
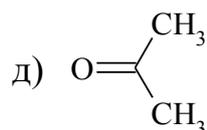
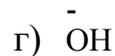


4. Каждая из следующих реакций представляет собой реакцию между кислотой Льюиса и основанием Льюиса. Укажите кислоту Льюиса и основание Льюиса среди исходных соединений в каждой реакции.

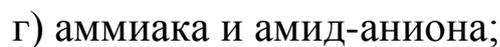
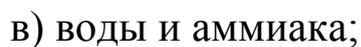
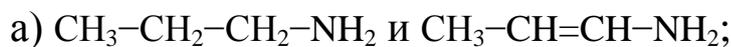




5. Каковы сопряженные кислоты следующих оснований?



6. Сравните основность следующих соединений:

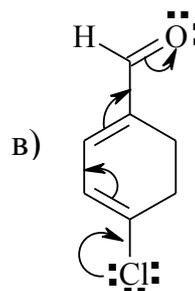
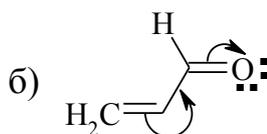
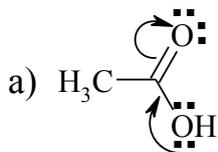


7. Расположите соединения в ряд по уменьшению pK_a :



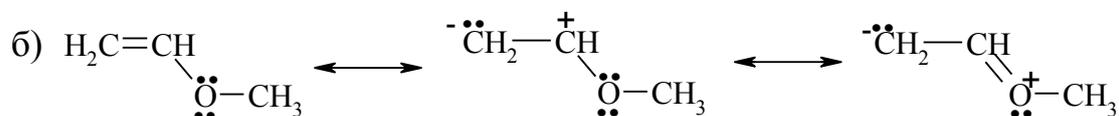
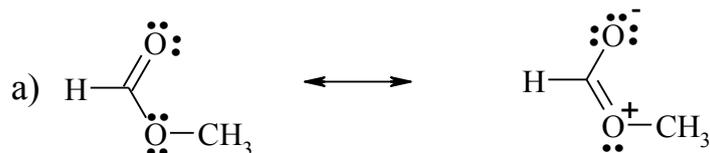
Объясните причину наблюдаемой последовательности изменения кислотности.

8. В формулах приведенных соединений делокализация электронов показана изогнутыми стрелками:



Опишите строение этих соединений набором предельных (резонансных) структур.

9. Ниже представлены предельные структуры, описывающие строение метилформиата (а) и винилметилового эфира (б):

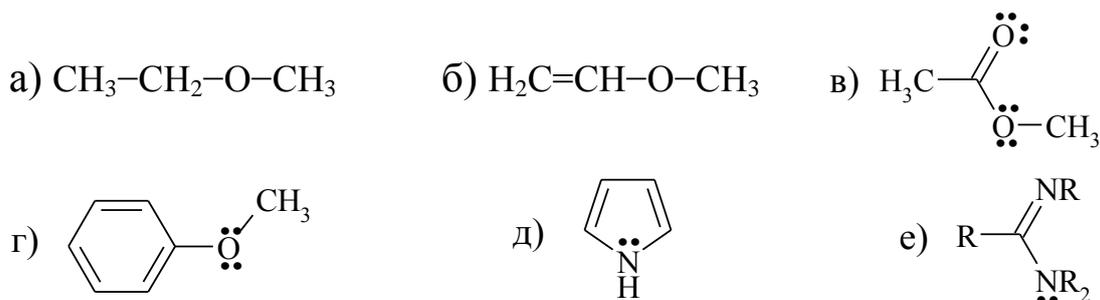


Опишите делокализацию электронов в указанных соединениях одной структурной формулой, дополненной изогнутыми стрелками.

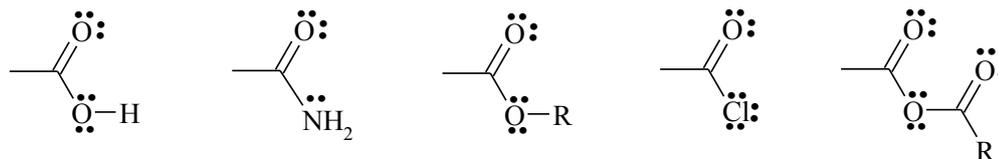
10. Приведите граничные структуры для соединений:

а) HN_3 азотистоводородная кислота; б) CH_3CN ацетонитрил.

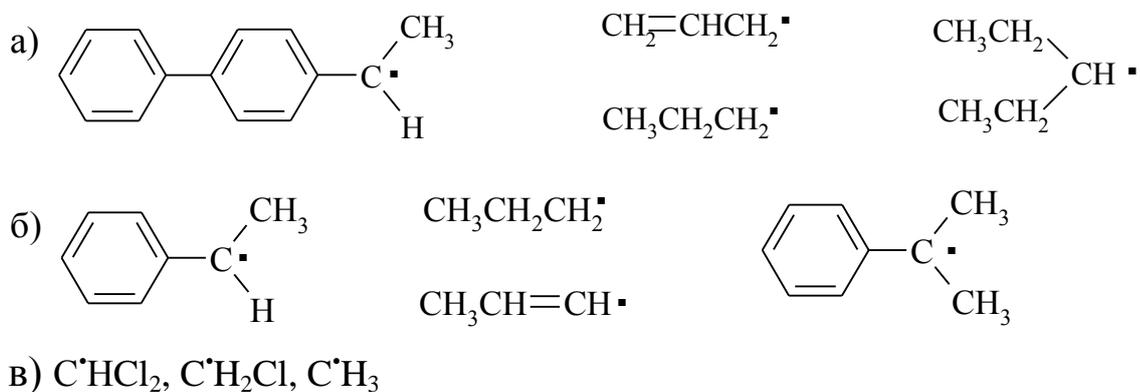
11. Укажите электронные эффекты, производимые гетероатомами в следующих соединениях:



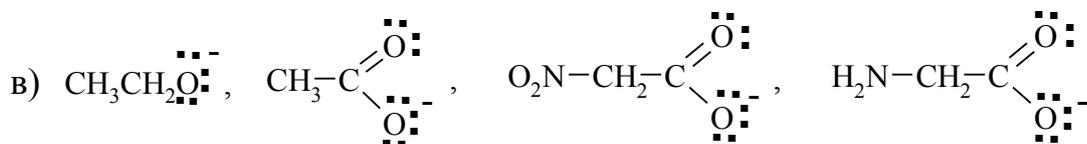
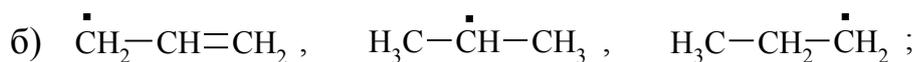
12. Расположите перечисленные ниже группы в порядке возрастания -М-эффекта:



13. Расположите в ряд в порядке увеличения стабильности следующие радикалы:



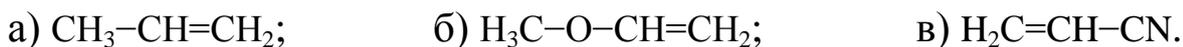
14. Расположите частицы в порядке увеличения стабильности:



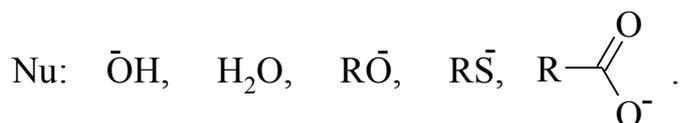
15. Дайте определения понятиям:

- гетеролитический разрыв σ -связи;
- гомолитический разрыв σ -связи;
- электрофил;
- нуклеофил;
- реакция радикального замещения;
- реакция электрофильного присоединения.

16. Какое из соединений будет легче вступать в реакции $\text{A}_{\text{D}}\text{E}$ типа (по $\text{C}=\text{C}$ -связи) и почему?



17. Расположите перечисленные ниже реагенты в порядке возрастания их нуклеофильной активности в реакции с одним и тем же субстратом.

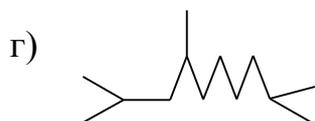
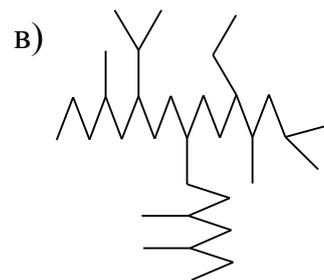
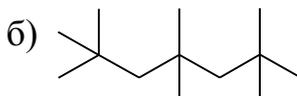
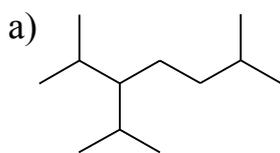


3. АЛКАНЫ

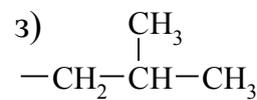
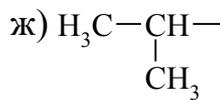
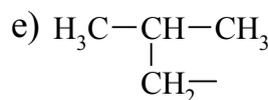
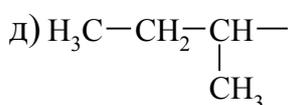
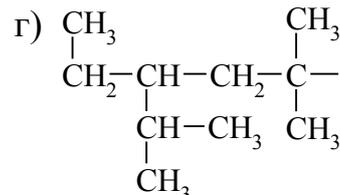
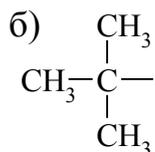
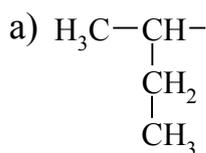
1. Учитывая имеющиеся закономерности, определяющие взаимосвязь физических свойств алканов с их строением, расположите углеводороды в порядке уменьшения их температур кипения:

- а) 3,3-диметилпентан; б) *n*-гептан; в) 2-метилгептан;
г) *n*-пентан; д) 2-метилгексан.

2. С помощью языка сжатых формул приведены углеводороды. Напишите эквивалентные им полные структурные формулы и назовите их по рациональной номенклатуре (а, б, г) и номенклатуре IUPAC.



3. Назовите приведенные алкилы. Отметьте идентичные.



4. Напишите структурные формулы соединений, назовите их по систематической номенклатуре:

а) метилизобутилметан;

б) метилди-*трет*-бутилметан;

в) изопропилизобутилметан.

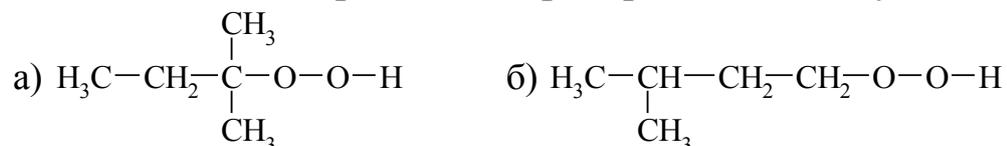
5. Напишите структурную формулу наиболее богатого метильными группами углеводорода состава C_8H_{18} , получите его всеми возможными способами.

6. Алкан имеет плотность паров по воздуху 4.414. Определите брутто-формулу алкана.

7. Установите строение карбоновой кислоты, которая при сплавлении со щелочью образует изобутан, а электролиз водного раствора ее соли приводит к 2,5-диметилгексану. Напишите схемы реакций.
8. Что понимают под термином "конформация молекулы"? Учитывая вращение только вокруг указанной чертой связи, приведите формулы Ньюмена для наиболее устойчивых конформеров:
а) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$; б) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$.
9. Напишите реакцию монохлорирования 2-метилбутана. Опишите отдельные стадии свободнорадикального цепного процесса. Какие углеводородные радикалы образуются на лимитирующей стадии? Сравните их устойчивость. Какое направление реакции будет более вероятным?
10. Установите строение углеводорода C_6H_{14} , при монобромировании которого образуется третичное бромпроизводное $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$. Углеводород C_6H_{14} может быть получен по способу Вюрца и по Кольбе без побочных продуктов (привести реакции).
11. С помощью каких реакций можно осуществить переходы:
а) пропан \rightarrow 2,3-диметилбутан;
б) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH} \rightarrow$ 2-нитробутан?
12. а) Фотохимическое окисление 2-метилпентана дает гидропероксид, образованию которого способствует присутствие инициатора - пероксида бензоила. Приведите структуру этого гидропероксида и механизм его образования.
б) Образовавшийся гидропероксид разлагается при нагревании, давая спирт и симметричный кетон (R_2CO). Каковы структуры продуктов разложения?
13. Осуществите крекинг 2,2-диметилпентана. Какие свободные радикалы могут при этом образоваться? Покажите, какие низкомолекулярные углеводороды (алканы и алкены) могут быть получены в результате последующих превращений радикалов.

изменится состав монозамещённых триптана при бромировании, если соотношение реакционных способностей связи С–Н у первичного, вторичного и третичного атомов углерода составляет 1 : 32 : 1600?

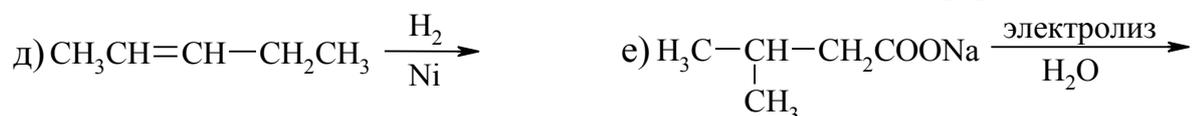
19. Напишите схемы распада гидропероксидов следующего строения:



20. С какими из приведённых ниже соединений реагирует *n*-бутан при заданных условиях? Напишите эти реакции. Для реакций, отмеченных звёздочками, приведите механизмы: а) H_2SO_4 (конц.), 20°C ; б) HNO_3 (конц.), 20°C ; в) Na , 20°C ; г) Br_2 , в темноте, 20°C ; д*) Br_2 , освещение, 20°C ; е) KMnO_4 , H_2O , 20°C ; ж*) HNO_3 (разб.), 140°C , давление; з) O_2 , пламя; и) HBr ; к) $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$, освещение, 20°C ; л) I_2 , освещение, 20°C ; м) CoF_3 (изб.).

21. При хлорировании эквимольной смеси этана и неопентана (тетраметилметана) этилхлорид и неопентилхлорид образуются в соотношении 1:2.3. Определите относительные скорости реакций замещения атомов водорода в этих соединениях.

22. Назовите алканы, являющиеся продуктами следующих реакций:

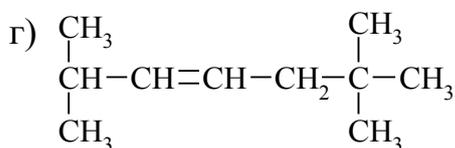
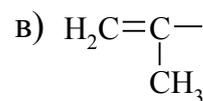
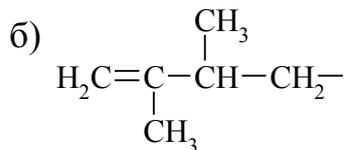
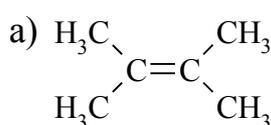


23. Какое строение имеет углеводород $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, если известно, что он был получен электролизом водного раствора соли карбоновой кислоты, которая при сплавлении со щёлочью образует тетраметилметан?

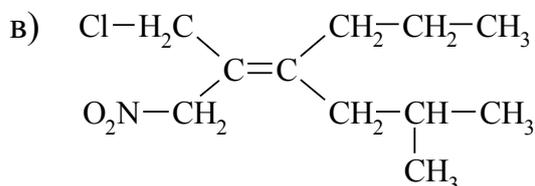
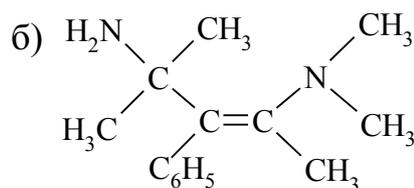
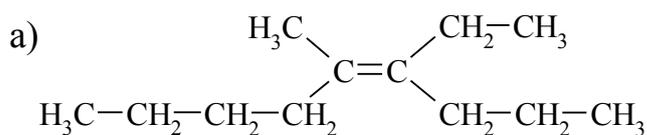
24. Установите строение алкилиодида, который при нагревании с HI дает изобутан, а с Na образует 2,5-диметилгексан. Приведите схемы реакций.

4. АЛКЕНЫ

1. Назовите приведенные ниже соединения и радикалы по номенклатуре IUPAC.



2. Назовите алкены и обозначьте их конфигурации по E, Z-системе.



3. Напишите формулы E- и Z-изомеров 1-хлор-2-бромбутена-1, 1-хлор-1-бромбутена-1 и 3,6-диметил-4-*трет*-бутилгептена-3.

4. Представьте схемы синтеза следующих соединений:

а) пропилена из метилацетилена;

б) пентена-2 из 2-бромпентана, из пентанола-1, из 2,2-дибромпентана;

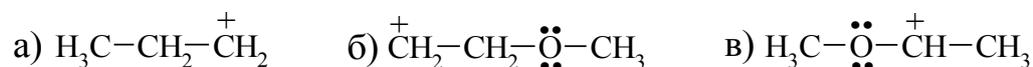
в) 2-метилгексена-2 из спирта, из алкилгалогенидов.

5. Предложите наиболее целесообразные пути синтеза 2,4-диметилпентена-1 и 2,4-диметилпентена-2 из одного и того же исходного соединения - 2,4-диметил-2-хлорпентана. Представьте переходные состояния, предшествующие образованию данных алкенов.

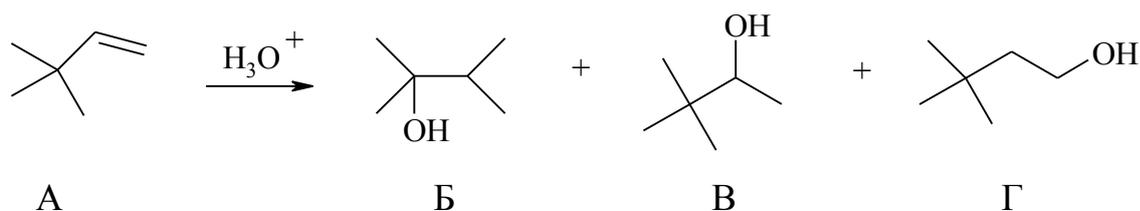
6. Нарисуйте атомно-орбитальную модель диимина N_2H_2 . Какова гибридизация атома азота в этом соединении? Было показано, что из

двух возможных изомеров диимина только один способен восстанавливать алкены. Объясните причину этого явления.

7. Какие частицы называются карбокатионами? Расположите следующие карбокатионы в порядке возрастания их устойчивости:



8. Гидратация соединения А в присутствии кислоты приводит к продуктам Б и В, но не Г.



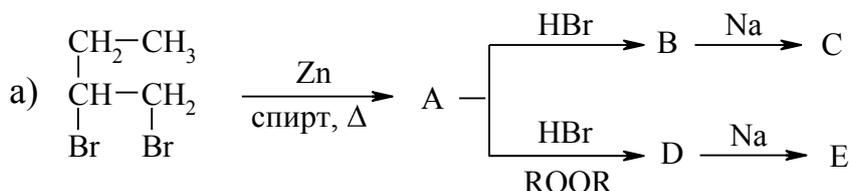
Объясните, почему это происходит.

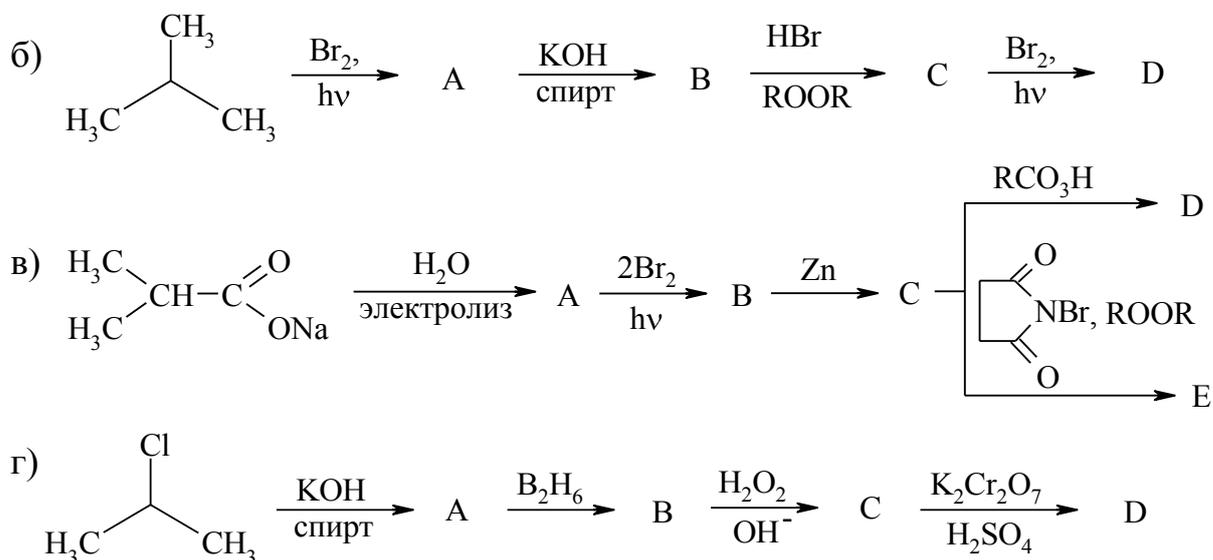
9. Как химическим путем можно разделить смесь *n*-пентана и пентана-1?

10. Установите строение мономера, если известно, что его димер в результате озонлиза образует смесь ацетона и триметилуксусного альдегида.

11. Напишите структурную формулу соединения состава C_6H_{12} , если известно, что оно обесцвечивает бромную воду, при гидратации образует третичный спирт состава $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ (т.е. OH -группа находится при третичном атоме углерода), а при окислении хромовой смесью - ацетон и пропионовую кислоту ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$). Напишите уравнения реакций.

12. Напишите уравнения всех последовательных реакций:

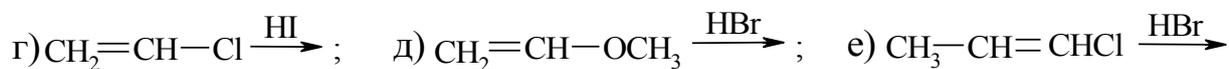
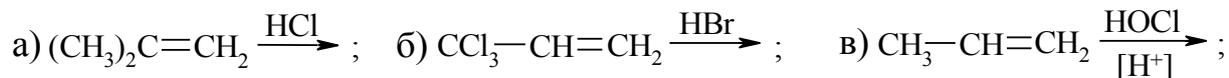




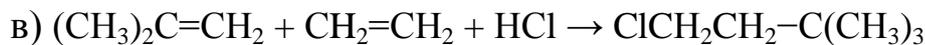
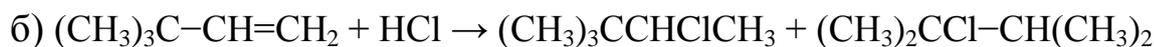
13. Какие продукты образуются при взаимодействии α,α -диметилэтилена с: 1) хлором; 2) хлором в CH_3OH ; 3) HBr в темноте; 4) $\text{HBr} + \text{ROOR}$; 5) KMnO_4 в нейтральной среде при низкой температуре; 6) KMnO_4 в кислой среде при повышенной температуре; 7) дибораном с последующей обработкой уксусной кислотой.
14. Расположите в порядке увеличения скорости взаимодействия с HBr следующие соединения (ответ аргументируйте):
 а) этилен, пропилен, трифторметилэтилен, винилхлорид;
 б) 1-хлорбутен-1, бутен-1, бутен-2, 1-хлорбутен-2.
15. Из пропилена получите 1-бромпропан, 2-бромпропан, 3-бромпропен.
16. При выдерживании тетраметилэтилена с каталитическим количеством H_3PO_4 образуется смесь 2,3-диметилбутена-1 (31%), 3,3-диметилбутена-1 (3%) и исходного 2,3-диметилбутена-2 (61%). Объясните данный факт.
17. Какие реагенты надо использовать для получения 3,4-диметилгексена-3 из следующих веществ:
 а) 3,4-диметил-3,4-дихлоргексан; б) 3-бром-3,4-диметилгексан;
 в) метилэтил-втор-бутилкарбинол $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$?

18. Для 1-пентена и для *цис*- и *транс*-2-пентенов были найдены следующие теплоты сгорания: 3367.6, 3378.4 и 3371.7 кДж/моль. Какая величина соответствует каждому изомеру?

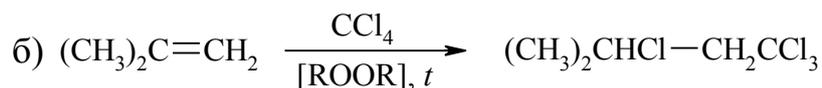
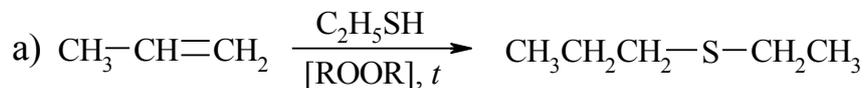
19. Предскажите главные продукты реакций:



20. Объясните результаты приведённых реакций:



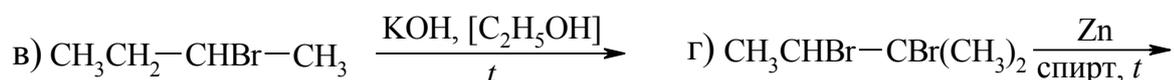
21. Приведите механизмы следующих реакций:



22. Напишите полные уравнения восстановления 1-бутена в указанных условиях: а) H_2 [Pt]; б) H_2 [Ni Ренея]; в) $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ [H_2O_2 , CuCl_2]; г) V_2H_6 , затем CH_3COOH ; д) H_2 [$\text{RhCl}_3+(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$, бензол]. Дайте определение таким понятиям, как гетерогенное и гомогенное каталитическое гидрирование.

23. Приведите полные уравнения реакций окисления 2-пентена в следующих условиях: а) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}$ [CH_2Cl_2 , 25°C]; б) KMnO_4 [H_2O , 0°C]; в) OsO_4 , затем NaHSO_3 [H_2O]; г) O_3 , затем Zn в CH_3COOH ; д) KMnO_4 [H_2SO_4 , t°]; е) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [H_2SO_4 , t°].

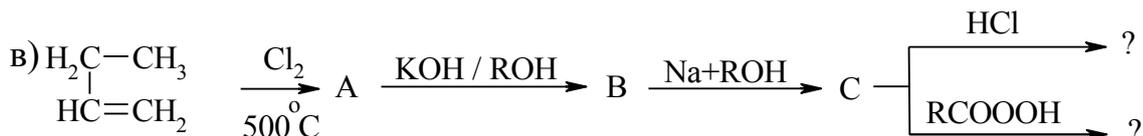
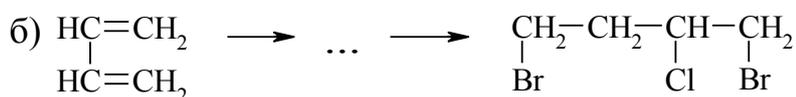
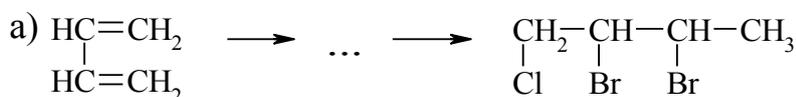
24. Напишите уравнения реакций и назовите образующиеся алкены.



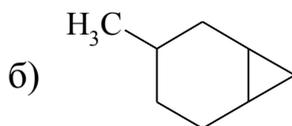
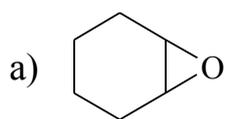
Почему для дивинила эти величины являются дробными?

6. Объясните, почему теплота гидрирования пентадиена-1,4 (254.56 кДж/моль) вдвое больше теплоты гидрирования бутена-1, а у бутадиена-1,3 она составляет лишь 239 кДж/моль.
7. Почему протонирование по атомам углерода C₂ и C₃ 2-метилбутадиена-1,3 можно расценивать как несущественное?
8. Как будет протекать взаимодействие гексадиена-2,4 с эквимолярным количеством брома в следующих условиях:
 а) при низкой температуре (-15°C) (кинетический контроль);
 б) при комнатной температуре (термодинамический контроль)?

9. Осуществите превращения:



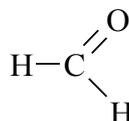
10. Исходя из ациклических органических соединений и используя любые неорганические реагенты, предложите синтез следующих соединений:



11. Какова структурная формула углеводорода C₆H₁₀, который при озонлизе образует смесь диацетила и формальдегида?

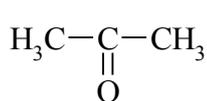


диацетил

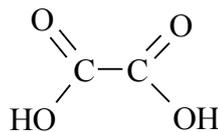


формальдегид

12. При окислении углеводорода C_8H_{14} образуется ацетон и щавелевая кислота. Какова структурная формула этого углеводорода?

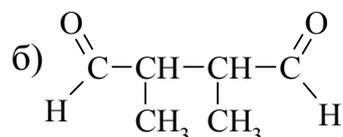
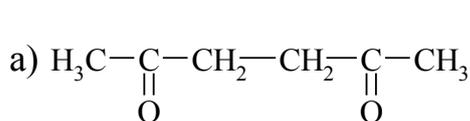


ацетон

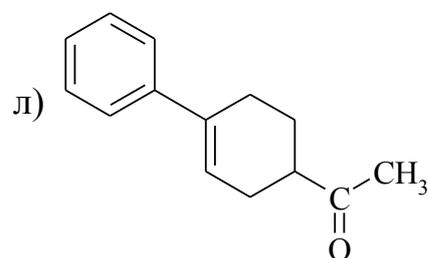
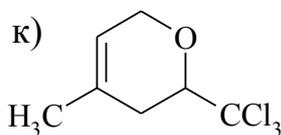
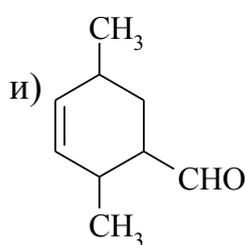
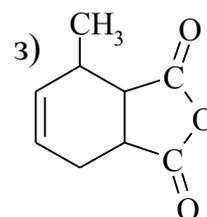
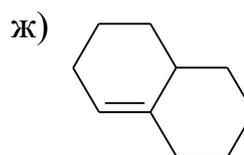
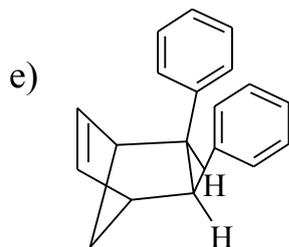
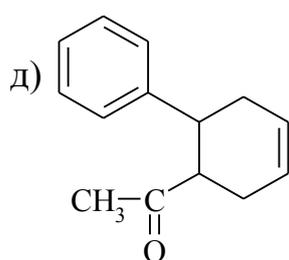
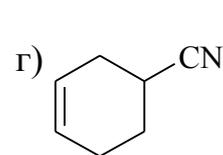
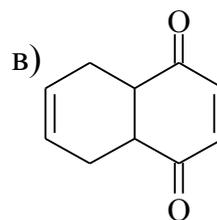
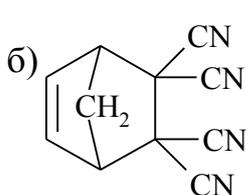
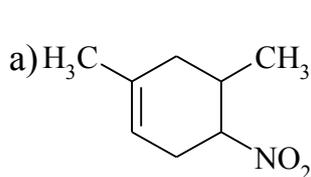


щавелевая кислота

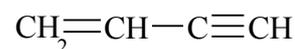
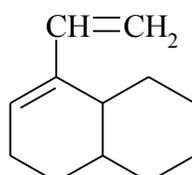
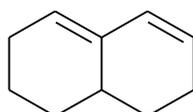
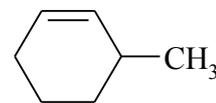
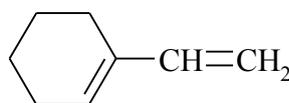
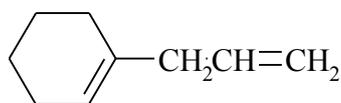
13. Установите строение полимеров, при озоноллизе которых образуются соединения:



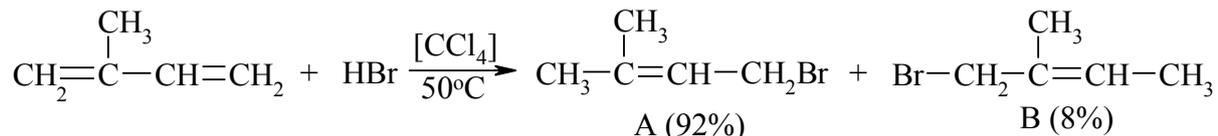
14. Укажите диены и диенофилы, при взаимодействии которых образуются следующие аддукты реакции Дильса-Альдера:



15. Какие из изображённых ниже соединений могут выступать в роли диена в реакции Дильса-Альдера?

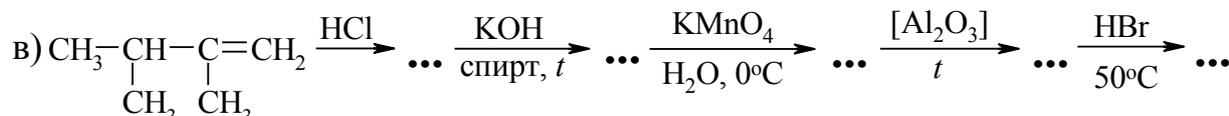
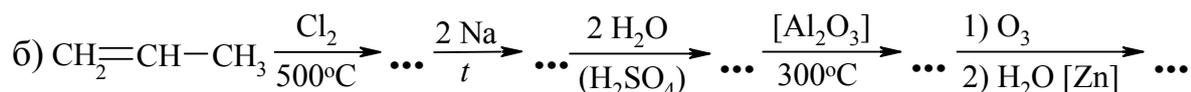


16. Объясните высокий выход продукта (А) в реакции



17. Изобразите конфигурации цепей полимеров, полученных из 1,3-бутадиена в результате: а) *цис*-1,4-присоединения; б) *транс*-1,4-присоединения.

18. Назовите соединения, образующиеся в следующих реакциях:



6. АЛКИНЫ

1. Напишите структурные формулы следующих ацетиленовых углеводородов:

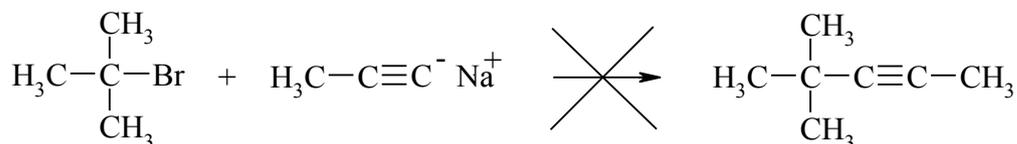
- | | |
|------------------------------------|--------------------------------|
| а) диизопропилацетилен; | г) <i>трет</i> -бутилацетилен; |
| б) <i>втор</i> -бутиламилацетилен; | д) вирилацетилен; |
| в) октадиен-1,7-ина-4; | е) пердейттеропропина. |

Назовите их по систематической номенклатуре.

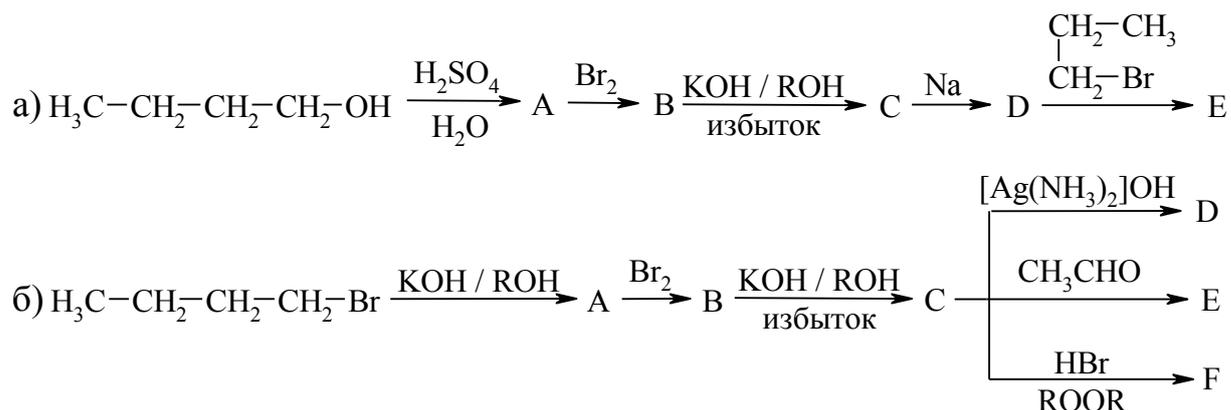
2. С использованием каких реагентов можно осуществить следующие превращения:

- а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$;
 б) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{CH}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$;
 в) $\text{HC}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{H}_3\text{CCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$?

3. Почему нельзя получить 4,4-диметилпентин-2 с помощью реакции, приведенной ниже?

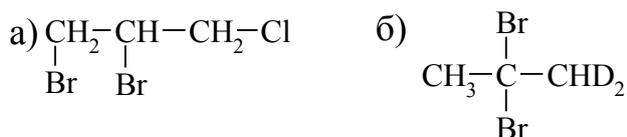


4. Сколько молекул бромистоводородной кислоты можно отщепить от 1,2-дибромциклогексана при действии амида натрия?
5. При действии амида натрия на ацетилен получают соединение, которое после обработки изопропилхлоридом образует соединение А, содержащее тройную связь. Соединение А при обработке раствором хлора в воде дает соединение Б. Что более реакционно-способно по отношению к нуклеофильной атаке - соединение Б или вещество, полученное при гидратации соединения А в присутствии соли ртути?
6. Как объяснить:
- а) изменение кислотных свойств в ряду:
ацетилен ($pK_a = 26$) > этилен ($pK_a = 36$) > этан ($pK_a > 40$);
- б) более кислые свойства цианистого водорода по сравнению с ацетиленом?
7. Определите, что является кислотой, а что основанием в нижеприведенных реакциях:
- а) $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{NH}_2^- \rightleftharpoons \text{HC}\equiv\text{C}^- + \text{NH}_3$; б) $\text{HC}\equiv\text{C}^- + \text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{HC}\equiv\text{CH} + \text{NH}_3$
8. Расположите приведенные углеводороды в порядке возрастания их реакционной способности в реакциях электрофильного присоединения:
- а) пропилен; б) метилацетилен; в) 2-метилпентадиен-2,4.
9. Напишите полные уравнения всех последовательных реакций. Назовите полученные соединения.



Для стадии F приведите механизм реакции.

10. Предложите наиболее целесообразные пути синтеза следующих соединений, используя в качестве исходного вещества ацетилен.

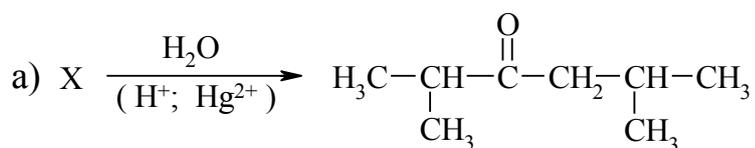


11. Диметилацетилен восстановили до олефина (Na/NH₃), а затем продукт окислили по Вагнеру. Какой гликоль получился?

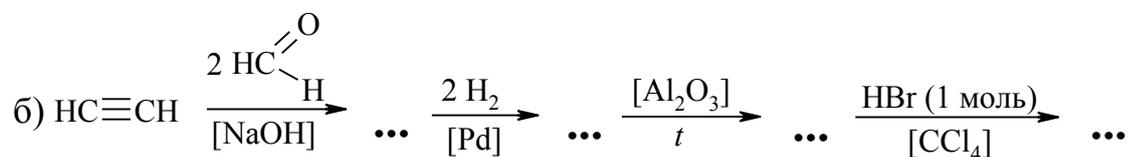
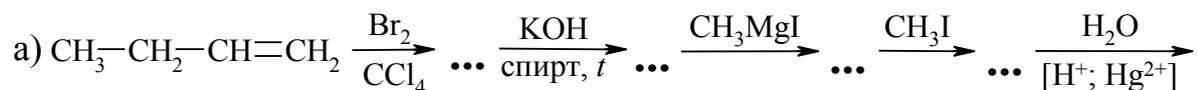
12. Напишите реакции 2-пентина с указанными реагентами: а) H₂ (1 моль) [Pd, PbO]; б) Br₂ (1 моль); в) Na; NH₃ (ж); г) B₂H₆, затем CH₃COOH. Каков стереохимический результат каждой реакции? Приведите объяснения.

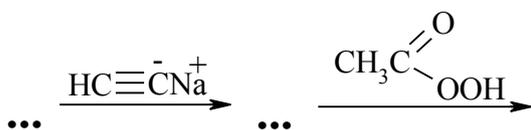
13. Учитывая разную реакционную способность этиленовой и ацетиленовой связей, предскажите, как пойдёт взаимодействие аллилацетилена с указанными реагентами: а) Br₂ (1 моль); б) HBr (1 моль); в) CH₃CO₃H (1 моль); г) H₂O [H⁺]; д) H₂O [H⁺, Hg²⁺].

14. Какие алкины (X, Y) следует использовать в указанных реакциях?



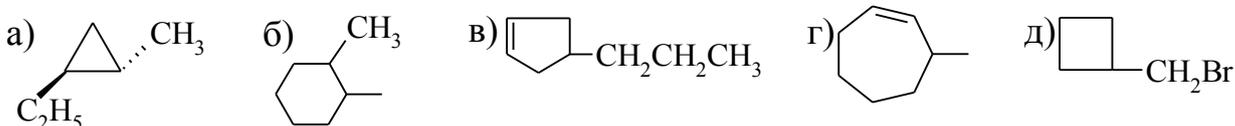
15. Напишите полные уравнения всех последовательных реакций. Назовите полученные соединения.





7. АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

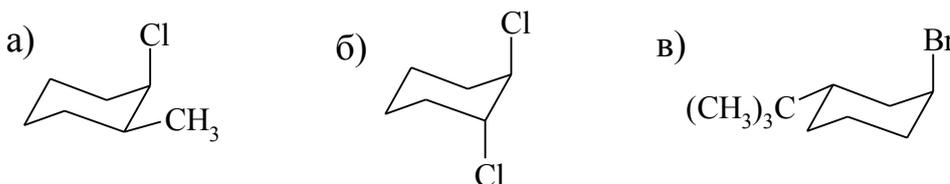
1. Назовите следующие соединения и радикалы:



2. Напишите структурные формулы: а) *цис*-1,2-дибромциклогексана; б) *транс*-1,2-дибромциклогексана; в) *цис*-1,3-дибромциклогексана.

3. Какие конформации возможны для *транс*-циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты? Изобразите их. Какая из них является более устойчивой?

4. Определите конфигурации и конформации производных циклогексана. Назовите их.



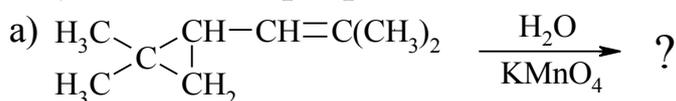
5. Изобразите стереохимические формулы (конформация «кресло») *a,e*-, *a,a*- и *e,e*-1-метил-3-этилциклогексана. Какие из них являются *цис*- и какие *транс*-изомерами?

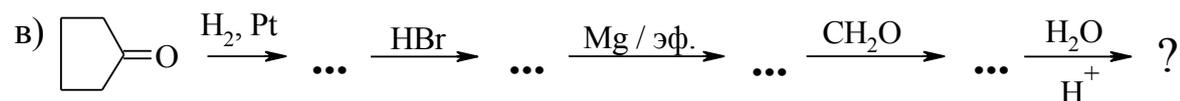
6. Дипольный момент *транс*-1,2-дибромциклогексана равен 2.1 Д. Какой вывод можно сделать о конформации этого соединения?

7. Получите следующие соединения:

- а) 1,2-диметилциклобутан; б) метилциклопропан;
в) 1,2-диметилциклогексан (из соответствующей двухосновной кислоты).

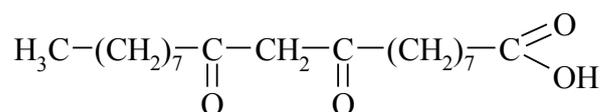
8. Осуществите превращения:



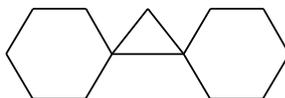


9. Предложите способ очистки циклопропана от следов пропилена. Напишите схему реакции.

10. Какое строение имеет стрекуловая кислота, входящая в состав жиров, если она обесцвечивает бромную воду, а при озонлизе образует только 9,11-диоксононадекановую кислоту:

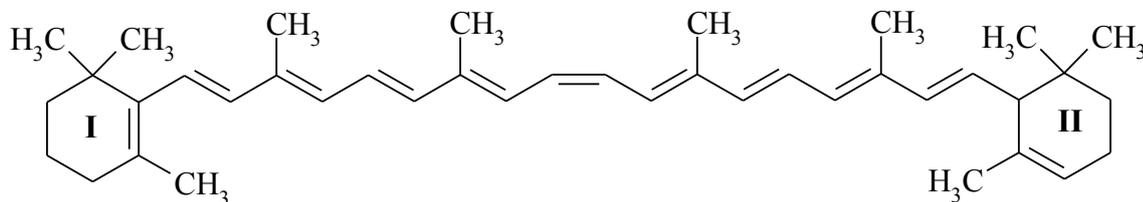


11. В состав реактивного топлива (США) входит углеводород строения:



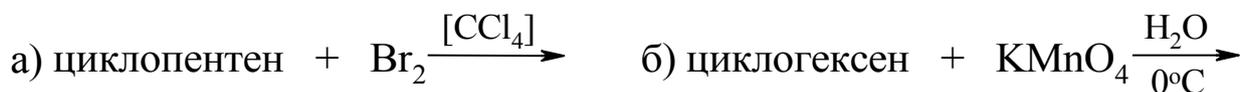
К какому типу алициклических соединений он относится? Напишите для него реакцию с хлористым водородом.

12. Назовите по международной номенклатуре с указанием конфигурации двойных связей α -каротин (провитамин «А», содержится в моркови и некоторых других плодах и овощах).



Какой из циклов в первую очередь вступит в реакцию гидратации (кислотный катализ)? Укажите положение гидроксильных групп в циклах I и II продуктов реакции.

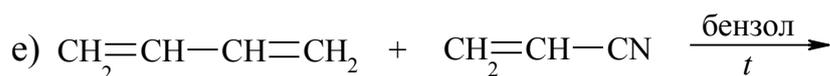
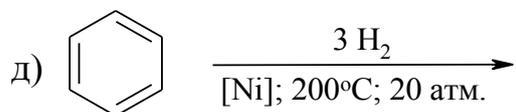
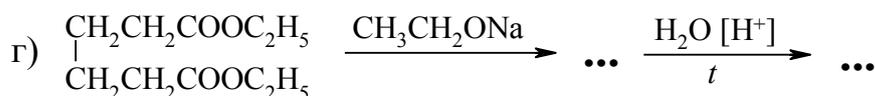
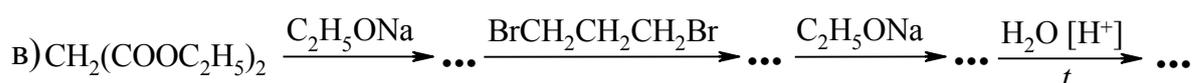
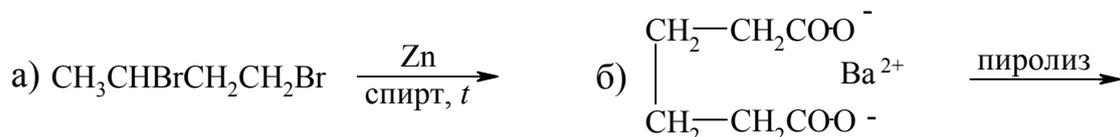
13. Предскажите стереохимический результат следующих реакций:



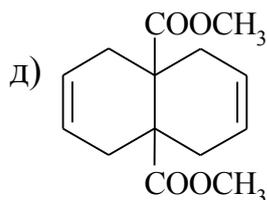
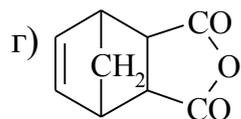
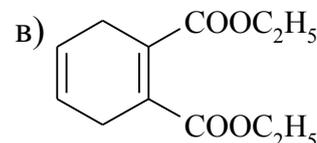
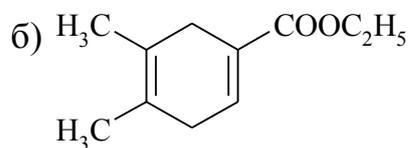
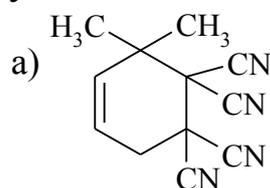


14. Какую конформацию и конфигурацию имеет 2,2,6-триметил-1-хлорциклогексан, если известно, что соединение легко отщепляет HCl в условиях E2-реакции?

15. Назовите алициклические соединения, которые являются продуктами следующих реакций:



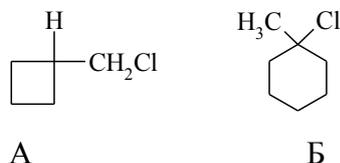
16. Определите, из каких диенов и диенофилов были синтезированы указанные соединения:



17. Соединение состава C₇H₁₄ присоединяет бром с образованием вещества C₇H₁₄Br₂, но не реагирует с KMnO₄ в воде при комнатной температуре. Приведите возможные структурные формулы для

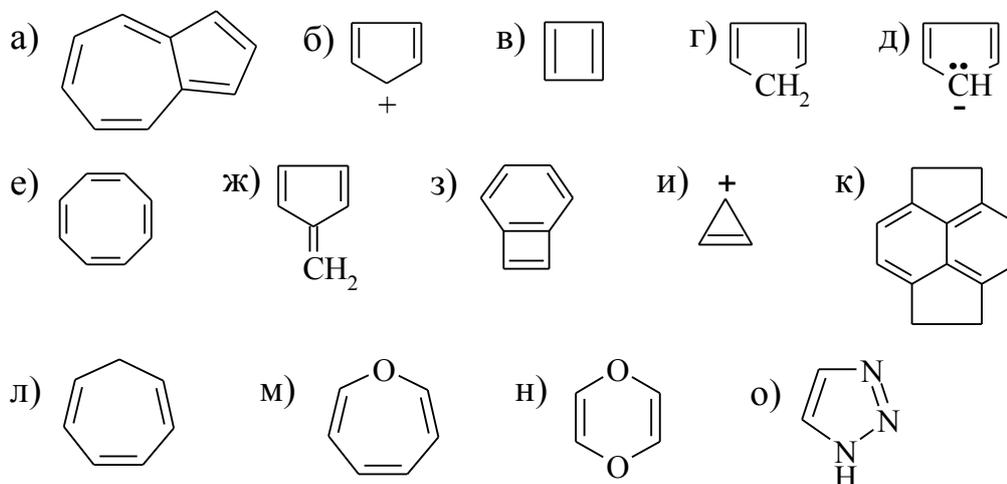
исходного соединения, если известно также, что оно является *цис*-изомером, который нельзя разделить на энантиомеры?

18. В условиях ионного присоединения метиленикклобутан реагирует с HCl, образуя соединение А; метиленикклогексан в тех же условиях дает соединение Б. Объясните данные факты.



8. УГЛЕВОДОРОДЫ РЯДА БЕНЗОЛА

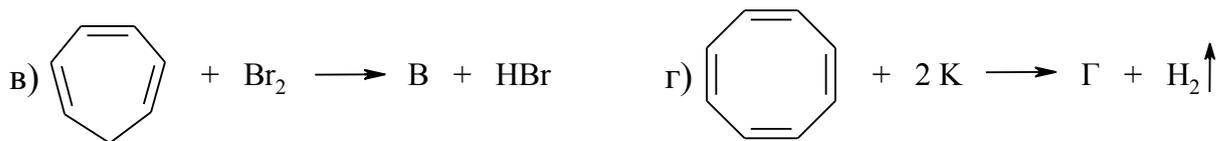
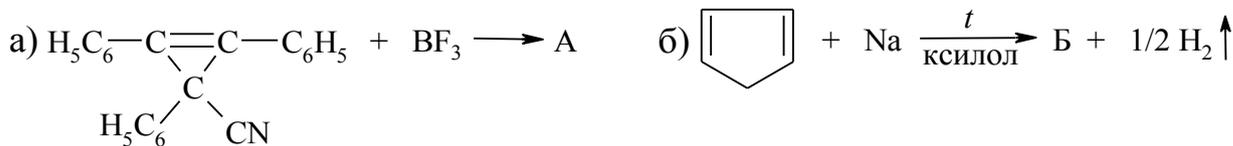
1. Дайте современную интерпретацию понятия "ароматичность". Перечислите критерии ароматичности. Сформулируйте правило Хюккеля. Какие из приведенных структур являются ароматическими и антиароматическими?



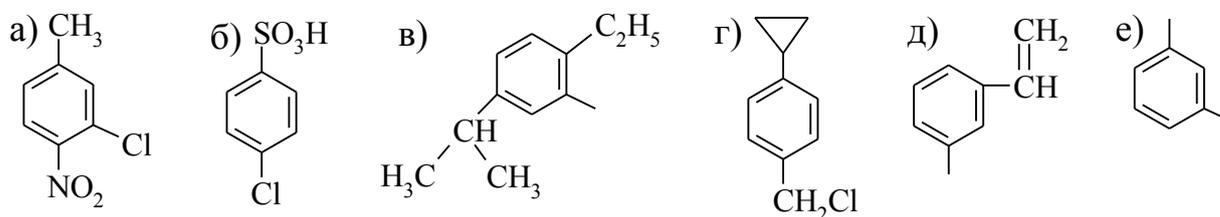
2. Оцените устойчивость нижеприведенных соединений по относительной энергии молекулярных орбиталей в них с помощью графического метода Фроста.



3. Соединения А, Б, В и Г, являющиеся продуктами приведенных ниже реакций, обладают свойствами солей. Каково строение этих соединений? Как объяснить их образование?



4. Назовите следующие соединения и радикалы:

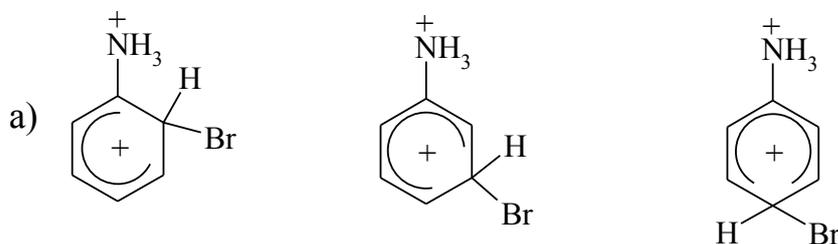


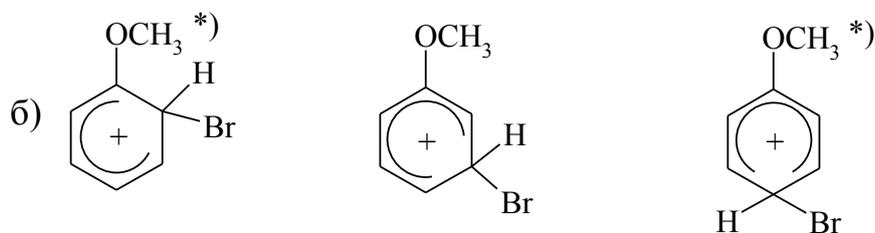
5. Напишите структурные формулы радикалов: а) бензил; б) *m*-толил; в) *n*-фенилен; г) α-фенилэтил.

6. Какие факторы влияют на количественное соотношение *орто*- и *пара*-изомеров при электрофильном замещении в бензольном ядре? Приведите примеры.

7. Представьте энергетическую диаграмму для нитрования бромида фенилтриметиламмония в *мета*- и *пара*-положение.

8. Опишите строение σ-комплексов методом резонанса (набором предельных структур). Объясните появление дополнительных предельных структур у σ-комплексов, отмеченных звёздочками. Рассмотрите влияние заместителей на термодинамическую стабильность комплексов. В каждом ряду укажите наиболее устойчивый и сделайте вывод об ориентирующем характере заместителя и его влиянии на реакционную способность бензольного кольца к электрофильному замещению.

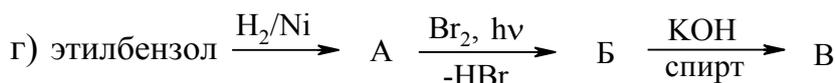
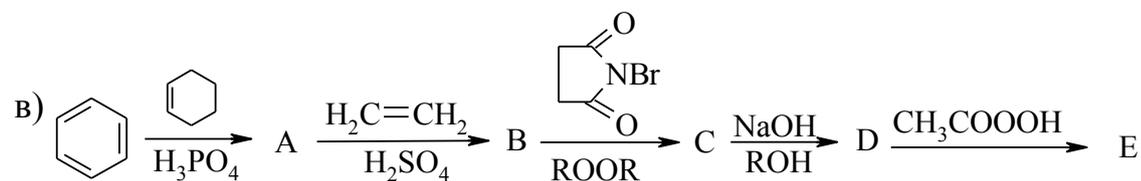




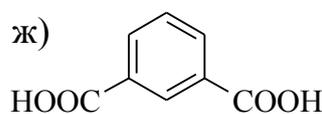
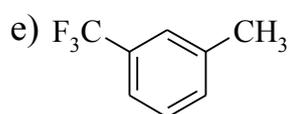
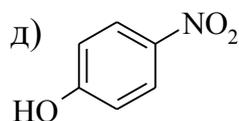
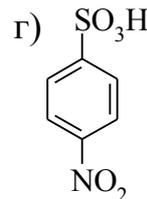
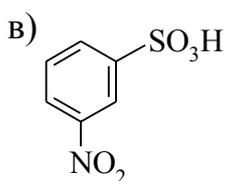
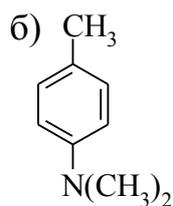
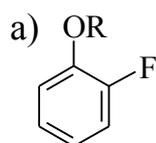
9. Сравнив резонансные структуры для случая *пара*-замещения с соответствующими структурами для *мета*-замещения при реакции нитрования, объясните, какой продукт преимущественно образуется при нитровании соединения

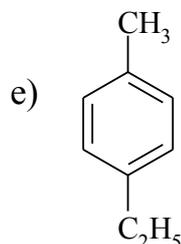
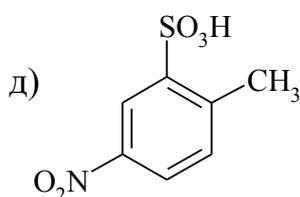
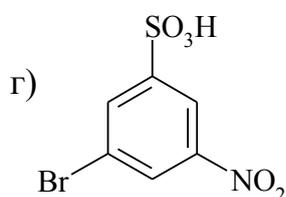
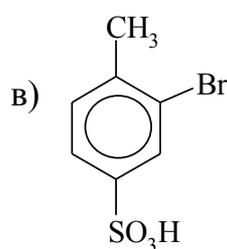
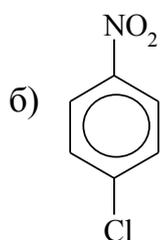
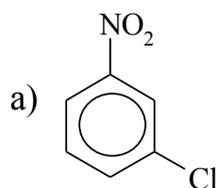


10. Осуществите превращения:



11. Определите положение, в которое преимущественно будет протекать электрофильное замещение, для следующих соединений:

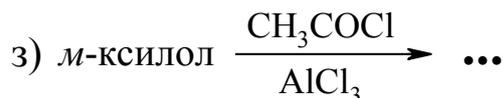
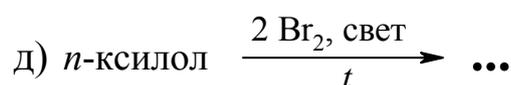
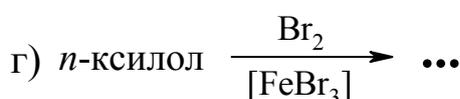
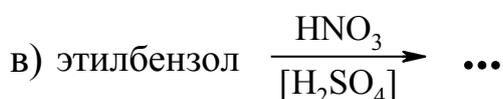
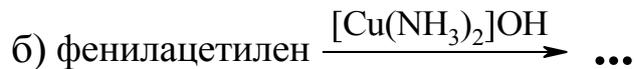




19. При нитровании цимола (4-изопропилтолуола) в продуктах реакции в небольших количествах всегда содержится 4-нитротолуол. Приведите механизм образования этого соединения.

20. Какие соединения образуются из этилбензола и *n*-ксилола при действии указанных окислителей: а) O_3 , затем Zn в CH_3COOH ; б) $KMnO_4$ в присутствии разб. H_2SO_4 , t° ? Приведите полные уравнения реакций.

21. Какие соединения являются продуктами приведённых ниже реакций?

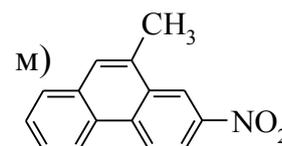
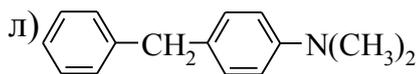
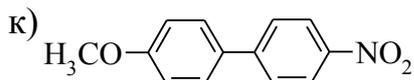
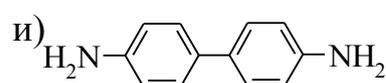
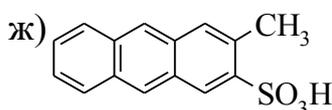
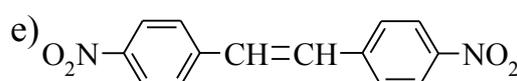
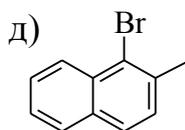
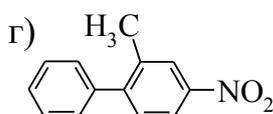
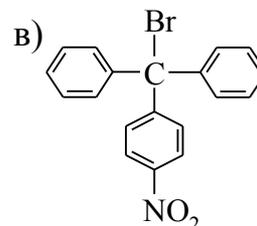
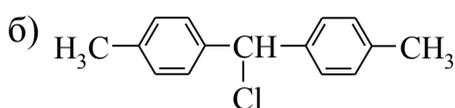
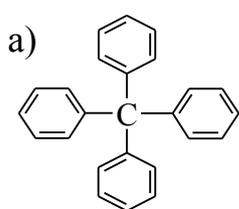


22. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения: а) 1,3-циклогексадиен \rightarrow бензол; б) стирол \rightarrow фенилацетилен; в) гептандиовая кислота \rightarrow бензол?

23. Соединение C_9H_{10} обесцвечивает бромную воду и раствор $KMnO_4$ при $0^\circ C$. При нагревании с водным раствором $KMnO_4$ образуется терефталевая кислота (1,4-бензолдикарбоновая кислота). Установите строение исходного соединения.
24. Какова формула углеводорода состава C_9H_{12} , если при окислении он образует бензолтрикарбоновую кислоту, а при бромировании эквимолекулярным количеством брома в присутствии $FeCl_3$ – только одно монобромпроизводное?
25. Определите строение соединения C_8H_8 , которое обесцвечивает бромную воду, легко полимеризуется, при окислении дает бензойную кислоту.

9. МНОГОЯДЕРНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

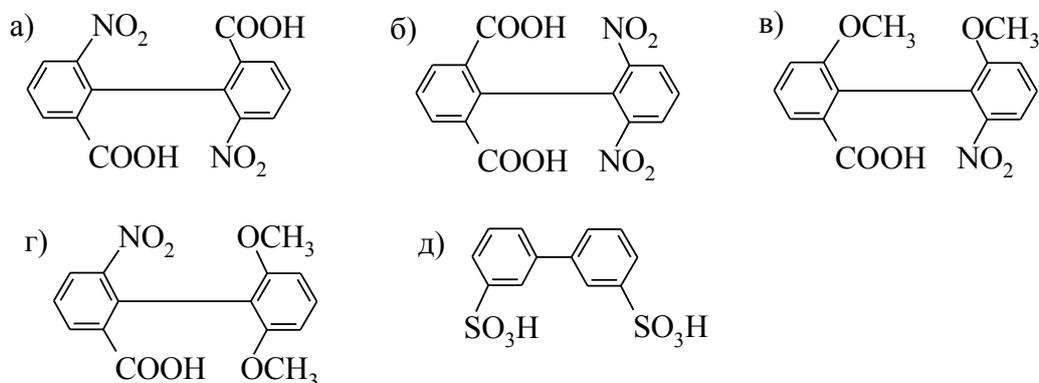
1. Назовите следующие соединения и радикалы:



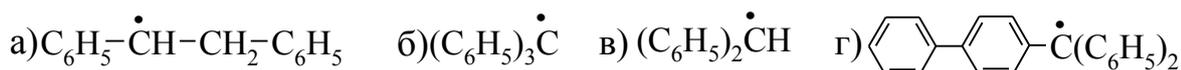
2. Приведите структурные формулы соединений: а) 1-метилнафталина; б) 2-бромнафталина; в) α -нафтола; г) β -нафтиламина; д) 1,8-динитронафталина; е) 1,4-дигидроксиафталина; ж) 1,2,3,4-тетрагидронафталина (тетралина); з) 1-гидроксиантрацена; и) 9-бромантрацена; к) антрахинона;

л) 9,10-дигидрофенантрена; м) 9-формилфенантрена; н) ализарина (1,2-дигидроксиантрахинона).

3. Какие особенности строения производных дифенила связаны с появлением у них оптической изомерии (атропоизомерии)? Из приведенных соединений выберите те, которые могут существовать в виде энантиомеров.

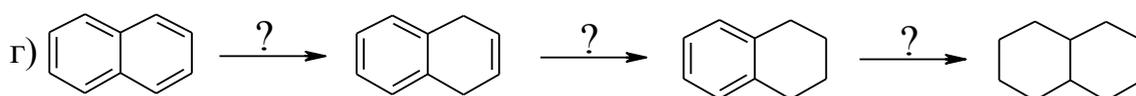
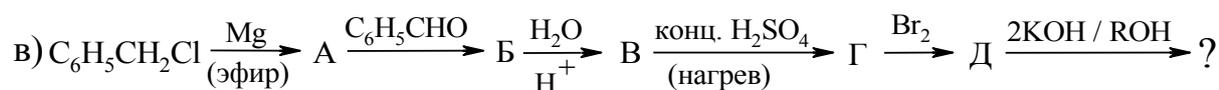
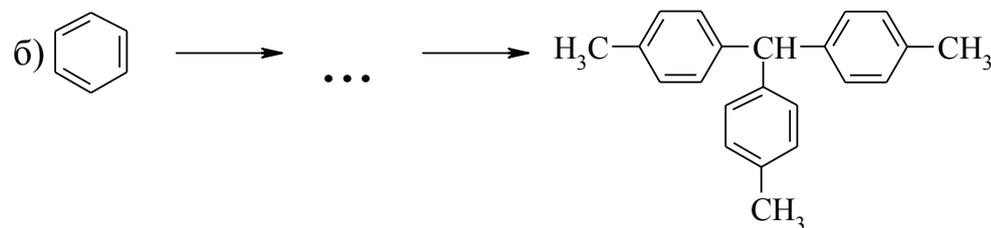
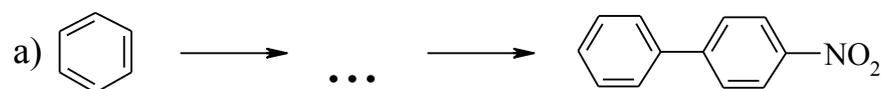


4. Расположите следующие свободные радикалы в ряд по возрастанию их устойчивости.

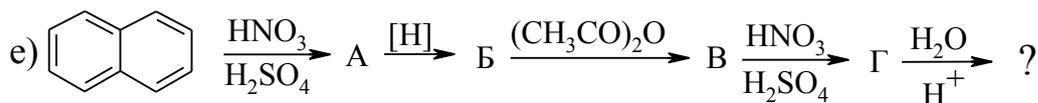
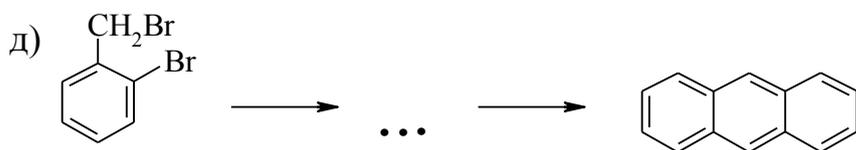


Дайте объяснения.

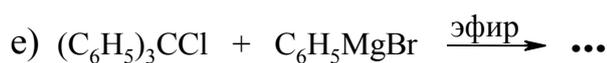
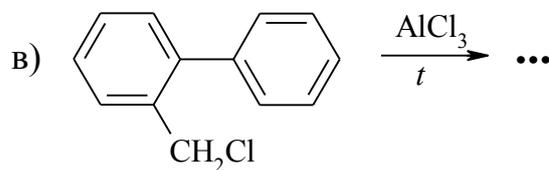
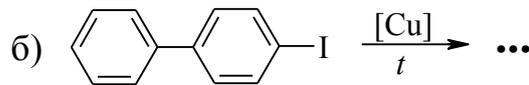
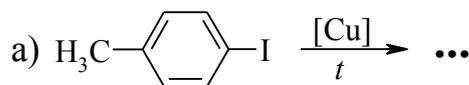
5. Осуществите превращения:



Какая из стадий в схеме «г» протекает наиболее трудно и почему?



6. Сравните ароматичность антрацена и фенантрена. Какое из этих соединений будет вступать в реакцию циклоприсоединения с малеиновым ангидридом?
7. Напишите реакции нафталина со следующими реагентами: а) Na, C₂H₅OH, 78°C; б) Na, C₅H₁₁OH, 132°C; в) 5H₂, Ni, 300°C, p; г) CrO₃, CH₃COOH; д) O₂, V₂O₅, 450°C; е) K₂Cr₂O₇, H₂SO₄. Назовите образующиеся соединения. Объясните, почему при окислении нафталина в не очень жестких условиях затрагивается только одно бензольное кольцо.
8. Напишите реакции антрацена и фенантрена со следующими реагентами: а) Na, C₂H₅OH, *t*; б) K₂Cr₂O₇, H₂SO₄; в) Br₂ (CCl₄). Объясните повышенную реакционную способность положений 9 и 10 в реакциях окисления и присоединения.
9. Нитрованием 2-метилнафталина было получено мононитросоединение, которое при окислении в жёстких условиях дало 3-нитробензол-1,2,4-трикарбоновую кислоту. Установите строение нитросоединения.
10. Назовите соединения, которые являются продуктами следующих реакций:

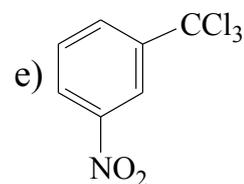
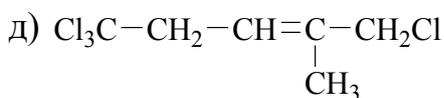
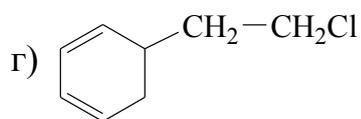
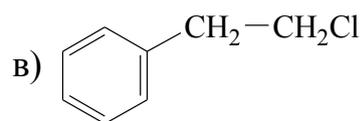
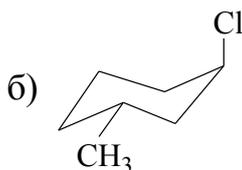
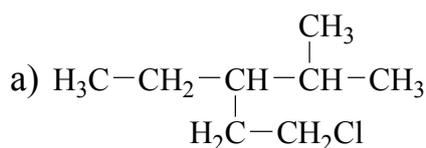


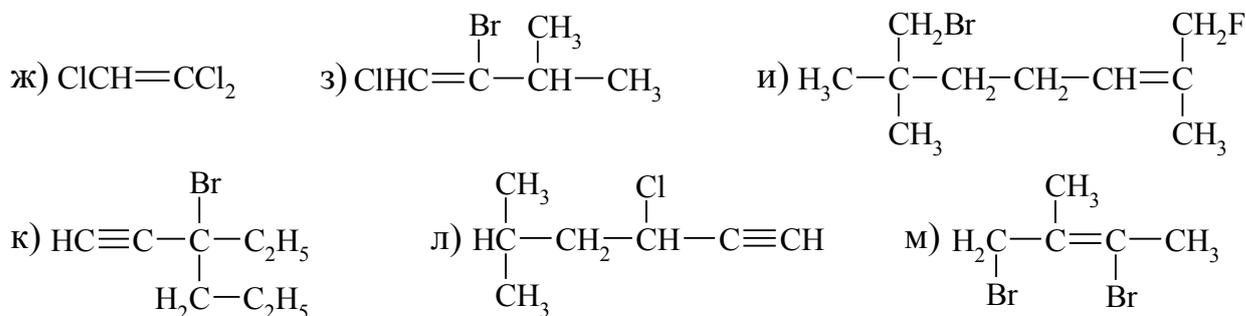
11. Если трифенилхлорметан растворить в бензоле, добавить цинковую пыль и оставить на воздухе на несколько часов, то образуется соединение состава $C_{38}H_{30}O_2$. Какое строение может иметь это соединение? Приведите схему его образования.
12. Из фталевого ангидрида и толуола получите 2-метилантрахинон (реакцией конденсации).
13. Какое строение имеет углеводород $C_{14}H_{14}$, при окислении которого хромовой смесью получается только бензойная кислота?
14. Напишите структурную формулу углеводорода состава $C_{14}H_{10}$, образующего при окислении дифеновую кислоту:



10. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

1. Приведите структурные формулы всех изомерных соединений состава $C_5H_{11}Cl$. Назовите их по международной номенклатуре. Отметьте первичные, вторичные и третичные хлоралканы. В каких изомерах имеется хиральный центр? Нарисуйте для этих соединений формулы энантиомеров, обозначьте их конфигурацию по *R*, *S*-системе.
2. Назовите следующие соединения:





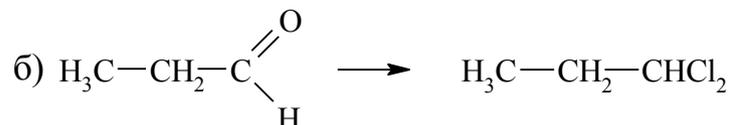
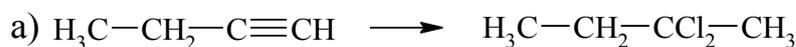
3. Из ацетилена получите:

- а) хлористый винил; в) хлористый этилиден;
 б) трихлорэтилен; г) пентахлорэтан.

4. Из этилового спирта получите:

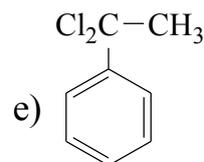
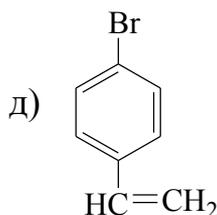
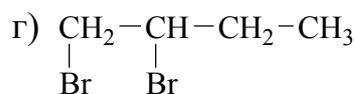
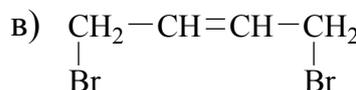
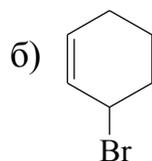
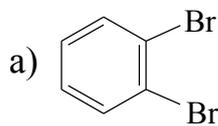
- а) бромистый этил; в) хлороформ;
 б) йодистый этил; г) 1,2-дихлорэтан.

5. Осуществите следующие превращения (укажите условия):



6. Получите бромистый изопропил из: а) пропилена; б) пропана; в) метилацетилена; г) пропилового спирта; д) изопропилового спирта.

7. Используя в качестве одного из исходных веществ ацетилен, получите и назовите следующие соединения:



8. Охарактеризуйте полярность и поляризуемость связей $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{Cl}$, $\text{C}-\text{Br}$, $\text{C}-\text{I}$. Почему иодиды обладают наибольшей реакционной способностью в реакциях нуклеофильного замещения?

9. Дайте определение понятиям основности и нуклеофильности. Расположите следующие анионы в каждом ряду по возрастанию их нуклеофильности (по отношению к бромистому метилу в воде):



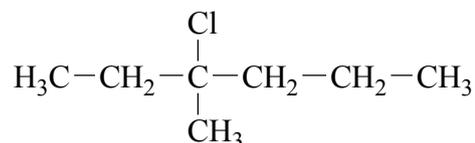
10. Расположите следующие соединения в порядке возрастания их активности в качестве дегидрогалогенирующих агентов:



Дайте объяснения.

11. На примере щелочного гидролиза бромистого метила изложите сущность $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизма. Какова геометрия переходного состояния? Приведите энергетическую диаграмму реакции. Укажите условия, способствующие протеканию реакции по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$.

12. На примере гидролиза оптически активного галогенопроизводного



разберите $\text{S}_{\text{N}}1$ -механизм и стереохимию реакции. Объясните термины "обращение конфигурации", "сохранение конфигурации", "рацемизация". Перечислите факторы, способствующие протеканию реакции по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$.

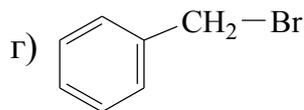
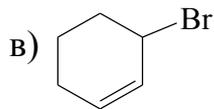
13. Объясните, почему:

а) в условиях, благоприятствующих протеканию реакции по $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизму, неопентилхлорид устойчив к действию нуклеофильных агентов;

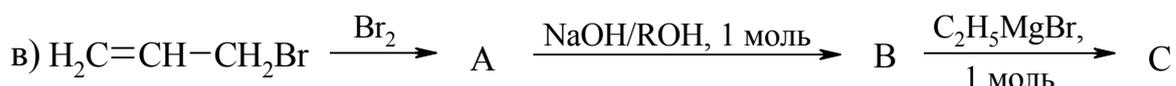
б) 1-хлор-2-бутен дает смесь изомерных нитрилов при реакции со спиртовым раствором цианида калия;

в) алкилгалогениды легче подвергаются элиминированию под действием этилата натрия $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-\text{Na}^+$, чем этилмеркаптида натрия $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^-\text{Na}^+$, в то время как реакция замещения галогена легче осуществляется при действии последнего.

14. Укажите, какие из следующих соединений наиболее реакционно-способны в S_N-реакциях (ответ поясните).



15. Осуществите превращения:



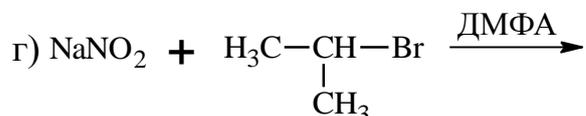
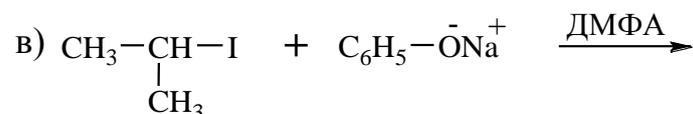
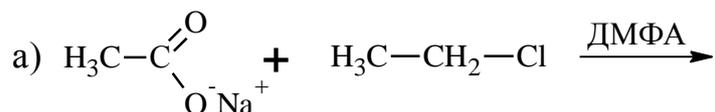
16. Какой из атомов галогена легче замещается в следующих соединениях:

- а) 1,2-дихлор-2-метилбутан; г) 1,4-дихлор-1-бутен;
 б) 1,3-дибромпентан; д) 3,4-дибром-1-пентен;
 в) 4-хлор-1-йодбутан; е) 2,3-дихлорпентадиен-1,4?

17. Каким образом, исходя из йодистого пропила, можно получить следующие соединения:

- а) CH₃CH₂CH₃; д) H₃C-C≡CH;
 б) CH₃(CH₂)₃CH₃; е) CH₂BrCH₂CH₃;
 в) CH₃(CH₂)₄CH₃; ж) CH₃CBr₂CH₃?
 г) H₃C-CH=CH₂;

18. Допишите уравнения следующих реакций алкилирования:



Укажите алкилирующие агенты, сравните их активность.

19. Допишите уравнения реакций (а) и (б). Укажите алкилирующие агенты, сравните их активность.

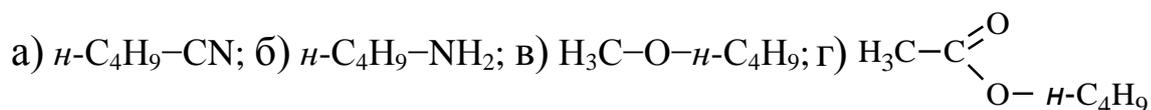


21. На примере реакции *n*-нитробромбензола с метилатом натрия раскройте сущность механизма S_{N} у активированных арилгалогенидов. Приведите энергетическую диаграмму процесса. Рассмотрите строение промежуточного продукта и объясните активирующее действие нитрогруппы.

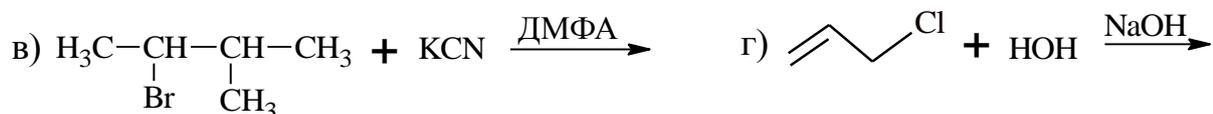
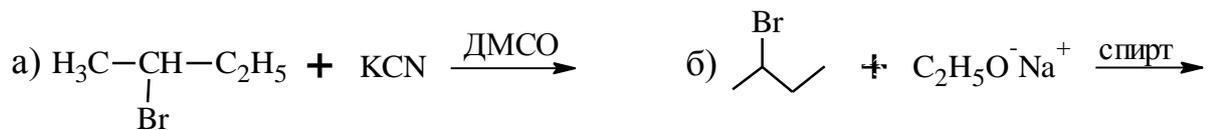
22. Расположите в ряд по убыванию реакционной способности в S_{N} -реакциях следующие соединения: а) *o*-бромтолуол; б) бромбензол; в) *n*-бромнитробензол; г) 2,4-динитробромбензол.

23. При нитровании *n*-бромхлорбензола было выделено соединение состава $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrClNO}_2$, которое при кипячении с концентрированным раствором щелочи превращается в соединение $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_3$. Какое строение имеет продукт нитрования и продукт его щелочного гидролиза?

24. Предложите нуклеофил, при взаимодействии которого с *n*-бутилбромидом образуются следующие соединения:



25. Какая S_{N} -реакция - (а), (б), (в) или (г) – протекает с полным обращением конфигурации? Почему? Запишите уравнение и укажите механизм этой реакции.



26. Расположите галогенопроизводные (а), (б) и (в) в порядке увеличения их реакционной способности в $\text{S}_{\text{N}}1$ -реакциях. Объясните

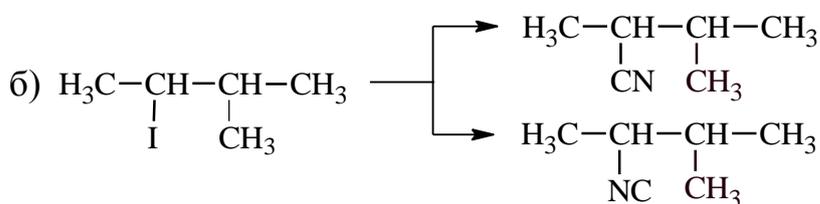
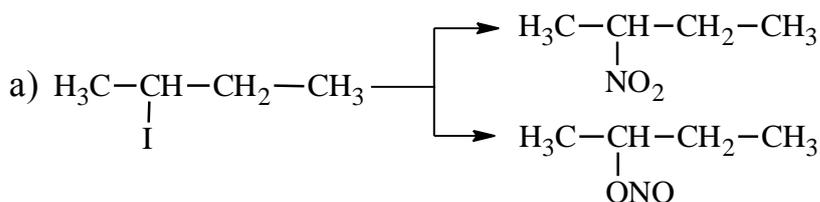
причины наблюдаемой закономерности. Запишите уравнение реакции для соединения (в).

а) 2-бромбутан;

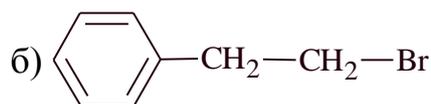
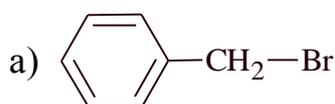
б) 1-бромбутан;

в) 3-бром-3-метилгексан (+ NaOH, HOH).

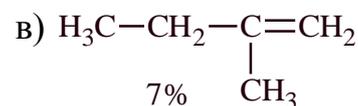
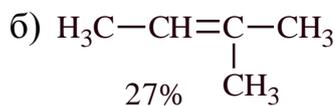
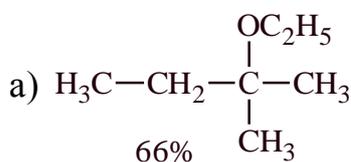
27. Какие нуклеофилы называются амбидентными? В чем суть правила Корнблума? Предложите реагент и растворитель для превращения алкилгалогенида в указанные ниже соединения. Запишите уравнения и подробно рассмотрите механизмы реакций. Каким образом можно использовать оптическую активность исходного галогенида для подтверждения механизма превращения в каждом случае?



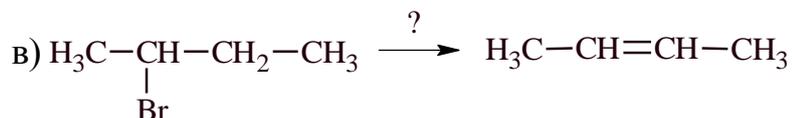
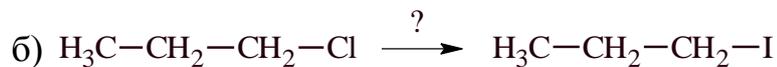
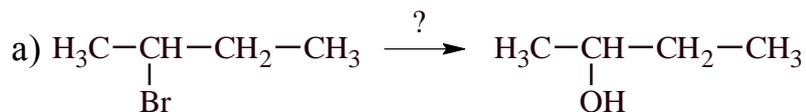
28. Расположите галогенопроизводные в порядке увеличения их реакционной способности в S_N -реакциях. Объясните различие в реакционной способности галогенов. Ответ поясните.



29. При взаимодействии 2-бром-2-метилбутана с этанолом при 25°C образуются три соединения: (а), (б) и (в). Как изменить условия реакции таким образом, чтобы главным продуктом стало соединение (б)? Подробно рассмотрите механизм его образования.



30. Укажите наиболее благоприятные условия для осуществления превращений (а)–(в). В каждом случае мотивируйте выбор условий.



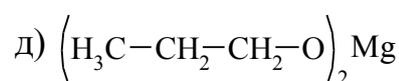
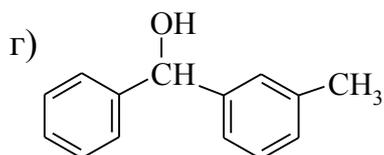
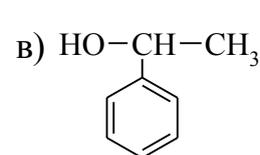
31. Запишите уравнения реакций, объясните их направление и подробно рассмотрите механизм превращения.



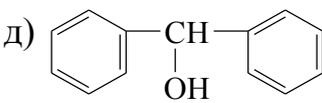
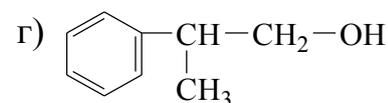
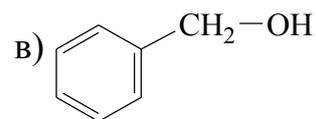
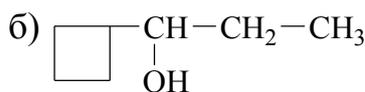
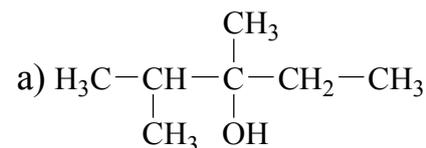
11. ПРЕДЕЛЬНЫЕ ОДНОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

1. Назовите перечисленные ниже соединения по международной номенклатуре:

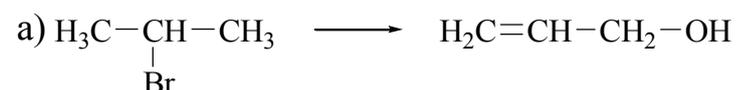
а) пропил-*трет*-бутилкарбинол; б) метил-*втор*-бутилкарбинол;

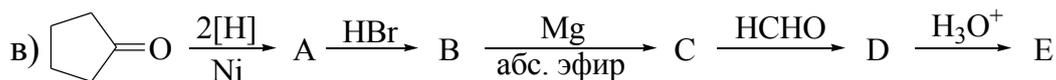
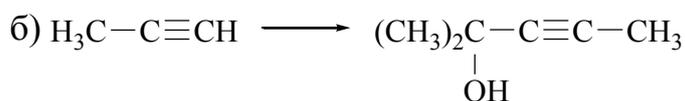


2. Получите реакцией Гриньяра следующие спирты и назовите их:



3. Осуществите превращения:



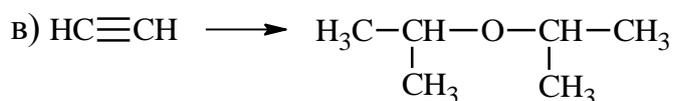
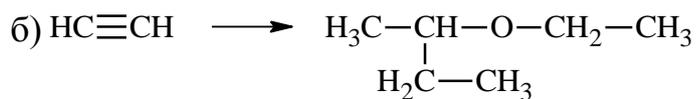
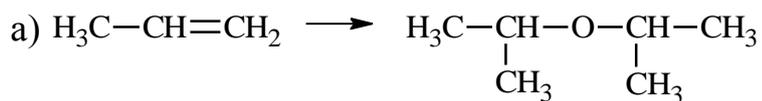


4. Объясните, почему спирты являются более слабыми основаниями, чем аммиак. Расположите в порядке возрастания основности следующие соединения: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, H_2O , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$. Ответ аргументируйте.
5. Расположите соединения в порядке увеличения их кислотности: $\text{O}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.
6. 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 .
7. 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?
8. Напишите структурные формулы спиртов, входящих в состав розового масла: гераниола (3,7-диметил-2,6-октадиенол-1), цитронеллола (3,7-диметил-7-октенол-1), линалоола (3,7-диметил-2,6-октадиенол-3).
9. Какие спирты получают при гидратации следующих этиленовых углеводородов:

а) пропилен;	б) триметилэтилен;
в) изобутилен;	г) 2,2-диметил-3-гексен?
10. Напишите уравнение реакции между *втор*-бутиловым спиртом и следующими веществами:

а) металлический натрий;	б) фосфор трибромид;
в) метилмагниййодид;	г) хлористый тионил;
д) бромистоводородная кислота.	

11. Предложите схемы следующих синтезов:



12. Что получится при действии хлористого водорода на диметиловый эфир?

13. Определите строение вещества $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, если известно, что с метилмагниййодидом оно дает метан, реагирует с металлическим натрием, довольно легко окисляется, а при жестком окислении дает смесь муравьиной, уксусной, пропионовой и масляной кислот.

14. Установите строение вещества, имеющего элементный состав $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, если известно, что оно не реагирует с металлическим натрием при комнатной температуре, при действии йодистоводородной кислоты образует йодистый алкил и спирт, превращающийся в ацетон при окислении.

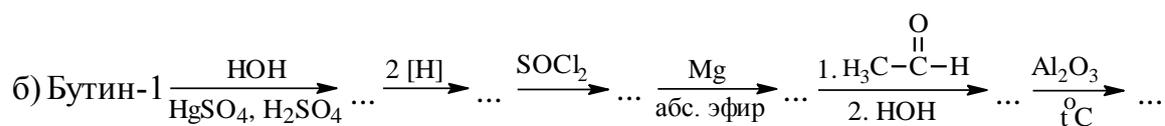
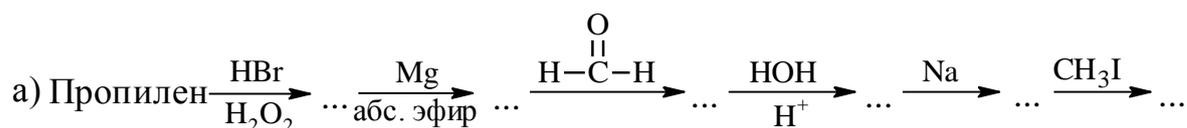
15. Запишите уравнения реакций взаимодействия изомерных спиртов $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ с HBr при нагревании. На примере первичного и третичного спиртов представьте механизм и энергетические диаграммы реакций. Для какой из этих реакций и каким образом можно оценить стереохимический результат превращения?

16. 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? Почему? Приведите для реакции (г) механизм и энергетическую диаграмму.

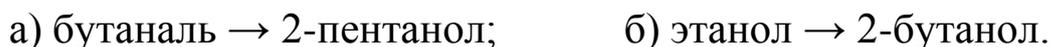
17. Запишите реакции: а) пентан-1-ола и б) пентан-2-ола с HBr при нагревании. Приведите механизмы реакций. Изобразите энергетические диаграммы реакций (а) и (б).

18. Какие исходные компоненты необходимо использовать для синтеза метил-*трет*-бутилового эфира по Вильямсону? Почему? Представьте уравнение и подробно рассмотрите механизм реакции. Осуществите расщепление полученного эфира при нагревании с концентрированной HI (запишите уравнение и подробно рассмотрите механизм).

19. Заполните схемы превращений и назовите образующиеся соединения.



20. Осуществите указанные превращения (а) и (б), используя необходимые неорганические и органические реагенты:

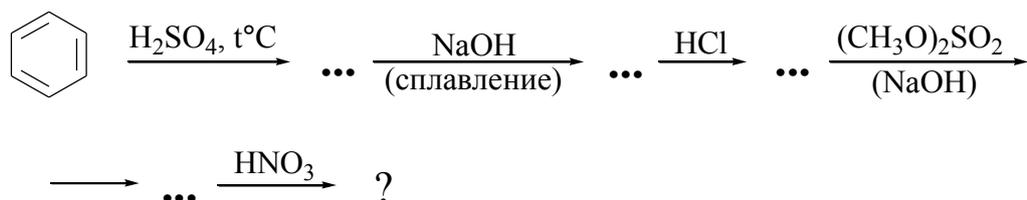


21. Установите структурную формулу соединения состава $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, которое: а) существует в виде энантимеров; б) растворяется в холодной концентрированной серной кислоте с последующим расслоением реакционной смеси при разбавлении водой; в) при действии металлического натрия выделяет водород; г) при окислении образует кетон с разветвленным углеродным скелетом. Представьте проекционные формулы Фишера энантимеров, дайте им названия согласно R, S-номенклатуре.

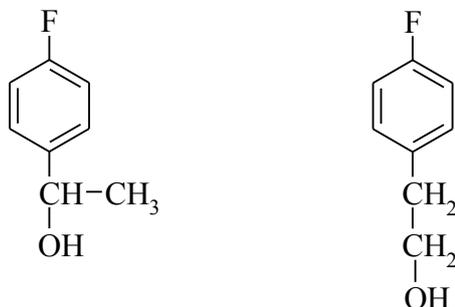
22. Какова структурная формула соединения состава $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$, которое: а) существует в виде четырех оптически активных изомеров; б) способно протонироваться; в) реагирует с металлическим натрием при комнатной температуре; г) взаимодействует с $\text{Cu}(\text{OH})_2$; д) при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

12. ФЕНОЛЫ И АРОМАТИЧЕСКИЕ СПИРТЫ

1. Как изменяется кислотность *m*-, *o*-, *p*-гидроксиацетофенонов по сравнению с кислотностью фенола?
2. Сравните химические свойства фенола и бензилового спирта. Как относятся эти соединения к действию следующих реагентов:
а) Na; б) NaOH (H₂O); в) CH₃COOH (H₂SO₄); г) PCl₅; д) CH₃COCl? Приведите схемы протекающих реакций.
3. Сравните основные и нуклеофильные свойства фенола и фенолята натрия. Какое из этих соединений алкилируется: а) йодистым этилом; б) диметилсульфатом; в) метил-*n*-толуолсульфонатом? Напишите реакции, приведите механизм реакции (а). Что получится, если в качестве алкилирующего агента взять *трет*-бутилбромид?
4. Осуществите превращения:



5. Из фторбензола получите следующие соединения и назовите их:



6. С какими реагентами способны образовывать соли нижеприведенные O–H-кислоты: а) водным раствором щелочи; б) металлическим натрием; в) водным раствором карбоната натрия? Почему? Запишите уравнения реакций.
а) 2,4,6-тринитрофенол; б) 1-бутанол; в) *n*-хлорфенол.

7. У каких соединений гидроксильная группа способна заместиться на галоген при нагревании с HCl: а) бензиловый спирт; б) *n*-крезол; в) пикриновая кислота? Почему? Запишите уравнения реакций.
8. Осуществите O-алкилирование фенола: а) йодистым метилом; б) диметилсульфатом. В какой среде и почему протекают эти реакции? Представьте их механизм, сравните скорости.
9. Почему 2-пропанол и фенол могут являться нуклеофильными реагентами? Каким образом можно усилить их нуклеофильный характер? Запишите уравнения и подробно рассмотрите механизм нуклеофильных реакций, в которых эти соединения участвуют в более активной форме.
10. Сравните активность фенола и фенолята натрия в S_E-реакциях. Объясните причину различия. Приведите уравнения S_E-реакций фенола, в которых его необходимо предварительно превратить в фенолят. Представьте их механизм.
11. Расположите в порядке увеличения активности в S_E-реакциях фенол, фенолят натрия и бензол. Ответ обоснуйте. Подтвердите эту закономерность на примере реакций бромирования, азосочетания и карбоксилирования.
12. Сравните отношение (S)-1-фенил-1-этанола и фенола к следующим реагентам: а) HBr при нагревании; б) CH₃COOH, H⁺, t°C; в) Br₂/CS₂. В чем причины наблюдаемых различий? Запишите уравнения реакций и подробно рассмотрите механизм для (а). Каков стереохимический результат реакции (а)?
13. Напишите уравнение реакции получения β-фенилэтилового спирта в результате действия окиси этилена на бензол. В каких условиях идет эта реакция? Для каких целей используется этот спирт?

14. Осуществите следующие превращения:

- а) бензол \rightarrow *m*-нитрофенол; б) бензол \rightarrow *n*-бромфенол;
в) бензол \rightarrow *n*-крезол; г) фенол \rightarrow *n*-бромфенилацетат.

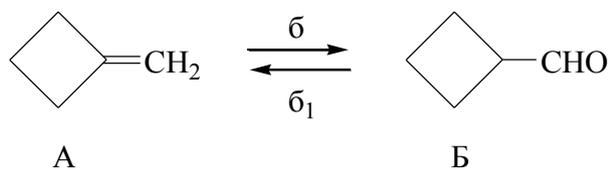
15. Проведите следующие химические реакции:

- а) бромирование *m*-крезола бромной водой;
б) метилирование *n*-крезола диметилсульфатом;
в) мононитрование фенола, *o*-крезола, *m*-крезола;
г) сульфирование фенола.

16. Установите структурную формулу соединения состава $C_8H_{10}O$, которое не может быть разделено на энантиомеры, дает окрашивание с $FeCl_3$, вступает в реакцию нитрозирования, при реакции с бромной водой быстро превращается в соединение $C_8H_8OBr_2$, сульфировается при комнатной температуре концентрированной серной кислотой, а также метилируется йодистым метилом в щелочной среде. При окислении продукта его метилирования получается *o*-метоксибензойная кислота.

17. Предложите структурную формулу одного из соединений $C_9H_{12}O$, если известно, что оно: а) горит коптящим пламенем; б) образует соли с водным раствором гидроксида натрия; в) вступает в реакцию азосочетания с фенилдиазонийхлоридом; г) с бромной водой образует монобромпроизводное.

18. Определите строение анетола, имеющего состав $C_{10}H_{12}O$, являющегося основной частью анисового и укропного масел и применяющегося в парфюмерии. Анетол обладает следующими свойствами: а) горит коптящим пламенем; б) существует в виде цис-, транс-изомеров; в) обесцвечивает бромную воду; г) при окислении образует метоксибензойную кислоту, мононитрование которой приводит к образованию только одного нитросоединения.



4. Объясните, какое из соединений каждой пары будет проявлять большую активность в реакциях нуклеофильного присоединения.

а) $\text{O}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CHO}$ и $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{O}$;

б) $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ и $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{Cl}$

5. Какие реакции возможны при взаимодействии циклопентанона со следующими соединениями: а) водная серная кислота; б) NaBH_4 , H_2O ; в) 2,4-динитрофенилгидразин (H_2SO_4); г) 1. $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$; 2. CH_3I ; д) анилин, нагревание; е) NaCN , водная H_2SO_4 ; ж) CH_3MgI , диэтиловый эфир? Назовите все полученные соединения.

6. Расположите в порядке увеличения скорости реакции с гидразидом следующие соединения: метилэтилкетон, формальдегид, пропионовый альдегид, трифторуксусный альдегид. Чем объясняется такое изменение скорости? Напишите формулы и назовите образующиеся в каждом случае соединения.

7. Изобразите механизм образования ацетала в кислой среде на примере ацетальдегида и этиленгликоля.

8. Из ацетона синтезируйте соединения:



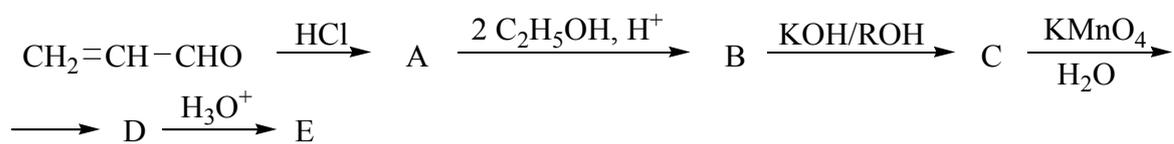
9. Сравните и объясните различную устойчивость гидратных форм следующих пар соединений:

а) HCHO и CH_3CHO ;

б) $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ и $\text{F}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CF}_3$

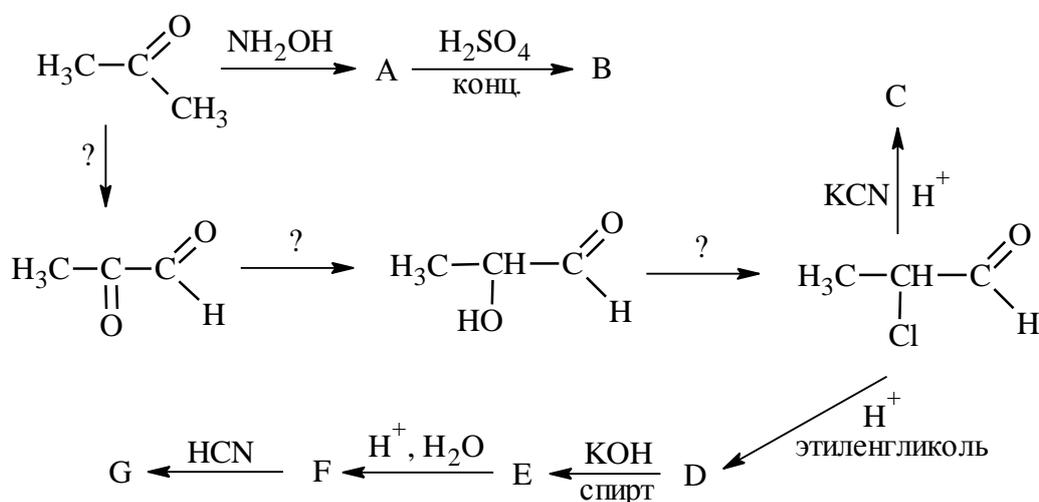
10. Почему абсолютно чистая синильная кислота не реагирует с альдегидами?

11. Осуществите превращения:



Приведите механизм образования соединения А.

12. Какие соединения образуются, если метилэтилкетон обработать раствором щелочи (альдольно-кетоновая конденсация)?
13. Как можно превратить $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ в:
 - а) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$; б) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$?
 Назовите все соединения и приведите условия реакций.
14. В каком соединении кето-енольное равновесие в большей степени смещено в сторону енола:
 - а) дибензоилметан, ди(*n*-метоксибензоил)метан, ди(*n*-нитробензоил)метан, ацетилацетон, ацетонилацетон;
 - б) циклогексан-1,3-дион или циклогексан-1,4-дион;
 - в) 1-фенил-1,3-бутандион или 1-фенил-1-бутанон?
15. Изобразите структуры двух енольных форм бутанона.
16. Какое соединение надо взять в качестве карбонильной компоненты для конденсации с 2-нитроэтиловым спиртом в качестве метиленовой компоненты, чтобы в результате последующих превращений получить 1-фенил-2-аминопропандиол-1,3 – промежуточный продукт в синтезе антибиотика хлормицетина?
17. Напишите структуры всех возможных альдолей, образующихся в реакции пропанала и 2-метилпропанала (в смеси) с основанием.
19. Образования каких продуктов можно ожидать в реакции формальдегида и бензальдегида в присутствии щелочи?
20. Предложите оптимальный путь синтеза 2-*n*-пропилгептен-2-аля из ацетилена, пропанола-1 и неорганических реагентов. Приведите не менее двух способов селективного восстановления альдегидной группы синтезированного соединения.
21. Осуществите превращения:



22. Снотворное средство хлоральгидрат $\text{CCl}_3\text{CHO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в соответствии с данными ИК-спектроскопии не содержит карбонильной группы. Предложите возможную структурную формулу хлоральгидрата и напишите уравнение его реакции с ацетоном.
23. 3-Метил-2,4-пентандион реагирует с бромом в воде, образуя продукт, содержащий только один атом брома. Напишите уравнение этой реакции. Приведите механизм реакции.

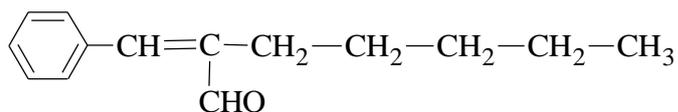
14. АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

- Напишите структурные формулы следующих соединений:

а) <i>o</i> -толуиловый альдегид;	г) <i>n</i> -диметиламинобензальдегид;
б) <i>n</i> -хлорбензальдегид;	д) ацетофенон;
в) <i>m</i> -нитробензальдегид;	к) бензофенон.
- Назовите следующие соединения:

а)	б)	в)	г) 4-CH3OC6H4COCH3
			д)
- При окислении каких спиртов (с тем же числом атомов углерода) образуются следующие соединения:

10. Душистое вещество «жасмин-альдегид» имеет следующую формулу:



Получите вещество из бензальдегида и назовите его по номенклатуре IUPAC. Какие вещества могут образовываться при его озонировании с последующим гидролизом (восстановительное расщепление)?

11. Какие соединения образуются при конденсации бензальдегида со следующими соединениями:

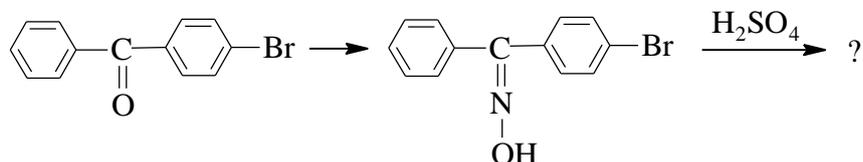
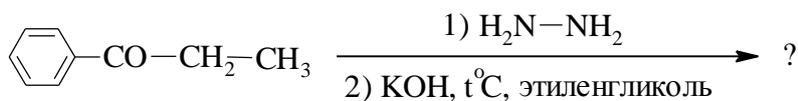
- | | |
|-----------------------|--------------------------------|
| а) уксусный альдегид; | б) динитрил малоновой кислоты; |
| в) масляный альдегид; | г) циклогексанон; |
| д) метилэтилкетон; | е) анилин? |

12. Какова структурная формула вещества состава $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$, если оно дает производные с гидроксиламином и фенилгидразином, вступает в реакцию с аммиачным раствором оксида серебра, а при окислении хромовой смесью превращается в терефталевую кислоту (1,4-бензолдикарбоновую кислоту)?

13. Определите строение вещества $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$, которое дает производные с гидроксиламином и фенилгидразином, а при действии йода и щелочи образует йодоформ и бензойную кислоту.

14. Как химическим путем разделить смесь бензилового спирта и бензальдегида?

15. Из бензола получите ароматические кетоны и допишите реакции:



16. Выберите из каждой пары более активное в Ad_N -реакциях карбонильное соединение. Объясните причины его более высокой реакционной способности. Запишите уравнение и подробно рассмотрите механизм взаимодействия этого соединения с указанным реагентом. Нужен ли для этой реакции катализатор? Если да, то какой и в чем заключается его роль?
- а) пропаналь и метилэтилкетон (+ этилмагнийбромид);
 - б) изопропилфенилкетон и пропаналь (+ гидросиламин);
 - в) ацетофенон и бензальдегид (+ гидразин);
 - г) диизопропилкетон и метилуксусный альдегид (+ гидросульфит натрия).
17. Определите, какие из перечисленных карбонильных соединений реагируют с $NaHSO_3$: а) ацетон; б) дифенилкетон; в) пропаналь; г) диизопропилкетон; д) формальдегид. Для одного из соединений запишите уравнение и подробно рассмотрите механизм реакции. Как можно из бисульфитного производного регенерировать карбонильное соединение?
18. Расположите карбонильные соединения в порядке уменьшения их способности вступать в реакции нуклеофильного присоединения. Объясните причины наблюдаемой закономерности. Для соединения (а) приведите механизм его взаимодействия с HCN в условиях основного катализа.
- а) бензальдегид;
 - б) 4-нитробензальдегид;
 - в) 4-метоксибензальдегид.
19. Какие карбонильные соединения и почему могут вступать в реакцию альдольной конденсации? Укажите условия протекания реакции.
- а) бутаналь или *n*-хлорбензальдегид;
 - б) фенилуксусный альдегид или бензальдегид;
 - в) *n*-нитробензальдегид или изопропилуксусный альдегид.
20. Из четырех предложенных соединений выберите карбонильную и метиленовую компоненты, участвующие в реакции Кляйзена-

Шмидта. Поясните роль катализатора.

- а) изопропилуксусный альдегид, *n*-толуиловый альдегид, ди-*трет*-бутилкетон, дифенилкетон;
б) бутаналь, дифенилкетон, 3-хлорбензальдегид, триметилуксусный альдегид.

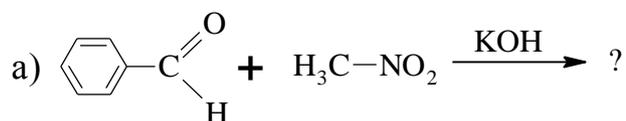
21. Как реагирует в присутствии оснований различной концентрации *o*-толуиловый альдегид: а) с масляным альдегидом; б) с формальдегидом. Запишите уравнения реакций, представьте механизм реакции (а).

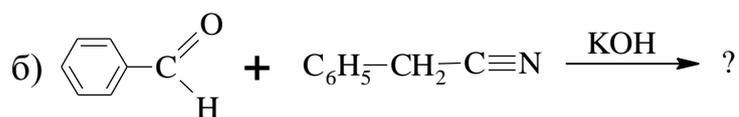
22. Объясните, почему: а) ароматические альдегиды подвергаются окислительно-восстановительному превращению под действием концентрированных растворов щелочей (реакция Канниццаро); б) *n*-диметиламинобензальдегид не способен вступать в реакцию Канниццаро; в) *n*-нитробензальдегид вступает в реакцию Канниццаро легче, чем бензальдегид. Приведите уравнение и механизм реакции Канниццаро для *n*-нитробензальдегида.

23. Какие альдегиды могут вступать в реакцию Канниццаро? В каком случае реакцию называют перекрестной реакцией Канниццаро? Объясните, почему в перекрестной реакции Канниццаро с участием формальдегида последний всегда более активен. Какие продукты образуются, если в реакции участвуют следующие соединения:
а) 4-хлорбензальдегид;
б) смесь формальдегида и триметилуксусного альдегида;
в) смесь бензойного и *n*-толуилового альдегидов?

Приведите уравнения реакций.

24. Допишите уравнения реакций (а) и (б). Предложите их механизм, учитывая при этом, что второе соединение в каждой реакции играет роль метиленовой компоненты.





25. Осуществите следующие превращения, используя необходимые органические и неорганические реагенты.

а) фенилуксусный альдегид → метилфенилкетон;

б) бензол → *m*-бромкоричная кислота;

в) бензол → *o*-метилбензиловый спирт;

г) толуол → *n*-нитробензальдегид;

д) бензол → оксим 3-бромбензальдегида;

е) бензальдегид → 3-бромбензилбромид;

ж) бензальдегид → 3-хлорбензилхлорид.

26. При встряхивании смеси ароматического альдегида и формальдегида с концентрированным раствором щелочи было получено вещество состава $C_7H_6Br_2O$, которое: а) выделяет водород при действии металлического натрия; б) идентично соединению, образующемуся при щелочном гидролизе 2,4-дибромбензилбромида. Установите строение вещества $C_7H_6Br_2O$ и назовите ароматический альдегид, из которого оно было получено.

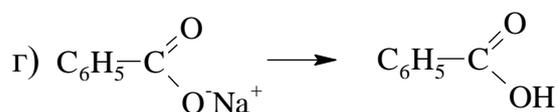
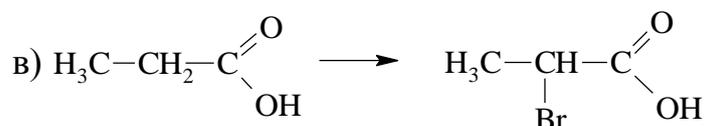
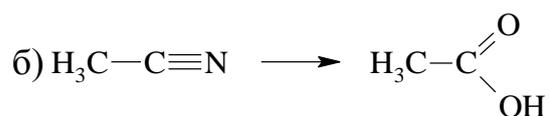
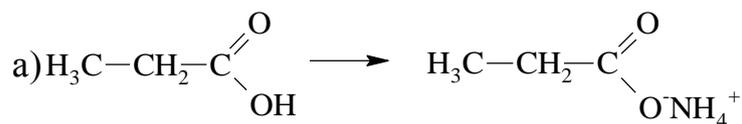
27. Предложите структурную формулу соединения C_8H_8O , которое: а) образует оксим и фенилгидразон; б) реагирует с $NaHSO_3$; в) восстанавливает $Cu(OH)_2$; г) при окислении бихроматом калия в кислой среде превращается в вещество $C_8H_6O_4$ с согласованной ориентацией заместителей в S_E -реакциях, при нитровании которого образуется лишь один изомер.

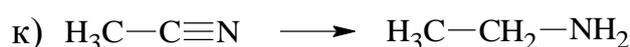
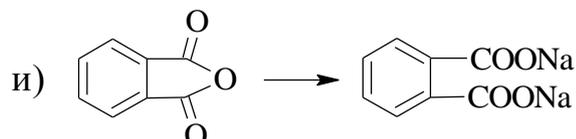
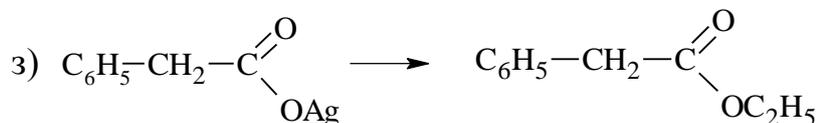
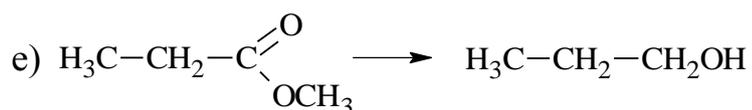
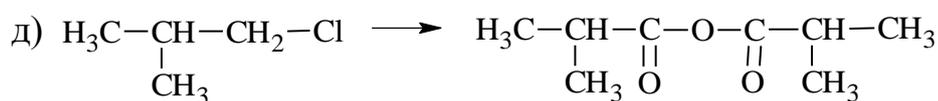
28. Определите строение вещества C_8H_8O , которое обладает запахом цветов черемухи, дает производное с гидросиламином и $NaHSO_3$, не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра, а при действии йода и щелочи образует соль бензойной кислоты и осадок желтого цвета с характерным запахом.

29. Определите строение соединения $C_9H_{10}O$, которое реагирует с гидросульфитом натрия и гидразином, не образует йодоформ при действии йода в щелочной среде, не реагирует со спиртовым раствором KCN, а в результате окисления бихроматом калия в кислой среде превращается в кислоту $C_7H_6O_2$.
30. При дегидрировании соединения состава C_7H_8O образуется вещество с запахом горького миндаля, которое реагирует с реактивом Фелинга, а при хранении на воздухе превращается в кристаллический продукт состава $C_7H_6O_2$. После прокаливании последнего с избытком твердой щелочи получают углеводород состава C_6H_6 . Установите формулу исходного вещества и продукта его дегидрирования.
31. Предложите структурную формулу ванилина – ароматического соединения состава $C_8H_8O_3$, которое широко используется в качестве вкусовой ароматизирующей добавки и обладает следующими свойствами: а) дает сине-фиолетовое окрашивание с $FeCl_3$; б) восстанавливает реактив Фелинга; в) функциональные группы, соответствующие пунктам (а) и (б), обуславливают согласованную ориентацию в S_E -реакциях; г) при нагревании с концентрированной HI образует йодистый метил и пирокатехиновый альдегид (3,4-дигидроксибензальдегид).
32. В результате перегруппировки Бекмана из оксима был получен *N-n*-толиламид *n*-хлорбензойной кислоты. Предложите конфигурацию оксима и структурную формулу кетона, из которого образован оксим.
33. Определите строение кетона, оксим которого при перегруппировке Бекмана образует *N-m*-хлорфениламид *n*-нитробензойной кислоты. Установите также конфигурацию оксима.

15. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

1. Какая кислота (в паре) сильнее: а) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ или $\text{Br}^-(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2-\text{COOH}$; б) пропановая или α -гидроксипропановая; в) пропановая или пропен-2-овая; г) бензойная или циклогексанкарбоновая; д) хлоруксусная или бромуксусная; е) *o*-нитробензойная или *m*-нитробензойная; ж) трихлоруксусная или трифторуксусная?
2. Какая кислота сильнее - уксусная или надуксусная - и почему?
3. Расположите приведенные ниже СН-кислоты в порядке возрастания кислотности: а) этилацетат; б) малоновый эфир; в) ацетон; г) ацетоуксусный эфир. Объясните наблюдаемую закономерность.
4. Предложите метод синтеза бутановой кислоты из: а) 1-бутанола; б) бутаналя; в) 1-бутена; г) 4-октена; д) этилмалоновой кислоты.
5. Предложите метод синтеза бензойной кислоты, меченой ^{14}C по карбонильному атому углерода, из бромбензола и: а) $^{14}\text{CH}_2=\text{O}$; б) $^{14}\text{CO}_2$.
6. Синтезируйте: а) 2-метилпропановую кислоту из *трет*-BuOH; б) 3-метилбутановую кислоту из *трет*-BuOH; в) триметилуксусную кислоту из *трет*-бутилбромида; г) метоксиуксусную кислоту из окиси этилена.
7. Осуществите следующие химические превращения:



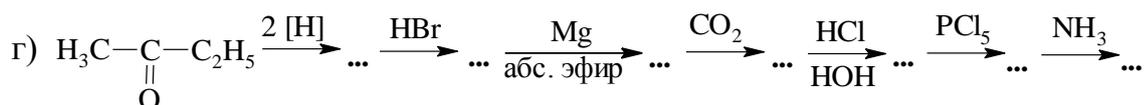
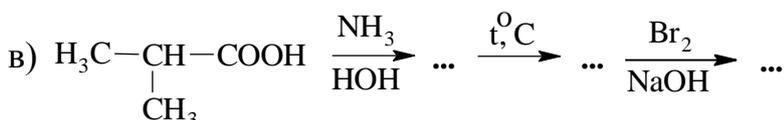
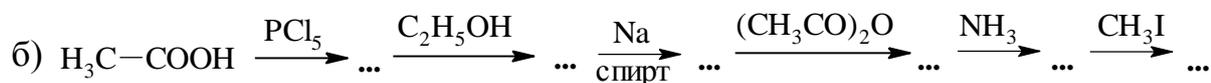


8. Расположите следующие соединения в порядке увеличения скорости реакции с аммиаком: 1) уксусная кислота; 2) ацетанилид; 3) ацетилхлорид; 4) бензилацетат; 5) диэтилкарбонат.

9. γ -Бутиролактон при стоянии в подкисленной H_2^{18}O обогащается кислородом-18. Какой атом кислорода (или оба?) оказывается меченым?

10. Осуществите указанные ниже превращения, назовите промежуточные и конечные продукты.

а) бензол \rightarrow аммонийная соль *m*-нитробензойной кислоты

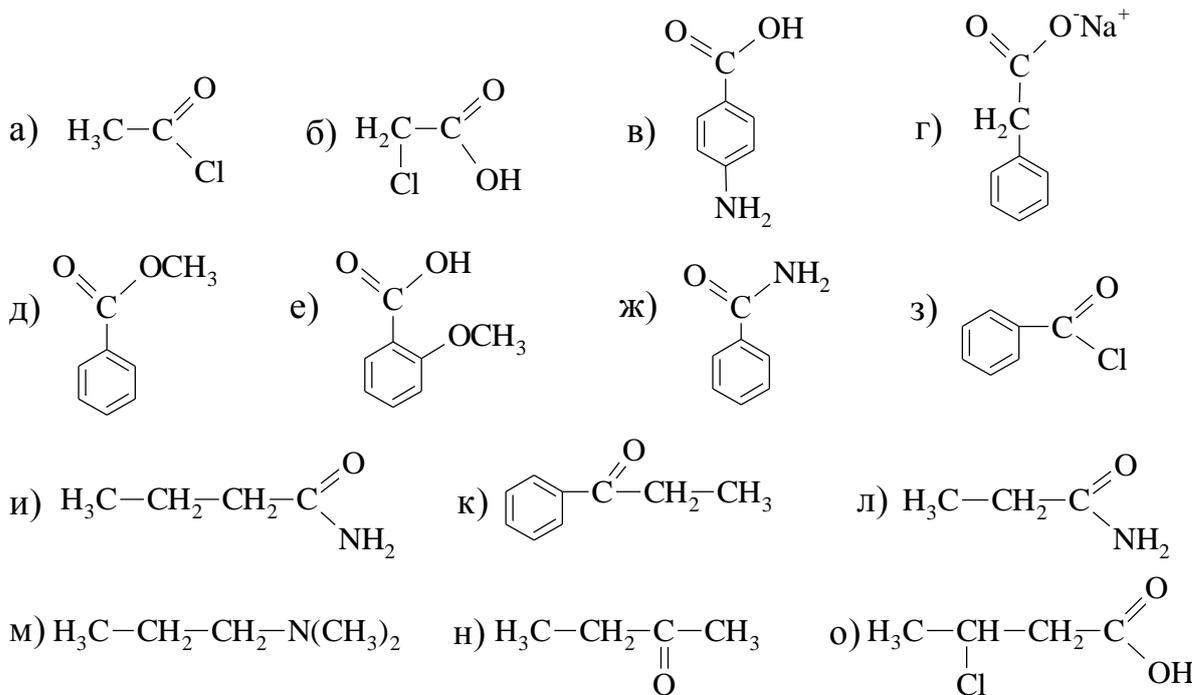


11. Бензойная кислота при стоянии в H_2^{18}O обогащается кислородом - ^{18}O . Приведите механизм протекающей реакции.

12. Напишите схему перегруппировки Гофмана для *i*-Pr-CONH₂.

13. Какие продукты образуются при реакции хлористого бензоила с:
 а) диметиламином; б) ацетатом натрия; в) метанолом; г) водным NaOH?

14. Какие соединения называются функциональными производными карбоновых кислот и замещенными кислотами? Среди соединений, предложенных ниже, найдите производные кислот, дайте им названия и запишите уравнения реакций их получения из соответствующих кислот.



15. Этилацетат омыляют Na^{18}OH в H_2^{18}O . Какой продукт будет содержать ^{18}O ? Приведите механизм реакции.

16. В каких условиях реакция гидролиза метилпропионата практически необратима: а) при кислотном катализе; б) при щелочном катализе; в) в нейтральной среде?

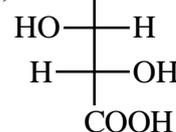
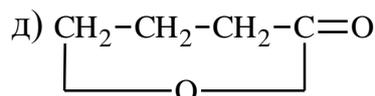
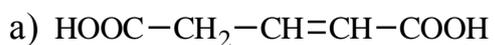
17. Объясните следующие наблюдения для реакций карбонильных соединений с нуклеофильными реагентами: а) этилацетат менее реакционноспособен, чем бензилхлорид; б) уксусный ангидрид активнее этилацетата, но менее активен, чем хлористый ацетил.

18. Предложите метод синтеза одного из компонентов корвалола – этилового эфира α -бромвалериановой кислоты – из неорганических веществ.
19. В каком порядке и почему изменяется скорость щелочного гидролиза следующих производных масляной кислоты: метилового эфира, амида и ангидрида? Запишите уравнения реакций и подробно рассмотрите механизм гидролиза ангидрида.
20. Как влияет на реакцию этерификации строение кислоты и спирта? Какой из эфиров: *трет*-бутилацетат или этилпропионат – может быть получен с хорошим выходом по реакции этерификации? Почему? Предложите метод получения другого эфира. Запишите уравнения обеих реакций получения указанных эфиров, представьте их механизм.
21. Запишите уравнение и подробно рассмотрите механизм реакции гидролиза этилбензоата: а) в кислой среде; б) в щелочной среде. В какой среде целесообразнее проводить гидролиз сложного эфира?
22. Приведите уравнение и механизм кислотного и щелочного гидролиза этилпропионата. Объясните, почему щелочи катализируют только гидролиз сложных эфиров, но не их образование. Для метилбензоата приведите реакции: а) переэтерификации пропиловым спиртом; б) аммонолиза. Укажите условия и представьте механизм обеих реакций.
23. Установите структурную формулу соединения состава $C_4H_6O_2$, обладающего следующими свойствами: а) оно реагирует с водным раствором гидрокарбоната натрия с выделением CO_2 ; б) обесцвечивает реактив Вагнера; в) при действии PCl_5 превращается в вещество C_4H_5OCl ; г) при окислении бихроматом калия в кислой среде образует уксусную и щавелевую кислоты.

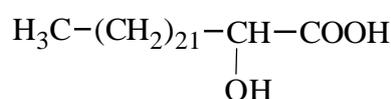
24. Определите строение вещества состава $C_5H_{10}O_2$, которое образует с аммиаком соль, с PCl_5 – соединение C_5H_9OCl , а при сплавлении с избытком гидроксида натрия – изобутан.
25. Укажите химические тесты, с помощью которых можно различить соединения в каждой паре:
- муравьиная и уксусная кислоты;
 - n*-толуиловая кислота и ацетофенон;
 - пропионовая и акриловая кислоты;
 - этиловый эфир *n*-гидроксibenзойной кислоты и *n*-этоксибензойная кислота.

16. МНОГООСНОВНЫЕ И ЗАМЕЩЕННЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ, ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

1. Назовите следующие соединения по номенклатуре ИЮПАК:

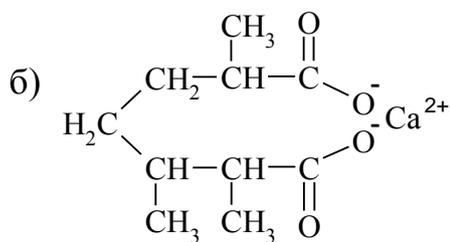
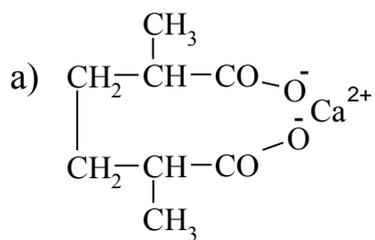


2. Цереброновая кислота (входит в состав гликолипидов мозга) имеет следующее строение:

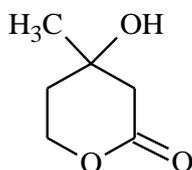


Назовите это соединение по систематической номенклатуре. К какому типу оксикислот и спиртов относится цереброновая кислота? Возможна ли для нее стереоизомерия? Напишите для этой кислоты реакции со следующими реагентами: а) HBr ; б) $NaOH$; в) $SOCl_2$; г) Na металлический; д) C_2H_5OH (H^+). Укажите тип соединения, образующегося при нагревании цереброновой кислоты (приведите уравнение реакции).

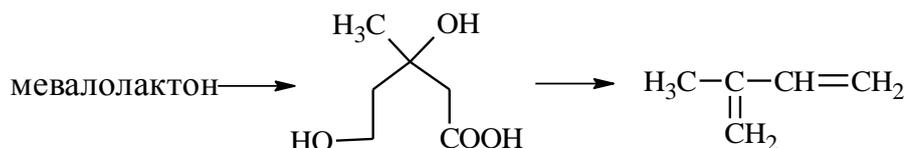
3. Какие циклические соединения образуются при пиролизе следующих солей:



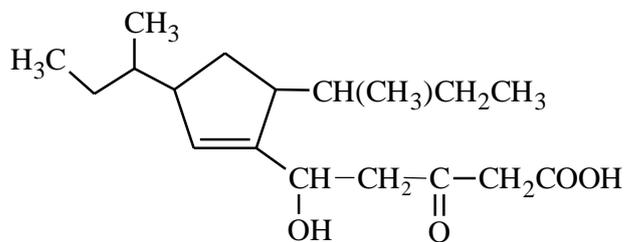
4. Назовите по международной номенклатуре яблочную кислоту
 $\text{HOOC} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{COOH}$
 (содержится в яблоках, крыжовнике, барбарисе). Какой продукт образуется при ее нагревании? Укажите механизм превращения S-яблочной кислоты в R-хлорянтарную под действием PCl_5 .
5. Назовите по международной номенклатуре мевалолактон (промежуточное звено при биосинтезе природных веществ изопреноидного строения):



Возможна ли для него стереоизомерия? Укажите, какие процессы необходимы для превращения мевалолактона в изопрен.



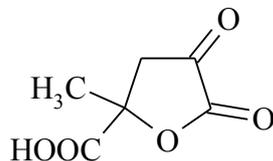
6. Ауксин «б» - стимулятор роста растений:



Сколько оптически деятельных изомеров существует для этого соединения? Какая реакция происходит при слабом нагревании (ниже 100°C) ауксина «б», если при этом выделяется газ?

7. Натрийацетоуксусный эфир последовательно обработали бромистым этилом, металлическим натрием, хлористым аллилом, а за-

14. Из этилацетата и неорганических реагентов синтезируйте вещество $C_5H_8O_3$, содержащее карбоксильную группу, образующее оксим и фенилгидразон, дающее положительную галоформную реакцию и восстанавливаемое в *n*-пентан.
15. На диэтиловый эфир адипиновой кислоты последовательно действовали этилатом натрия, металлическим натрием, йодистым метилом. Часть полученного продукта подвергли кислотному расщеплению, а часть – кетонному расщеплению. Напишите схемы реакций.
16. Почему при алкилировании 1 моля натриймалонового эфира 1 молем йодистого метила, кроме метилмалонового эфира, образуется также диметилмалоновый эфир и остается эквивалентное количество неалкилированного малонового эфира?
17. Из ацетоуксусного эфира последовательным действием этилата натрия, *n*-пропилбромидом, амида натрия, изопропилбромидом, гидроксида бария получили вещество состава $C_9H_{18}O$. Это вещество дает кристаллические осадки с семикарбазидом, анилином и не реагирует с оксидом серебра. Каково его строение?
18. При длительном стоянии пировиноградная кислота превращается в соединение следующего строения:

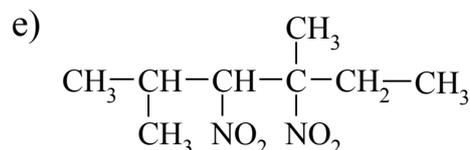
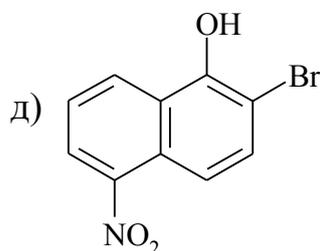
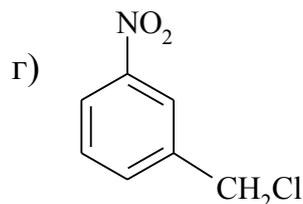
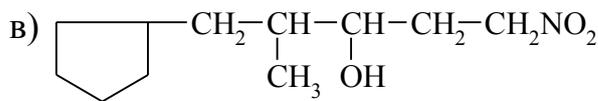


Приведите механизм его образования.

19. Каким образом сказывается добавка краун-эфира (18-краун-6) на соотношение продуктов *C*- и *O*-ацилирования натрийацетоуксусного эфира?

17. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

1. Назовите приведенные ниже соединения:

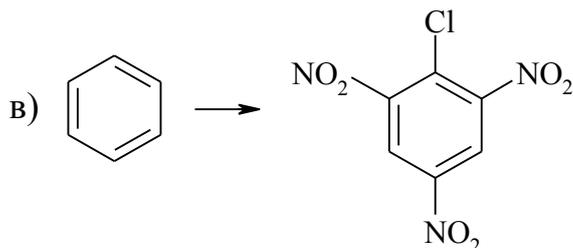
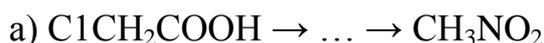


2. Изобразите строение электронной оболочки атома азота, объясните способность азота образовывать соединения с 3 и с 4 ковалентными связями. Приведите примеры.

3. Нарисуйте атомно-орбитальную модель молекулы нитрометана. Опишите строение нитрогруппы методом резонанса и методом мезомерии. Охарактеризуйте имеющиеся химические связи: N–O; C–N; C–H.

4. Напишите схемы нитрования пропилбензола: а) разбавленным раствором азотной кислоты при нагревании (по Коновалову); б) нитрующей смесью.

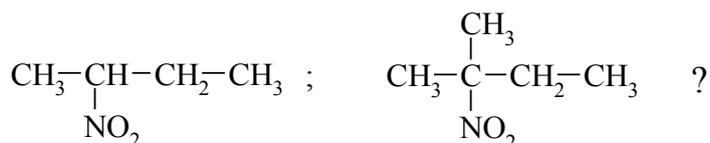
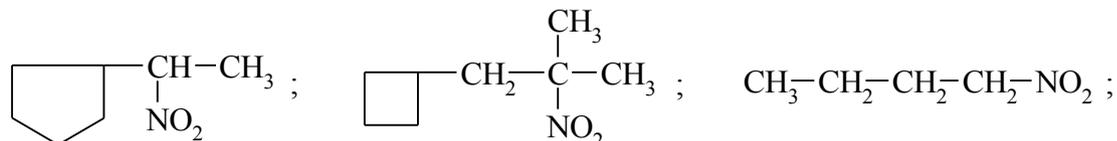
5. Осуществите превращения:



6. Предложите оптимальные условия для превращения бромистого изопропила: а) в 2-нитропропан и б) в изопропилнитрит.

7. Смесь 2-нитропропана и формальдегида обработана сильным основанием. Каким будет состав реакционной смеси? Какое строение будет иметь главный продукт реакции?
8. 1-Нитропропан реагирует в сильнощелочной среде с 2-нитро-1-бутеном с образованием 3,5-динитрогептана. Объясните путь его образования.

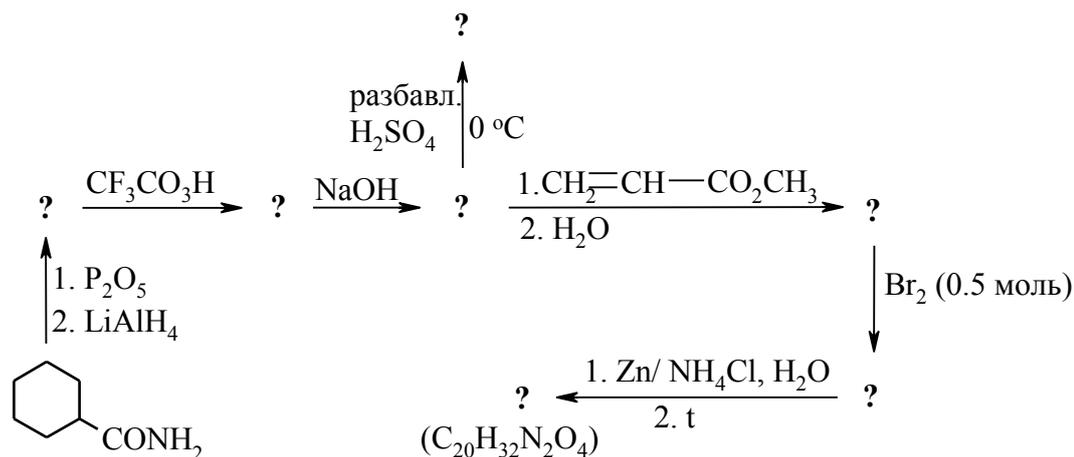
9. Какие нитросоединения способны к таутомерным превращениям:



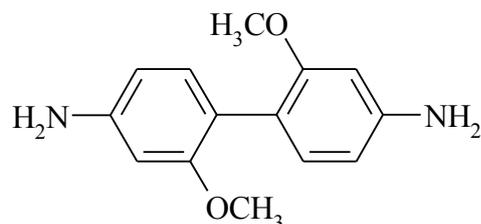
10. С помощью каких реакций можно различить фенилнитрометан и *n*-нитротолуол?
11. Опираясь на механизм S_N2Ar , объясните, почему при нагревании с водным раствором аммиака: а) *n*-нитрохлорбензол превращается в *n*-нитроанилин; б) *m*-нитрохлорбензол в реакцию не вступает; в) у 1-нитро-3,4-дихлорбензола избирательно замещается аминогруппой только один атом хлора (какой?)?
12. Соединение **A** ($C_3H_7NO_2$) реагирует с $NaNO_2$ в кислой среде с образованием нерастворимого в водных растворах щелочей соединения **B**. Соединение **A** растворяют в водном растворе $NaOH$ и добавляют 0,5 экв. Br_2 , что приводит к получению соединения **B** ($C_6H_{12}N_2O_4$), которое может быть восстановлено цинком в кислой среде до соединения **Г** ($C_6H_{16}N_2$). Предложите структуру соединения **A**, продуктов его превращения и строение **Д**, образующегося при взаимодействии **Г** с бензальдегидом.
13. Соединение **A** взаимодействует с двумя молями брома с образованием соединения **Б** ($C_2H_3Br_2NO_2$). При выливании щелочного раствора **A** в охлажденную минеральную кислоту образуется соединение **В** (C_2H_4O) и выделяется N_2O . Установите строение ис-

ходного соединения **A** и напишите схему его превращений. Как соединение **B** превратить в **A**?

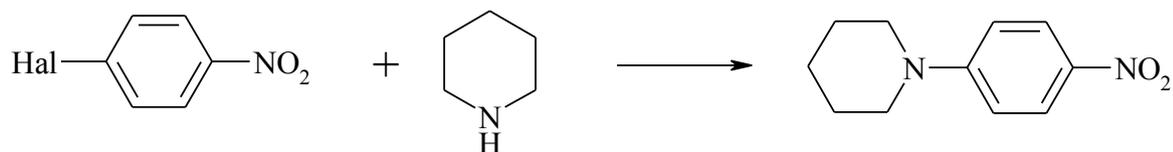
14. Соединение $C_5H_{11}NO_2$, нерастворимое в щелочи, реагирует с железом в присутствии соляной кислоты, давая вещество $C_5H_{13}N$, растворимое в кислотах. При действии на $C_5H_{13}N$ избытка CH_3I с последующей обработкой влажным оксидом серебра образуется соединение с брутто-формулой $C_8H_{21}NO$, которое при нагревании разлагается с образованием в качестве одного из продуктов 2-метил-1-бутена. Установите строение исходного соединения и напишите схему его превращений. Как из 2-метил-1-бутена синтезировать изомер исходного соединения, растворимый в щелочи?
15. Определите строение и предложите метод синтеза соединения состава $C_7H_6ClNO_2$, которое при действии цинка в щелочной среде и последующей обработке серной кислотой превращается в 4,4'-диамино-6,6'-диметил-2,2'-дихлордифенил.
16. Укажите строение всех соединений в следующих цепочках превращений:



17. Предложите схему синтеза указанного ниже соединения:

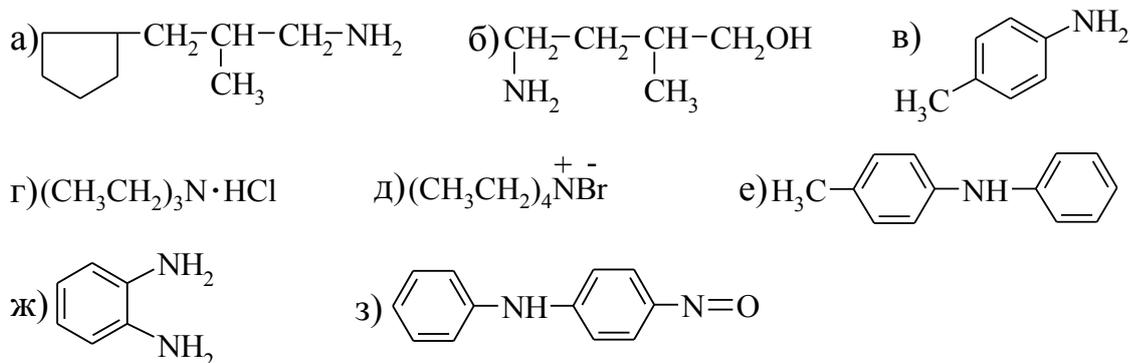


18. Как в ряду галогенов изменяется скорость следующей реакции:

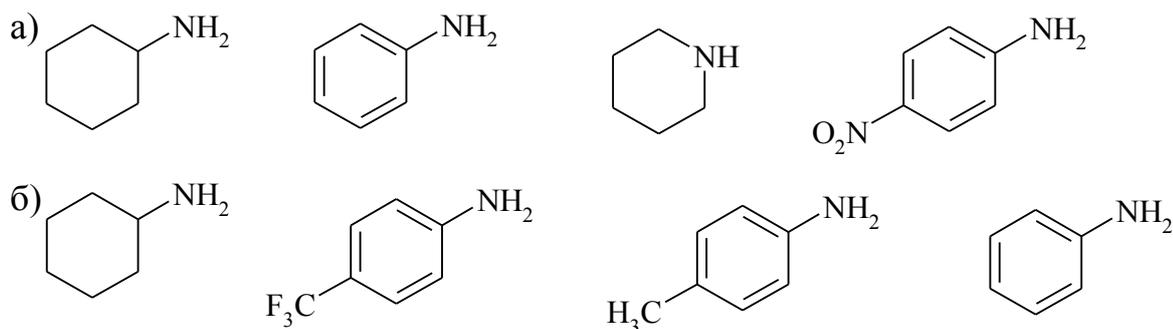


18. АМИНЫ

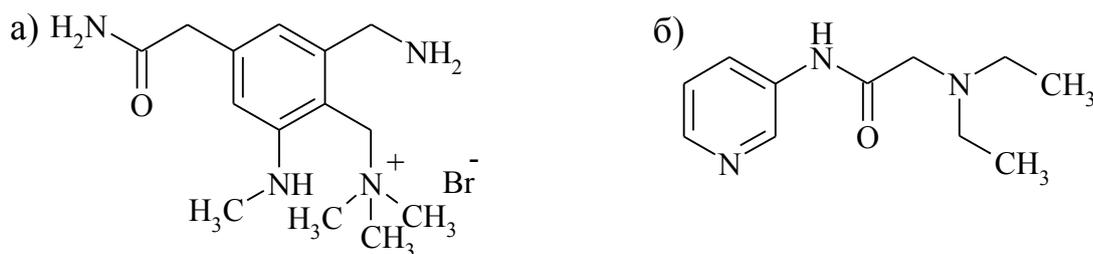
1. Назовите следующие соединения:



2. Расположите амины в порядке увеличения их основности, объясните.



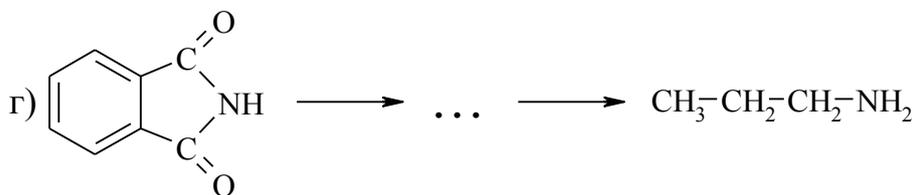
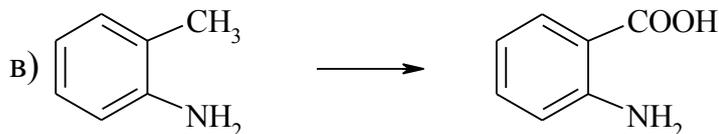
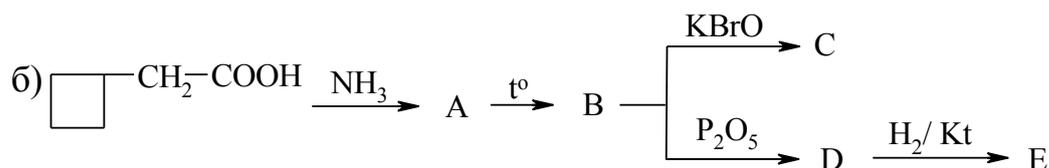
3. В указанных соединениях отметьте цифрами атомы азота в порядке увеличения их основности. Дайте краткие пояснения.



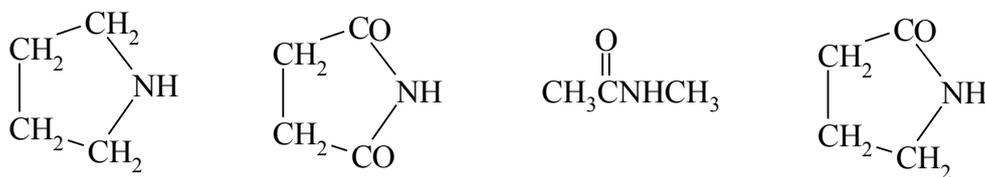
4. Укажите строение продуктов реакции анилина с указанными ниже реагентами. Если реакция не протекает, отметьте это.

- | | |
|---|--|
| а) HCl разб.; | б) H ₂ SO ₄ конц., 20°C; |
| в) H ₂ SO ₄ конц., 180°C; | г) PhBr, 30°C; |
| д) CH ₃ I, 30°C; | е) CH ₃ COCl; |
| ж) HNO ₃ конц.; | з) HCO ₃ H; |
| и) NaNO ₂ + H ₃ O ⁺ , 0°C; | к) Br ₂ /H ₂ O; |
| л) NaOH, 50°C; | м) H ₂ Cr ₂ O ₇ . |

5. Осуществите превращения:



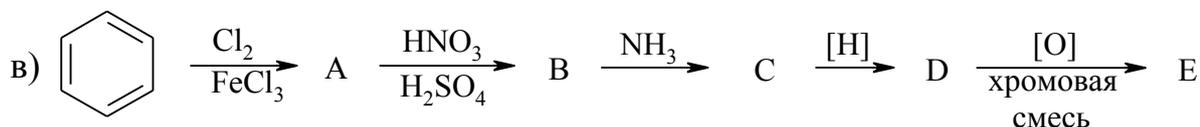
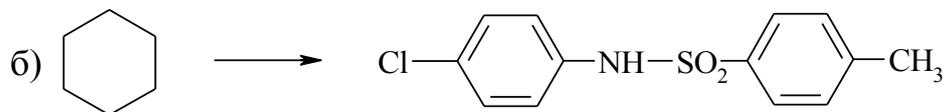
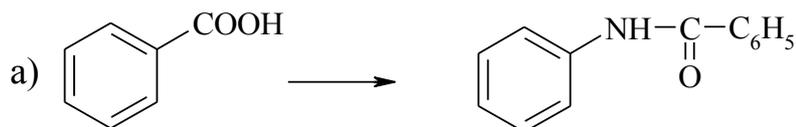
6. Используя толуол в качестве основного исходного соединения, получите следующие продукты: а) анилин; б) 4-амино-2-нитробензойную кислоту.
7. Объясните следующие факты: а) 1-аминопентан кипит при более высокой температуре (130°C), чем *n*-пентан (36°C), но при более низкой, чем пентанол-1 (138°C); б) триэтиламин имеет температуру кипения, близкую к температуре кипения триэтилметана (соответственно т. кип. 89.5° и 93.3°C); в) этиламин и диэтиламин хорошо растворяются в воде, а трибутиламин - плохо.
8. Сравните кислотные и основные свойства иминных группировок в следующих соединениях:



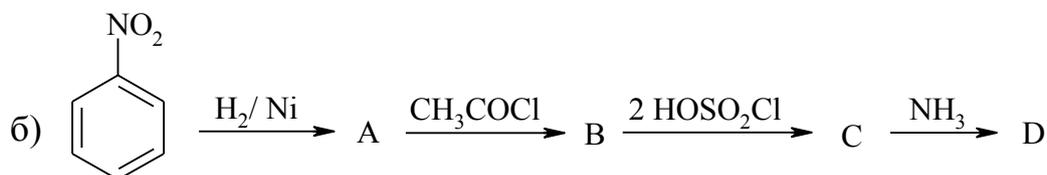
Расположите соединения в ряд по возрастанию основности.

9. *n*-Аминобензойная кислота не является биполярным ионом, в то время как глицин (аминоуксусная кислота) существует в виде биполярного иона. Как можно это объяснить?

10. Осуществите превращения, назовите конечные продукты.



11. Напишите формулы промежуточных и конечных продуктов в следующих схемах:



12. При действии азотистой кислоты на амин состава $C_6H_{15}N$ выделяется азот и образуется спирт состава $C_6H_{14}O$ и алкен состава C_6H_{12} . Озонолизом последнего получают ацетальдегид и метилэтилкетон. Установите строение амина.

13. Соединение молекулярной формулы $C_8H_{11}N$, взаимодействуя с нитритом натрия в кислой среде, образует спирт состава $C_8H_{10}O$,

который при окислении превращается во фталевую кислоту. Напишите структурную формулу соединения $C_8H_{11}N$.

14. Нейрин (содержится в нервных клетках) имеет строение:



Напишите реакцию гидратации этого соединения в кислой среде.

15. Назовите амины, получаемые при восстановлении следующих соединений: а) N-метилбутирамид; б) динитрил янтарной кислоты; в) *n*-нитротолуол; г) метилэтилкетоксим; д) бензонитрил; е) 1,5-динитропентан.

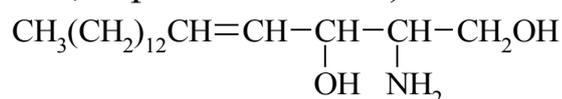
16. Кониин - сильный яд (в древних Афинах - средство исполнения

смертного приговора)  $CH_2CH_2CH_3$. Возможна ли для кониина

стереоизомерия? Укажите реагенты, при взаимодействии с которыми кониин проявляет нуклеофильные свойства: а) HCl , б) CH_3COCl , в) CH_3CH_2Br . Какой продукт образуется при действии на кониин азотистой кислоты?

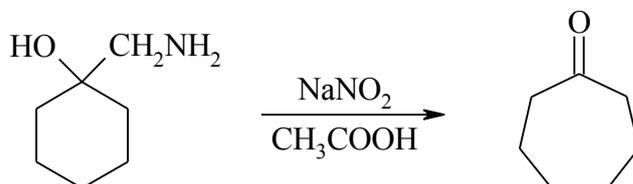
17. Получите из амидов соответствующих кислот с помощью перегруппировки Гофмана следующие амины: а) изопропиламин; б) изобутиламин; в) *трет*-бутиламин. Объясните механизм реакции.

18. Сфингозин (структурный фрагмент фосфолипидов, содержащихся в нервных тканях, сердце и печени) имеет следующее строение:



Назовите это соединение по международной номенклатуре. Возможна ли для него пространственная изомерия? (Если да, укажите количество и тип стереоизомеров). Напишите для сфингозина реакции с: а) H_2O , H^+ ; б) HCl ; в) HNO_2 .

19. Объясните, почему хлорирование 2,6-диметилацетанилида протекает в 15 раз медленнее, чем хлорирование бензола, и образуется преимущественно 2,6-диметил-3-хлорацетаниlid?
20. Циклогептанон образуется с выходом 57-65% при действии азотистой кислоты на 1-аминометилциклогексанол (реакция Тиффено-Демьянова):



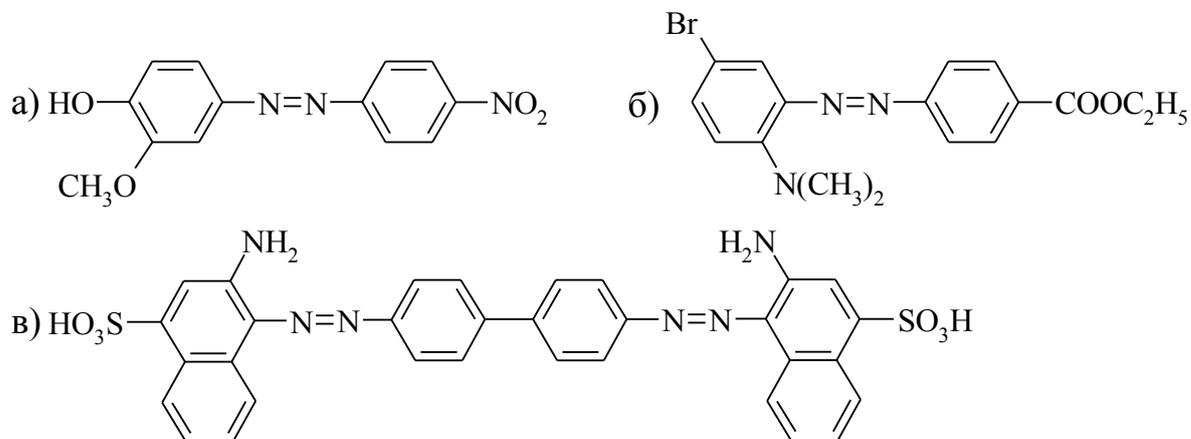
Приведите механизм этого превращения.

19. ДИАЗО- И АЗОСОЕДИНЕНИЯ. АЗОКРАСИТЕЛИ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) тетрафторбората *o*-нитрофенилдиазония; б) *n*-толилдиазонийхлорида; в) *m*-метоксифенилдиазонийиодида; г) *n*-этоксифенил-*син*-диазотата калия; д) *n*-фторфенил-*анти*-диазогидроксида.
2. Чем различаются по строению диазо- и азосоединения? К какому из этих классов относятся соединения, приведенные в первом задании? Объясните следующие понятия: азогруппа, диазониевая группа, диазогруппа.
3. Приведите структурные формулы соединений:
 - а) 4-нитро-4'-диметиламиноазобензола;
 - б) 3-карбокси-4-гидроксиазобензола;
 - в) 5-(*n*-нитрофенилазо)-2-диметиламинобензолсульфокислоты.
4. Какую реакцию называют диазотированием? В каких условиях она проводится? Напишите структурные формулы диазотирующих агентов, образующихся при взаимодействии азотистой кислоты со следующими кислотами: а) соляной; б) бромистоводородной; в) серной. Напишите реакцию диазотирования *n*-

толуидина нитритом натрия в солянокислой среде. Рассмотрите механизм.

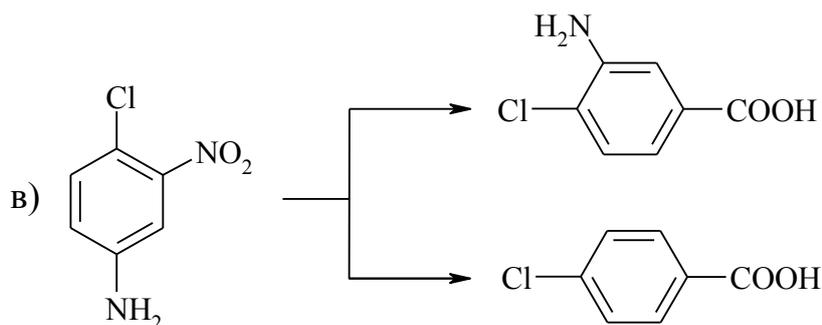
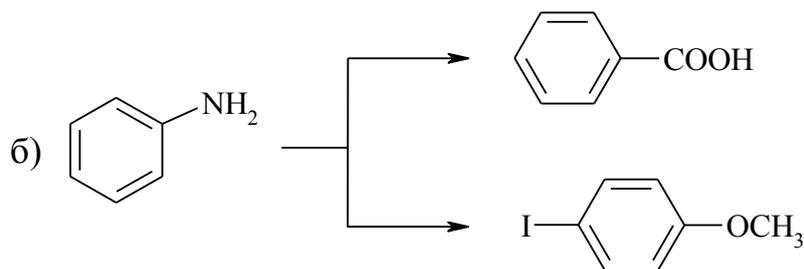
5. Какую реакцию называют азосочетанием? Какие диазо- и азосоставляющие нужно использовать для получения следующих азокрасителей:



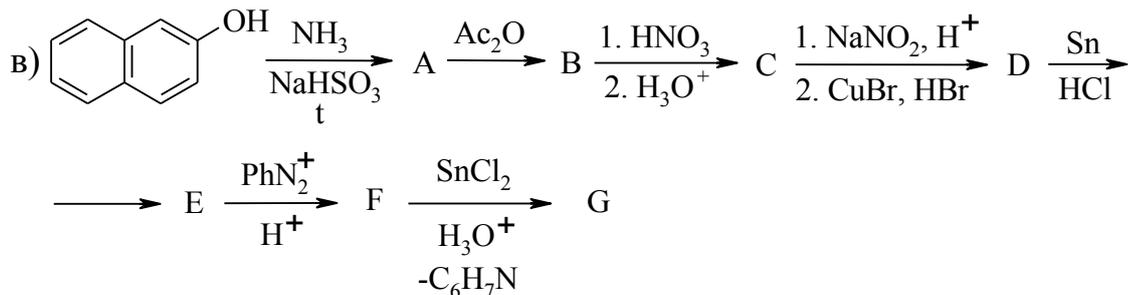
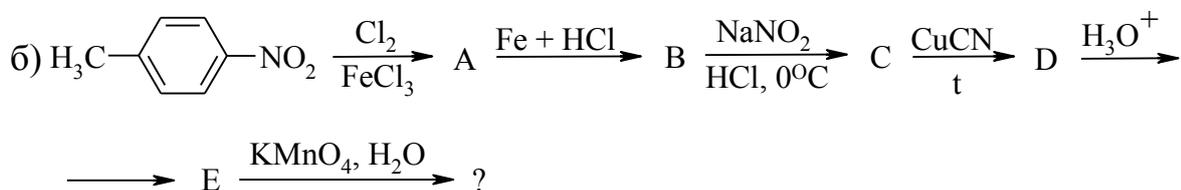
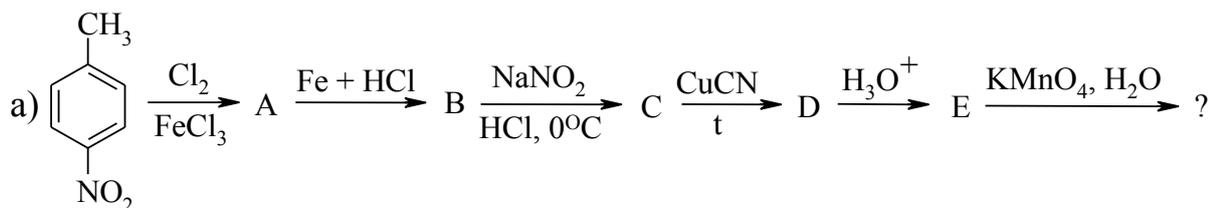
Укажите оптимальные условия реакции азосочетания и объясните, почему происходит изменение окраски при подкислении растворов указанных соединений.

6. Объясните следующие факты: а) при диазотировании анилина вместо прозрачного раствора был получен осадок жёлтого цвета. Какая ошибка была допущена при проведении реакции? б) почему при синтезе фторпроизводных по реакции Шимана (термическое разложение борфторидов диазония) необходимо использовать абсолютно сухие соли? в) почему при замещении диазогруппы на гидроксил с получением фенолов обычно в качестве исходных солей используют сульфаты, а не бромиды и хлориды?
7. Охарактеризуйте влияние заместителей в бензольном кольце азосоединения на скорость азосочетания. Расположите приведенные ниже катионы в порядке возрастания их реакционной способности при взаимодействии с фенолом: а) *o*-бромфенилдиазония; б) *n*-сульфофенилдиазония; в) *o*-нитрофенилдиазония; г) *n*-толилдиазония; д) *n*-метоксифенилдиазония.

8. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения?



9. Осуществите превращения:

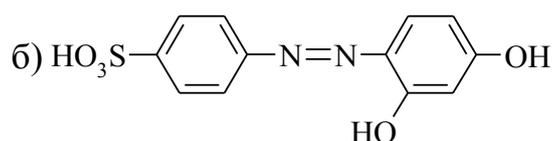
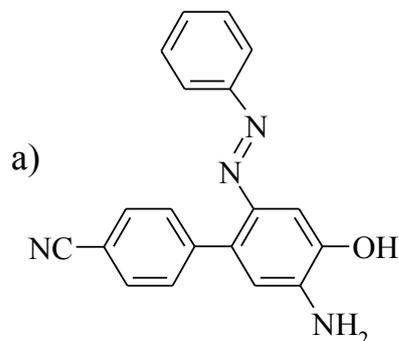


10. Какую реакцию называют дезаминированием? Назовите соединения, образующиеся при восстановлении хлорида *m*-бромфенилдиазония фосфорноватистой кислотой. Используя на одной из стадий реакцию

дезаминирования, предложите схемы получения из бензола указанных соединений: а) *m*-бромхлорбензола; б) *m*-толуидина.

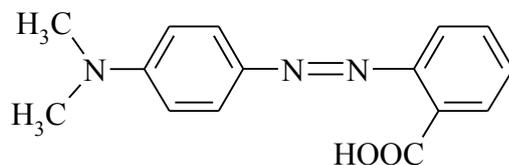
11. Установите строение соединения $C_7H_{10}N_2$, которое при действии азотистой кислоты и последующем нагревании с $CuBr$ дает *n*-бромбензиловый спирт.

12. Предложите методы синтеза соединений, структура которых приведена ниже, из бензола и неорганических реагентов.

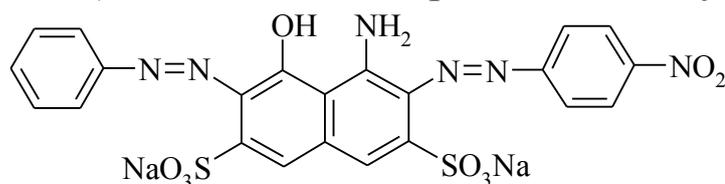


13. Используя только неорганические реагенты, превратите *n*-толуидин в 3,5-дибромбензилбромид.

14. Синтезируйте «метилловый красный» из бензола, йодистого метила, фталевого ангидрида и неорганических реагентов. Почему в кислой среде это вещество приобретает интенсивную красную окраску? Ответ подтвердите соответствующими структурами.



15. Каким способом из *H*-кислоты (1-амино-8-гидрокси-нафталин-3,6-дисульфокислота), анилина и *n*-нитроанилина получить краситель



Укажите приблизительно значение рН реакционной смеси на каждой стадии реакции.

16. Получите из бензола, уксусной кислоты и неорганических реагентов:

- | | |
|---|--------------------------------------|
| а) <i>n</i> -нитрофенилгидразин; | б) <i>n</i> -динитробензол; |
| в) 3,4,5-трииоднитробензол; | г) 3-нитродифенил; |
| д) терефталевую кислоту; | е) <i>n</i> -нитробензойную кислоту; |
| ж) 4,4'-дииоддифенил; | з) 1,2,3-трибромбензол; |
| и) <i>m</i> -фторхлорбензол; | к) 1,3,5-трибромбензол; |
| л) магнезон-1 (<i>n</i> -нитрофенилазорезорцин); | |
| м) <i>n</i> -нитрофенилазоаминобензол. | |

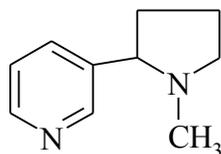
20. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений (укажите их тривиальное название, если оно принято):

- | | |
|--|--------------------------|
| а) 2-метилфуран; | б) 2,5-диоксопиперазин; |
| в) фуран-2-карбоновая кислота; | г) сукцинимид; |
| д) 1-метилизохинолин; | е) тетрагидрофуран; |
| ж) 2-метилпиридин; | з) 3-(2-аминоэтил)индол; |
| и) хинолин-4-карбоновая кислота; | к) 7-метокситриптамин; |
| л) 2-метилпиримидин; | м) 3-метилиндол; |
| н) тиофен-2-сульфо кислота; | о) 2-аминопиридин; |
| п) 1-фенил-3-метилпиразолон-5; | |
| р) 3-(1-метилпирролидил-2)-пиридин; | |
| с) 2,4-диметил-3,5-дикарбэтоксипиррол. | |

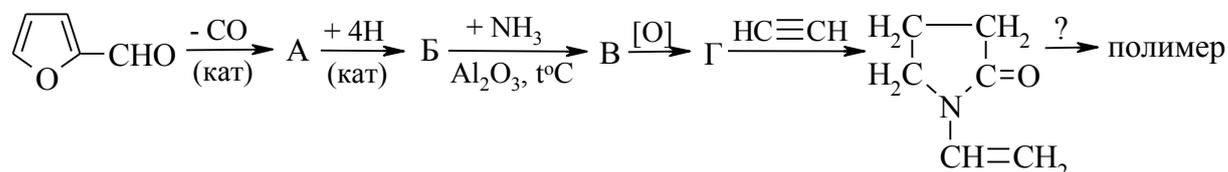
2. Сравните на примере галогенирования (например, йодирования) реакционную способность ядра пиррола, тиофена, бензола и пиридина.

3. Никотин – алкалоид (сильно ядовитое вещество, широко используемое для борьбы с вредными насекомыми):

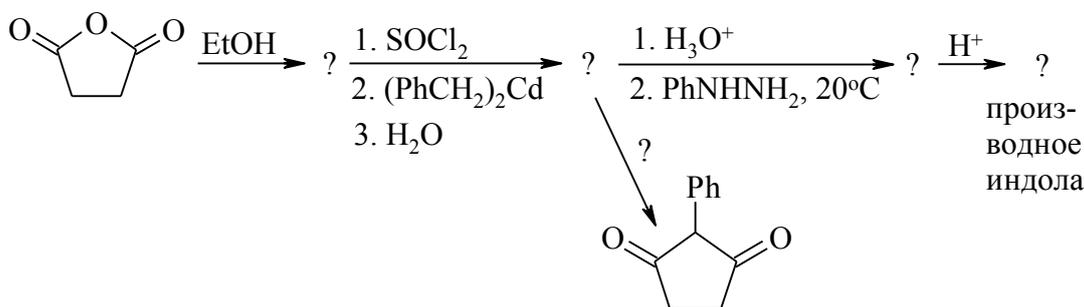


Укажите типы гетероциклов в этом соединении. Рассмотрите электронные эффекты обоих атомов азота, сравните их основность. Напишите реакции никотина с: а) HCl, б) Cl₂ при УФ-облучении.

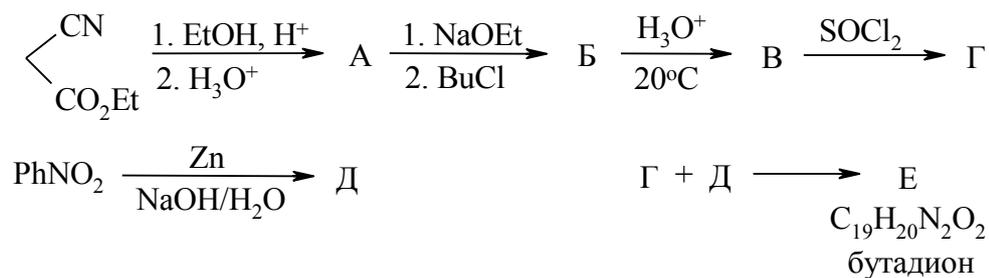
4. Укажите промежуточные продукты в синтезе поли-N-винилпирролидона (синтетического заменителя плазмы крови).



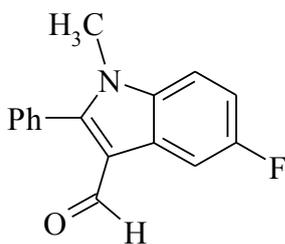
5. Изомерные хлорпиридины заметно различаются по способности обменивать хлор на нуклеофильные группы. Так, 2- и 4-хлорпиридины легко реагируют с водой, образуя соответствующие оксипиридины. В то же время 3-хлорпиридин стабилен не только в сходных, но и в более жестких условиях. В чем причина такого разного поведения хлорпиридинов?
6. Укажите структурные формулы всех продуктов, образующихся при взаимодействии хинолина со следующими реагентами (в том случае, если реакция протекает вообще; если нет – укажите).
- | | | |
|--|--|---|
| а) Br ₂ , 240°C; | б) H ₂ SO ₄ , 240°C; | в) PhCOCl, AlCl ₃ ; |
| г) PhCl, AlCl ₃ ; | д) C ₂ H ₅ Br; | е) PhMgBr, 20°C; |
| ж) HNO ₃ , разб.; | з) KOH конц.; | и) PhCO ₃ H; |
| к) H ₂ /Pt; | л) PhN ₂ ⁺ Cl ⁻ ; | м) SO ₃ , 20°C; |
| н) KMnO ₄ , H ⁺ , t°C; | о) NaNH ₂ , t°C; | п) NaNO ₂ , H ⁺ . |
7. Замените знак «?» в схемах на структурные формулы в следующей цепи превращений:



8. Предложите метод синтеза из неорганических соединений: а) 3,4-дифенилтиофена; б) 2,5-дифенилпиррола; в) 1,3,5-триметилиндола; г) 7-фторхинолина; д) 1-бензилизохинолина – структурного аналога папаверина (одного из алкалоидов опия).
9. Предложите метод синтеза 1,4-диметилизохинолина с использованием бензола, уксусной кислоты и неорганических реагентов и укажите строение продукта его взаимодействия с бензальдегидом в присутствии щелочи при нагревании.
10. Напишите структуры **A-E** в синтезе лекарственного препарата бутадиона:



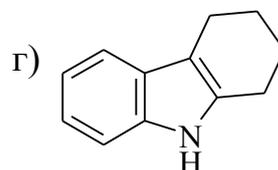
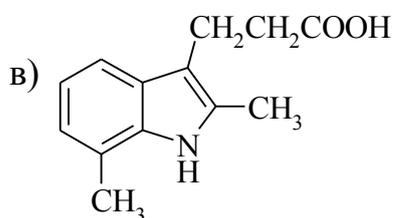
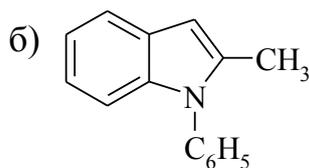
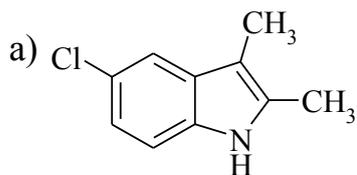
11. Предложите метод синтеза приведенного ниже соединения из бензола и любых органических соединений, в состав которых входят 1-2 атома углерода.



Назовите его по номенклатуре ИЮПАК.

12. Какие дикарбонильные соединения надо взять, чтобы при дегидратации (либо совместной дегидратации с аммиаком или амином) получить следующие вещества: а) 2,5-диметилфуран; б) 3,4-диметилпиррол; в) 1,2,5-триметилпиррол?
13. Какие дикарбонильные соединения надо использовать, чтобы при их гетероциклизации получить: а) 2,4-диметилтиофен; б) 2,3,5-трифенилтиофен?

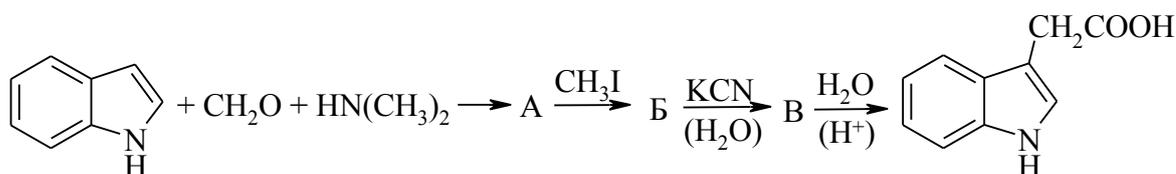
14. Какие исходные арилгидразины и оксосоединения надо взять, чтобы с помощью реакции Фишера получить следующие соединения:



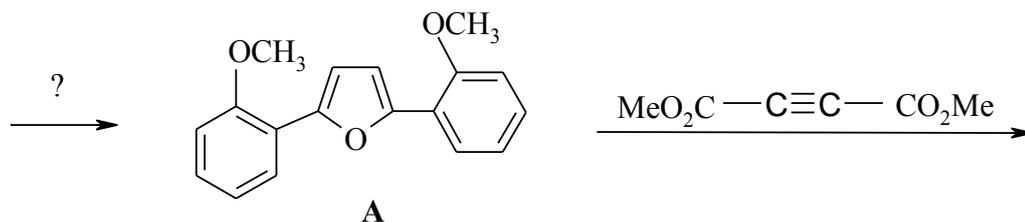
15. Как с помощью реакции Юрьева получить из сивлана (2-метилфурана) 2-метилтиофен, α -метилпиррол, 1-фенил-2-метилпиррол?

16. При нагревании кротонового альдегида с анилином в присутствии серной кислоты образуется хинальдин. Напишите схему реакции. Какие исходные вещества надо взять, чтобы аналогично синтезировать 3-метил-2-этил-6-метоксихинолин?

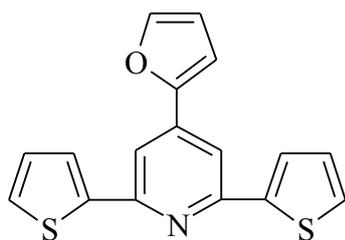
17. Назовите промежуточные продукты при синтезе гетероауксина:



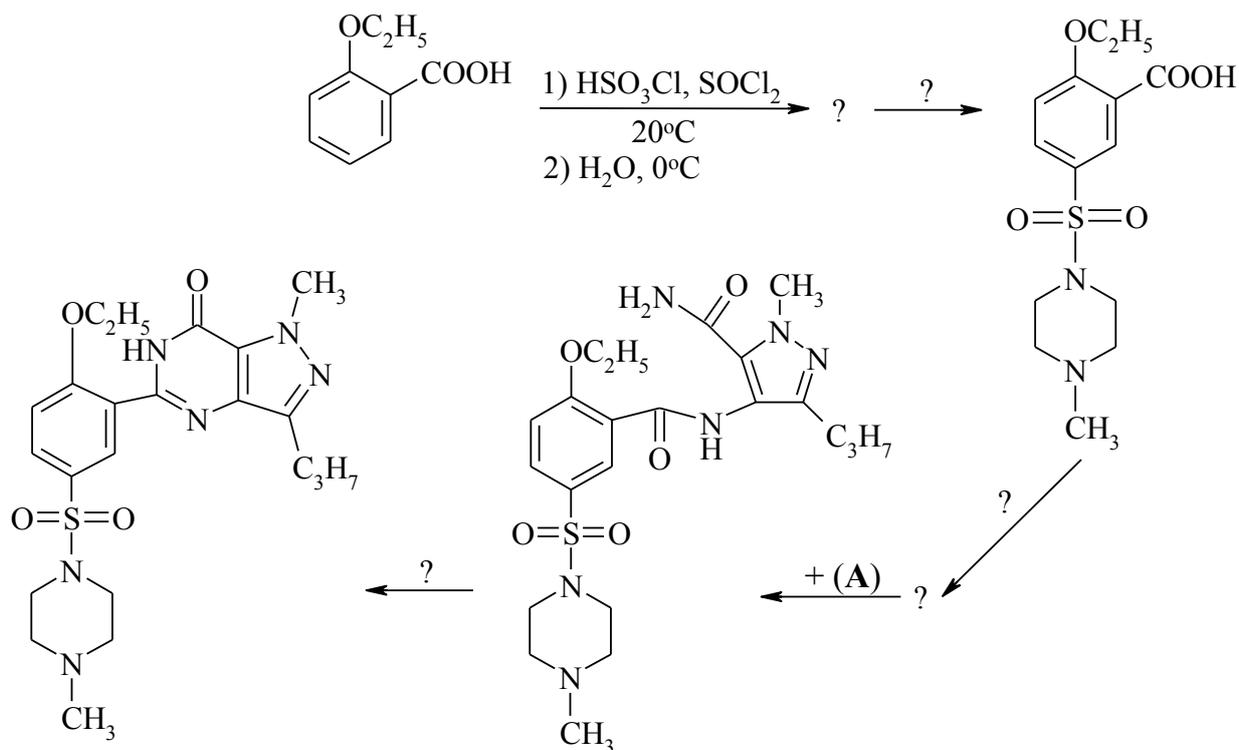
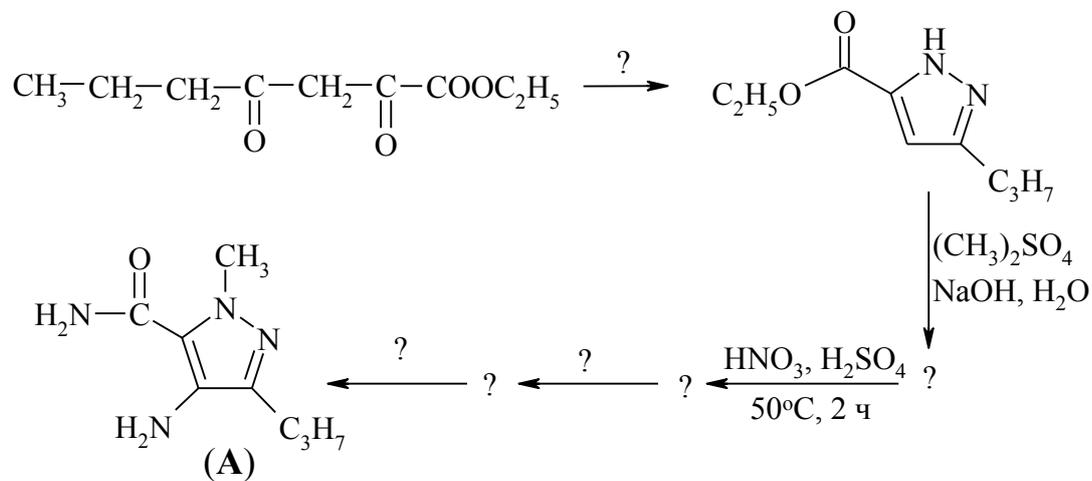
18. Предложите метод синтеза соединения **A** из бензола, метанола и этанола. Изобразите структуру продукта взаимодействия **A** с диметилацетилендикарбонатом.



19. В распоряжении имеются тиофен, фуран, этилацетат и другие необходимые реагенты. Получите замещенный пиридин:

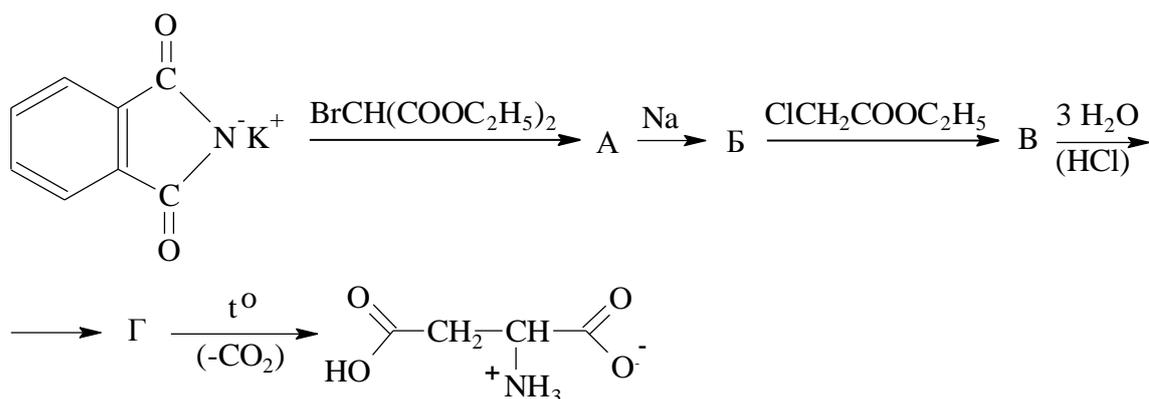


20. Расшифруйте схему превращений:

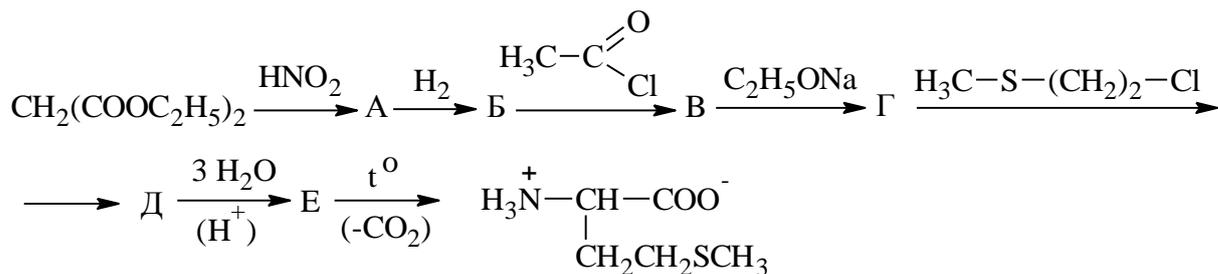


21. АМИНОКИСЛОТЫ. БЕЛКИ

1. Напишите уравнения реакций и назовите образующиеся соединения: β -фенил- α -аланина с пятихлористым фосфором, серина с гидроксидом калия, глицина с избытком йодистого метила, окисления цистеина кислородом воздуха, разложения 4-аминогексановой кислоты при нагревании, восстановления β -аминопропионовой кислоты алюмогидридом лития.
2. Напишите схему синтеза аспарагиновой кислоты фталимидмалонным методом:

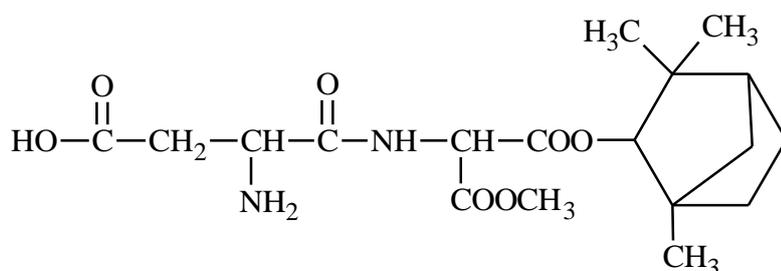


3. Напишите схему синтеза метионина из малонового эфира:



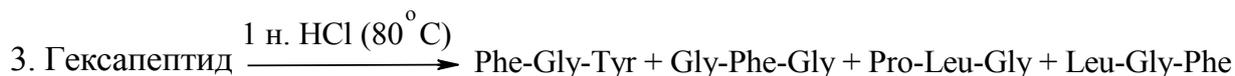
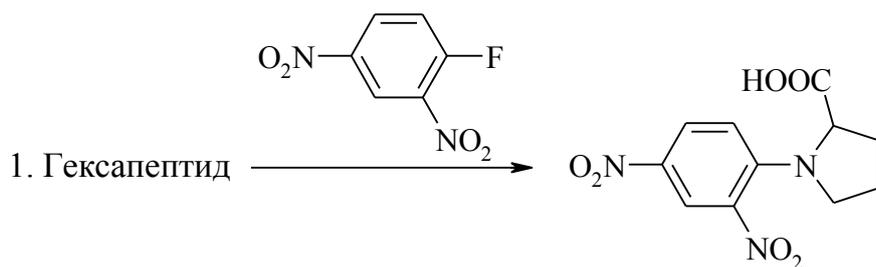
4. Охарактеризуйте отношение к нагреванию α -, β - и γ -аминокислот. Три изомерные аминокислоты А, Б и В ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$) при нагревании превращаются в А', Б', В'. Вещество А' – диизопротильное производное дикетопиперазина; образование продукта Б' сопровождается выделением газа; озонлиз Б' дает глиоксальевую кислоту и пропаналь; вещество В' представляет собой γ -лактам (γ -метилпирролидон). Каково строение упомянутых выше веществ?

5. Приведите строение глицилсерилгистидина, представляющего собой трипептидный участок инсулина. Укажите в нем пептидные связи, N- и C-концы.
6. Самым сладким из известных в настоящее время веществ является дипептид, состоящий из остатка L-аспарагиновой кислоты и остатка аминомалоновой кислоты, одна из карбоксильных групп которой входит в состав метилового эфира, другая – фенхилового эфира:



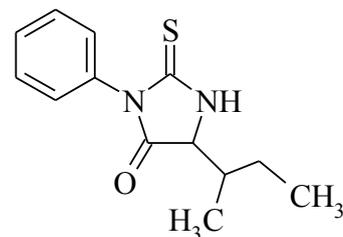
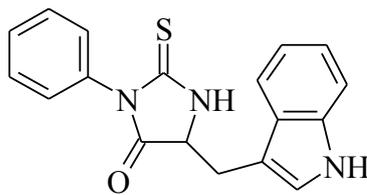
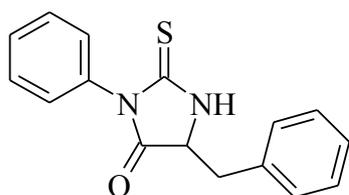
Соединение слаще сахара в 33000 раз, для придания вкуса пищевым продуктам его добавляют в долях миллиграмма. Напишите схему полного гидролиза дипептида при нагревании в кислой среде.

7. Определите последовательность аминокислот в гексапептиде по следующим результатам его превращений:



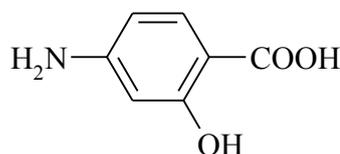
8. При гниении белков под действием микроорганизмов образуются диамины – путресцин (бутандиамин-1,4) и кадаверин (пентандиамин-1,5). Из каких α -аминокислот и в результате каких реакций получают эти диамины?

9. Напишите формулу трипептида и назовите его, если при его деградации получены фенилтиогидантоиновые производные в последовательности:



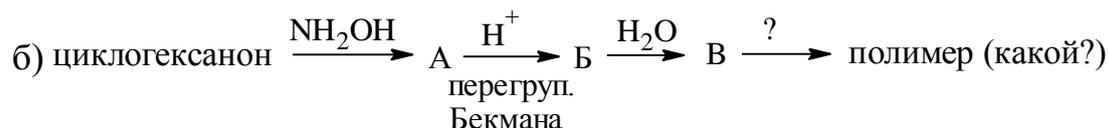
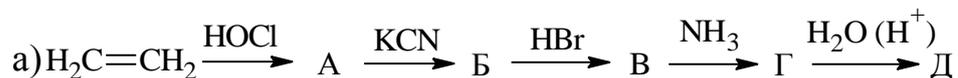
10. Используя стандартный метод защиты аминогруппы и активации карбоксильной группы, синтезируйте Asp-Phe; Ile-Thr; Val-Leu; Tyr-Ser.

11. ПАСК (*n*-аминосалициловая кислота) – антитуберкулезный препарат:



Укажите реакционный центр в молекуле ПАСК при ее взаимодействии с: а) HCl, б) NaHCO₃, в) FeCl₃, г) HNO₂. Рассмотрите электронные эффекты заместителей в бензольном кольце. Каково суммарное влияние всех заместителей на направление реакций электрофильного замещения?

12. Напишите формулы веществ в следующих схемах:



13. Установите строение вещества C₃H₇O₂N, которое обладает амфотерными свойствами, при реакции с HNO₂ выделяет азот, с этиловым спиртом образует соединение C₅H₁₁O₂N, а при нагревании переходит в вещество состава C₆H₁₀O₂N₂.

14. При полном кислотном гидролизе некоторого пентапептида получены три аминокислоты: глицин, аланин и лизин в мольном соотношении 3:1:1. При частичном гидролизе того же пентапептида было выделено три разных трипептида и три разных дипептида (наряду с отдельными аминокислотами). Определение N-концевых аминокислот в этих трипептидах показало, что в двух из них N-концевой аминокислотой является глицин, а в третьем – аланин. Определите последовательность аминокислот (первичную структуру) в молекуле пентапептида и напишите его структурную формулу.

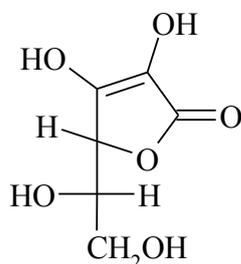
22. УГЛЕВОДЫ. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

1. Приведите примеры перечисленных ниже сахаров. Напишите их структурные формулы и названия. Не используйте один и тот же пример дважды.
 - а) альдоза;
 - б) кетоза;
 - в) альдогексоза;
 - г) альдопентоза;
 - д) кетогексоза;
 - е) моносахарид;
 - ж) триоза;
 - з) аминсахар;
 - и) дезоксисахар.
2. Напишите все таутомерные формы для: а) L-фруктозы; б) 2-дезоксид-D-галактозы; в) L-сорбозы.
3. Приведите факты, доказывающие существование сахаров в растворах в виде циклических структур.
4. Напишите формулы Хеуорса для каждого из приведенных ниже дисахаридов:
 - а) 6-O- β -D-глюкопиранозил- β -D-глюкопиранозы,
 - б) 4-O- β -D-галактопиранозил- α -D-глюкопиранозы,
 - в) 4-O- β -D-ксилопиранозил-L-арабинозы,
 - г) 6-O- α -D-галактопиранозил-D-фруктозы.
5. Чем объяснить, что дисахарид лактоза может существовать в двух аномерных формах, а у другого дисахарид - сахарозы - аномерных форм не обнаружено?

6. Хотя D-глюкозу относят к D-ряду из-за конфигурации при C-5, обращение конфигурации при C-5 не делает ее L-глюкозой. Почему? Что произойдет при таком обращении конфигурации?
7. Есть ли среди перечисленных ниже сахаров энантиомеры?
- а) α -D-глюкопираноза и β -D-глюкопираноза,
 - б) α -L-глюкопираноза и β -L-глюкопираноза,
 - в) α -L-глюкопираноза и β -D-глюкопираноза,
 - г) α -D-глюкопираноза и α -L-глюкопираноза,
 - д) α -L-фруктофураноза и β -L-фруктофураноза.
8. Удельное вращение α -D-маннозы $+29.3^\circ$, а β -аномера -17.0° . В воде соединения претерпевают мутаротацию, давая раствор с удельным вращением $+14.2^\circ$. Рассчитайте относительные количества α - и β -аномеров, между которыми установилось равновесие.
9. D-идоза и D-талоза различаются по конфигурации только при одном атоме углерода, но они не способны к взаимопревращению при растворении в воде, хотя и обнаруживают мутаротацию. Объясните это явление.
10. Назовите продукт (или продукты) реакции D-глюкозы с каждым из перечисленных ниже соединений:
- а) бромная вода и карбонат стронция;
 - б) фенилгидразин, взятый в избытке;
 - в) азотная кислота;
 - г) уксусный ангидрид;
 - д) боргидрид натрия;
 - е) иодная кислота (HIO_4);
 - ж) иодистый водород и фосфор;
 - з) гидроксилламин (NH_2OH);
 - и) диметилсульфат и водный раствор основания;
 - к) этанол и хлористый водород;
 - л) бензоилхлорид и пиридин;
 - м) метанол и хлористый водород, затем иодная кислота;

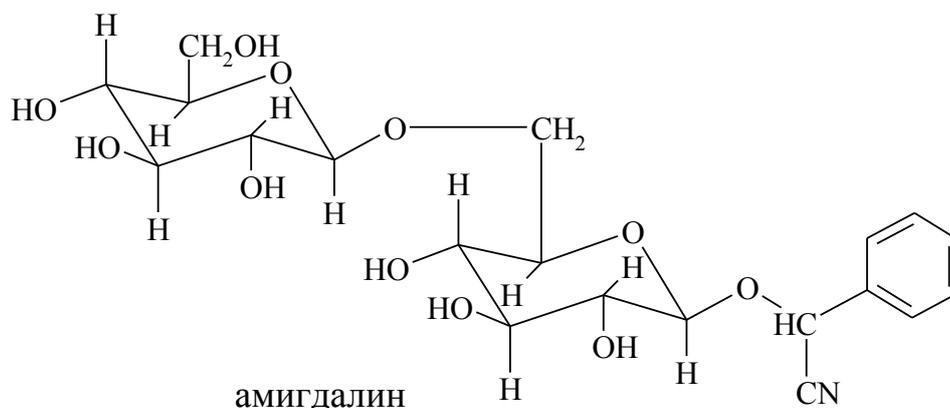
н) бромная вода, затем карбонат кальция, после чего пероксид водорода в присутствии Fe^{3+} .

11. В природных условиях L-аскорбиновая кислота образуется из D-глюкозы. Эта кислота более сильная (её $\text{pK}_a=4.2$), чем уксусная ($\text{pK}_a=4.7$). Объясните кислотность аскорбиновой кислоты и напишите реакцию ее нейтрализации.



L-аскорбиновая кислота

12. D-Фруктоза даёт реакцию серебряного зеркала с аммиаком серебра, хотя в ней альдегидной группы нет. Это объясняется енолизацией кетозы под действием основания, приводящей к эндиолу, и последующими равновесными превращениями. Что это за превращения? Какие соединения в действительности реагируют с аммиачным раствором оксида серебра?
13. В природе имеется огромное множество гликозидов. Напишите структурную формулу арбутина (4-гидроксифенил- β ,D-глюкопиранозид). Он содержится в листьях некоторых деревьев (например, груши), которые осенью становятся не жёлтыми или красными, а черными. Это происходит вследствие ферментативного расщепления арбутина на D-глюкозу и гидрохинон (напишите схему превращения). Последний при окислении на воздухе даёт черную окраску. Прометилируйте арбутин.
14. Амигдалин - гликозид, в котором дисахарид генциобиоза связан с остатком нитрила D-(-)-миндальной кислоты. Выделен из семян горького миндаля *Prunus amygdalis*. Установлено, что амигдалин расщепляется эмульсином миндаля на D-глюкозу, бензальдегид и цианистый водород. Напишите уравнение реакции.



15. Трисахарид D-раффиноза не реагирует с раствором Фелинга и аммиачным раствором оксида серебра. При гидролизе D-раффинозы образуются D-глюкоза, D-галактоза и D-фруктоза, а при гидролизе полностью метилированной раффинозы – 2,3,4-три-O-метилглюкоза, 1,3,4,6-тетра-O-метилфруктоза и 2,3,4,6-тетра-O-метилгалактоза. На основании этих данных напишите возможные формулы раффинозы. Какая дополнительная информация необходима для того, чтобы сделать выбор между этими структурами?
16. При гидролизе дисахарида мелибиозы образуется смесь D-глюкозы и D-галактозы. С реактивом Толленса мелибиоза дает реакцию "серебряного зеркала". Бром окисляет мелибиозу до мелибионовой кислоты. В результате метилирования мелибионовая кислота превращается в окта-O-метилмелибионовую кислоту. Гидролиз окта-O-метилмелибионовой кислоты дает тетра-O-метилглюконовую кислоту (А) и тетра-O-метилгалактозу (Б). Под действием азотной кислоты соединение (А) окисляется до тетра-O-метилглюконовой кислоты. Соединение (Б) получают при помощи кислотного гидролиза 1-этил-2,3,4,6-тетра-O-метилгалактопиранозида. Гидролиз мелибиозы катализирует фермент α -галактозидаза. На основании этих данных напишите структурную формулу мелибиозы.
17. Напишите таутомерные превращения урацила, тимина, гуанина, цитозина. Какой из таутомеров в каждом случае преобладает в водном растворе данного соединения?

18. Напишите структурные формулы нуклеотидов: 5'-дезоксидениловой кислоты, 5'-уридилловой кислоты, гуанозин-5'-монофосфата, цитидинмонофосфата. Укажите N-гликозидную и сложноэфирную связи.
19. Приведите полную структурную формулу антикодона для кодона GCA.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Грандберг И.И. Практические работы и семинарские занятия по органической химии / И.И. Грандберг. - М.: Дрофа, 2001. – 347 с.
2. Веселовская Т.К., Мачинская И.В., Пржиялговская Н.М. Вопросы и задачи по органической химии / Т.К. Веселовская, И.В. Мачинская, Н.М. Пржиялговская. - М.: Высшая школа, 1977.
3. Кост А.Н., Сагитуллин Р.С., Терентьев А.П. Упражнения и задачи по органической химии / А.Н. Кост, Р.С. Сагитуллин, А.П. Терентьев. - М.: Высшая школа, 1974. - 222 с.
4. Сборник задач по органической химии: учебное пособие / Под ред. А.Е. Агрономова / М.: МГУ, 2000. – 160 с.
5. Методические указания к выполнению курсовой работы по органической химии / Сост. М.Н. Земцова. – Самара: СамГТУ, 2005. – 23 с.
6. Курц А.Л., Ливанцов М.В., Чепраков А.В. и др. Задачи по органической химии с решениями / А.Л. Курц, М.В. Ливанцов, А.В. Чепраков и др. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. – 264 с.
7. Названова Г.Ф. Вопросы и задачи по органической химии для студентов-химиков. Ч. 1 / Г.Ф. Названова. - Самара: Изд-во Самарского университета, 1997. – 38 с.
8. Названова Г.Ф. Вопросы и задачи по органической химии для студентов-химиков. Ч. 2 / Г.Ф. Названова. - Самара: Изд-во Самарского университета, 1997.
9. Дерябина Г.И. Задачи и упражнения по органической химии / Г.И. Дерябина. – Куйбышев: Куйбышевский госуниверситет, 1989. – 32 с.
10. Сборник задач и упражнений по биоорганической химии / Сост. Зык Н.В., Белоглазкина Е.К., Подругина Т.А., Сосонюк С.Е. – Москва: Химический факультет МГУ, 2002. – 31 с.

Учебное издание

*Составители: ЗЕМЦОВА Маргарита Николаевна
ОСЯНИН Виталий Александрович
КЛИМОЧКИН Юрий Николаевич*

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редактор *Т.Г. Трубина*
Компьютерная верстка *Е.Э. Парсаданян*
Выпускающий редактор *Н.В. Беганова*

Подписано в печать 02.12.09.
Формат 60x84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Усл. п. л. 2,67.
Уч.-изд. л. 2,61.
Тираж 50 экз. Рег. № 274/09.

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Самарский государственный технический университет»
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус

Отпечатано в типографии
Самарского государственного технического университета
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244.
Корпус № 8