



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра «Органическая химия»

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задачник

В.А. Осянин, Д.В. Осипов, И.А. Семёнова, Ю.Н. Климочкин

Самара

Самарский государственный технический университет

2020

Печатается по решению ученого совета СамГТУ, 2020 г.

УДК 547(075.8)

ББК 24.23я73

О-79

Осянин В.А.

Органическая химия: задачник / *В.А. Осянин, Д.В. Осипов, И.А. Семёнова, Ю.Н. Климочкин.* – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2020. – 469 с.

Приведены вопросы и задачи по изомерии, номенклатуре, строению, способам получения и химическим свойствам основных классов органических соединений.

Составлен в соответствии с программой курса органической химии для студентов, обучающихся по направлению 04.03.01 «Химия» и по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия», а также для студентов, занимающихся углубленным изучением органической химии.

Рецензент: канд. хим. наук *П.Е. Красников*

УДК 547(075.8)

ББК 24.23я73

О-79

© В.А. Осянин, Д.В. Осипов,
И.А. Семёнова, Ю.Н. Климочкин, 2020
© Самарский государственный
технический университет, 2020

ВВЕДЕНИЕ

Связующим звеном между теоретической базой и лабораторным практикумом является решение задач, которое составляет основу активных знаний и обеспечивает контроль качества усвоения теоретического материала.

Настоящий задачник содержит большое количество различных заданий. Причем уровень сложности задач многообразен – от простых на знание номенклатуры и стандартных методов синтеза органических соединений до весьма трудных и нестандартных, требующих определенного набора знаний не только по определенной теме, но и по всему курсу органической химии. Таким образом, сборник нацелен на выработку умений использовать основные теоретические представления органической химии для предсказания строения и свойств соединений.

В сборник включены наиболее интересные, по мнению авторов, задания, не только тренирующие навыки решения практических задач, но и расширяющие студенческий кругозор даже в таких областях, как история, медицина, химия природных соединений и т. д.

Сборник задач и упражнений рассчитан на студентов химических факультетов университетов и вузов химического профиля, а также аспирантов и преподавателей, ведущих семинарские занятия по органической химии.

СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

Ac – ацетил (CH_3CO)
Bn – бензил ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$)
Boc – *трет*-бутоксикарбонильная группа
DBU – 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен
DIBAL – диизобутилалюминийгидрид
Et – этил
LDA – диизопропиламид лития ($\text{LiN}i\text{-Pr}_2$)
Me – метил
Ms – мезил (метилсульфонил)
NBS – N-бромсукцинимид
NCS – N-хлорсукцинимид
n-TSC – *n*-толуолсульфо кислота (TsOH)
Ph – фенил
Py – пиридин
Ra-Ni – никель Ренея
Ts – тозил (*n*-толуолсульфонил)
ДМСО – диметилсульфоксид
ДМФА – N,N-диметилформамид
ДЦК – 1,3-дициклогексилкарбодиимид
дым. – дымящий
изб. – избыток
ж. – жидкий
катал. кол-ва – каталитические количества
конц. – концентрированный
ПФК – полифосфорная кислота
разб. – разбавленный
тв. – твердый
ТГФ – тетрагидрофуран
ТЭБАХ – триэтилбензиламмонийхлорид
экв. – эквивалент
p – давление
t – нагревание
 Δ – кипячение

1. КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ. ГИБРИДИЗАЦИЯ. СПОСОБЫ ИЗОБРАЖЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО И ПРОСТРАНСТВЕННОГО СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ, ИОНОВ, РАДИКАЛОВ

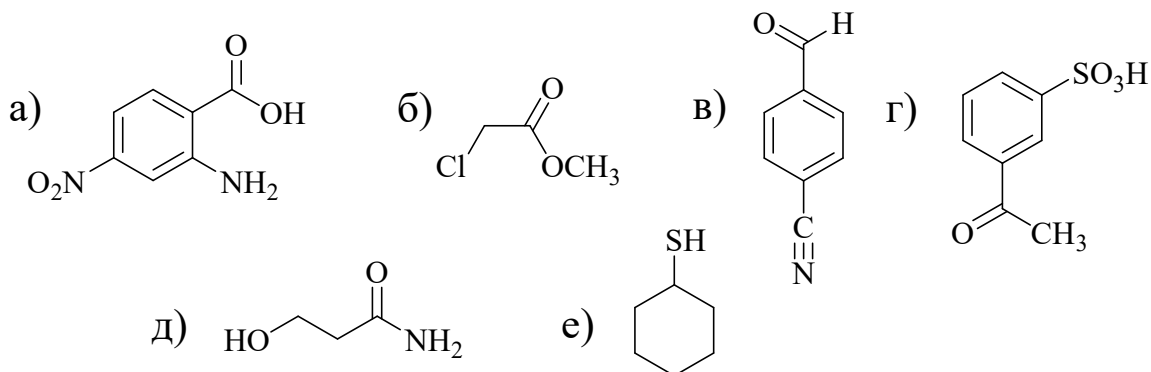
1. Приведите структурные формулы соединений, имеющих следующие брутто-формулы:

а) CH_5N ; б) CH_2O_3 (два варианта); в) $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ (два варианта); г) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (три варианта).

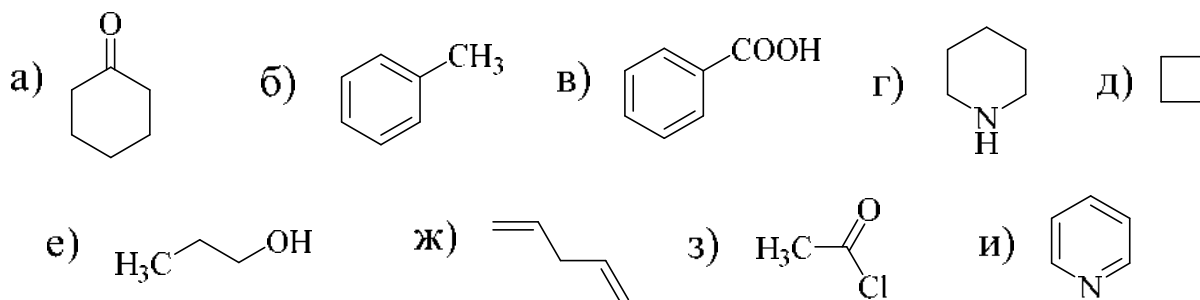
2. Напишите все возможные структурные формулы изомеров, которым соответствуют следующие брутто-формулы:

а) $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$; б) $\text{C}_3\text{H}_8\text{S}$; в) C_5H_{10} .

3. Назовите функциональные группы в указанных ниже соединениях.



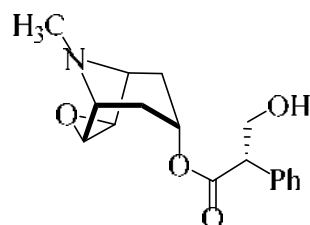
4. К какому классу можно отнести каждое из указанных соединений?



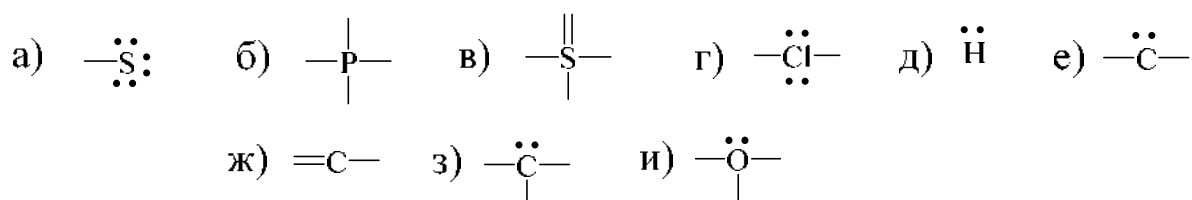
5. Напишите формулы Льюиса для приведённых соединений. Поставьте на всех атомах, не являющихся нейтральными, знаки зарядов.

а) $(\text{CH}_3)_3\text{CNO}$; б) FCH_2COOH ; в) CH_2N_2 ; г) $\text{CH}_3\text{O-NO}$; д) $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$.

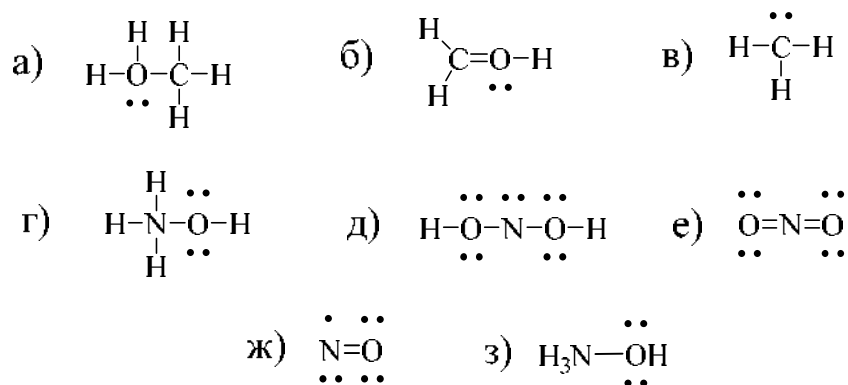
6. Скополамин – алкалоид, содержащийся в растениях семейства пасленовых (белене, дурмане, красавке и др.). Оказывает тормозящее действие на центральную нервную систему. В начале XX в. он был предложен в качестве «сыворотки правды». Какие функциональные группы содержатся в скополамине?



7. Укажите формальные заряды фрагментов молекул (каждый валентный штрих символизирует связь с каким-либо атомом).



8. Дополните структуры Льюиса формальными зарядами.



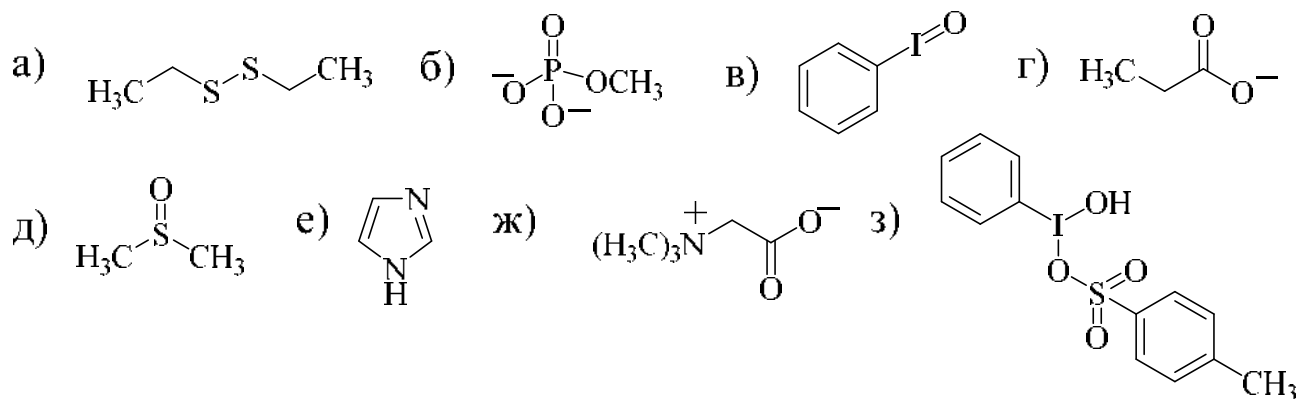
9. Представьте структуры Льюиса для следующих молекул и частиц:

а) $\text{Cl}_2\text{C}=\text{O}$; б) SO ; в) F_2O ; г) F_3BNH_3 ; д) C_2^{2-} ; е) CN^- ; ж) CH_3OOCH_3 ; з) BrCN ; и) N_2O ; к) N_2H_2 ; л) SOCl_2 ; м) CH_3ONO_2 ; н) $\text{Cl}_2\text{CH}\cdot$ (дихлорметильный радикал); о) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$; п) CH_3OF ; р) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$; с) CH_3NHNa ; т) Br_3^- ; у) C_2N_2 .

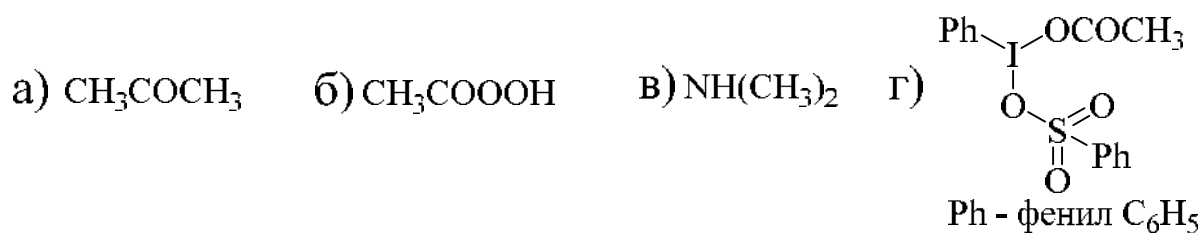
10. Напишите формулы Льюиса для следующих соединений:

а) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$; б) CH_3-NO_2 ; в) $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$; г) CH_3-CN .

11. Дополните указанные ниже структуры неподеленными парами электронов.



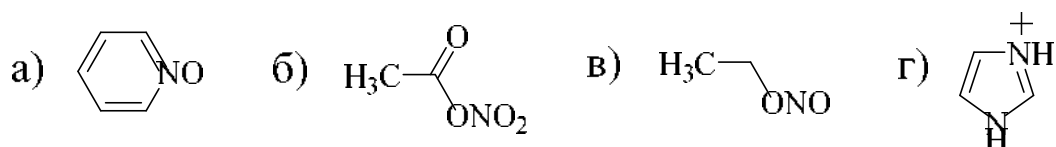
12. Представьте формулы Льюиса для следующих соединений:



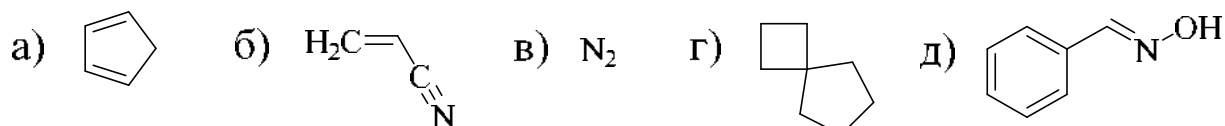
13. Дополните атомы в указанных соединениях неподеленными электронными парами и поставьте, где необходимо, заряды.

а) $[\text{C}_2\text{H}_5-\text{NH}_3]\text{Br}$; б) $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}_2$; в) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}]\text{Br}$.

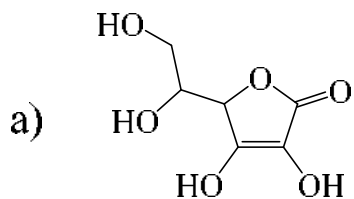
14. Укажите структуры, в которых присутствуют семиполярные связи.



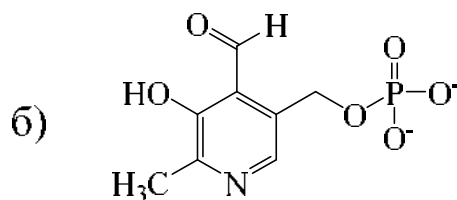
15. Определите число π - и σ -связей в следующих молекулах:



16. Определите гибридизацию атомов в следующих соединениях:



Витамин С
(аскорбиновая кислота)

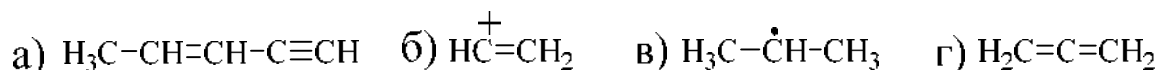


Пиридоксальфосфат

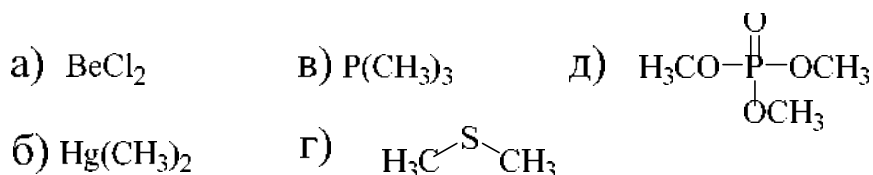
17. Определите гибридизацию атомов в следующих структурах:

- а) $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$; б) BCl_3 ; в) BH_4^- ; г) CO ; д) CO_2 ; е) $\text{H}_2\text{N-CN}$; ж) NO^+ ;
з) $(\text{CH}_3)_3\text{O}^+$; и) $(\text{CH}_3)_2\text{BOCH}_3$; к) $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$; л) CH_3N_3 ; м) CH_3CN ;
н) Ph-SF_5 ; о) PF_5 .

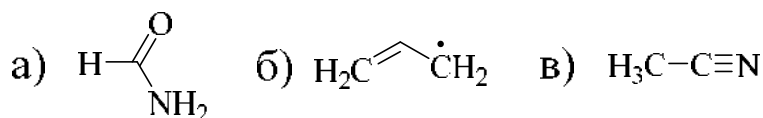
18. Укажите гибридизацию атомов углерода в следующих молекулах и частицах:



19. Определите гибридизацию центральных атомов в следующих соединениях:



20. Укажите, какие из связей в нижеприведенных соединениях относятся к σ - или к π -типу, а также орбитали, участвующие в их образовании. В каких из приведённых структур все атомы лежат в одной плоскости?

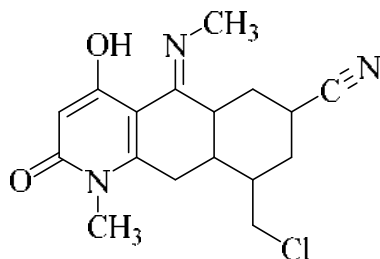


21. Предскажите геометрическую форму молекул:

- а) CBr_4 ; б) ClCN ; в) CHF_3 ; г) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$; д) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$;
е) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$.

22. В приведенной ниже молекуле выявите:

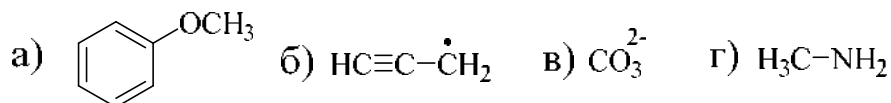
а) полярные ковалентные одинарные связи; б) полярные ковалентные двойные связи; в) малополярные ковалентные связи; г) атомы азота в sp^2 - и sp -гибридизации; д) атом углерода в sp -гибридизации; е) самую длинную связь в молекуле; ж) самую короткую связь в молекуле (не считая связей C–H).



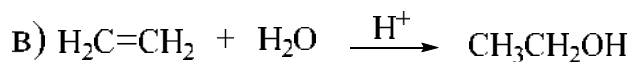
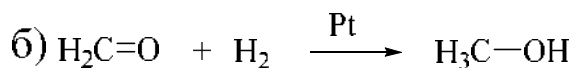
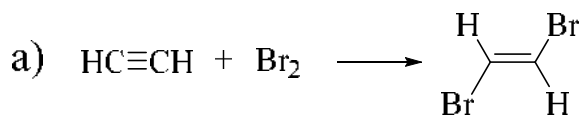
23. Определите примерные значения валентных углов в следующих структурах:

а) $(\text{CH}_3)_2\text{Mg}$; б) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$; в) $\text{H}_3\text{C}-\text{NO}_2$; г) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$; д) O_3 ; е) $(\text{CH}_3)_3\text{O}^+$; ж) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$.

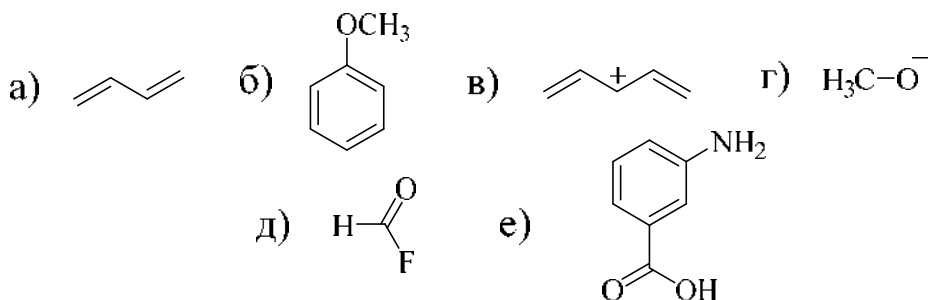
24. Укажите частицы, все атомы в которых лежат в одной плоскости:



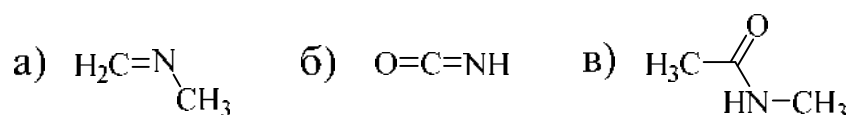
25. Как меняется гибридизация атомов при протекании следующих реакций:



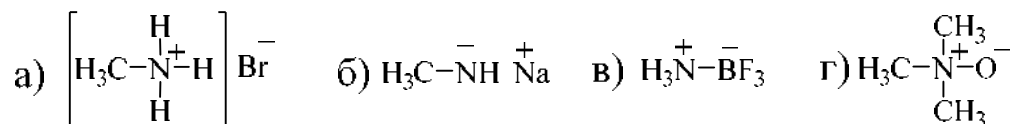
26. Укажите структуры, все атомы которых лежат в одной плоскости.



27. Приведите атомно-орбитальные модели и дайте анализ связей для следующих соединений:



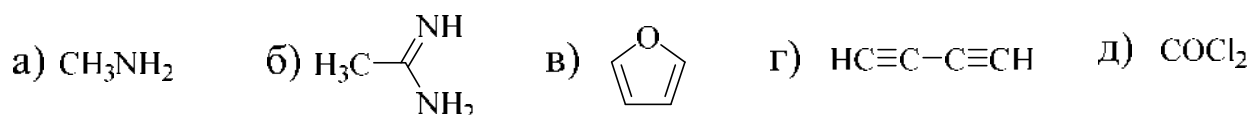
28. В каком случае донорно-акцепторное взаимодействие приводит к семиполярной связи? В чем ее отличие от ионной и ковалентной? Какие из приведенных соединений имеют семиполярную связь?



29. Длина связи $\text{C}=\text{C}$ составляет 0.134 нм, связи $\text{H}-\text{H}$ – 0.06 нм. Вычислите длину связи $\text{C}-\text{H}$ при втором углеродном атоме в соединении $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$. Короче она или длиннее, чем одна из связей $\text{C}-\text{H}$ при атоме C_3 ? Почему?

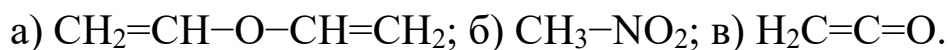
30. Диметилртуть $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ – соединение, опасное с точки зрения загрязнения водоемов ртутью. Нарисуйте атомно-орбитальную модель диметилртути, дайте анализ связей.

31. Приведите атомно-орбитальные модели для следующих соединений:

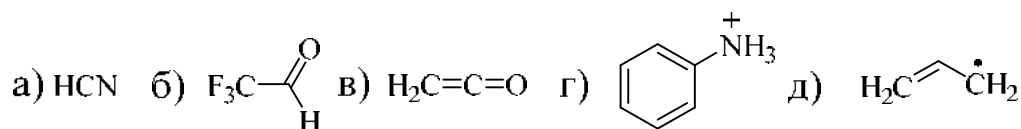


Дайте анализ связей.

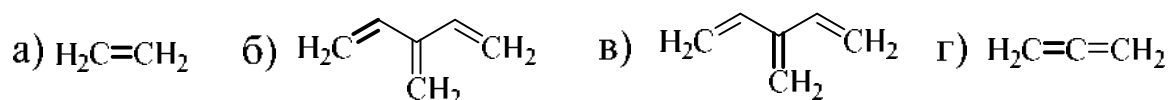
32. Приведите атомно-орбитальные модели для следующих соединений:



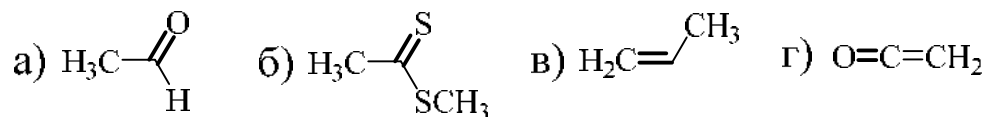
33. Укажите структуры, все атомы в которых лежат в одной плоскости.



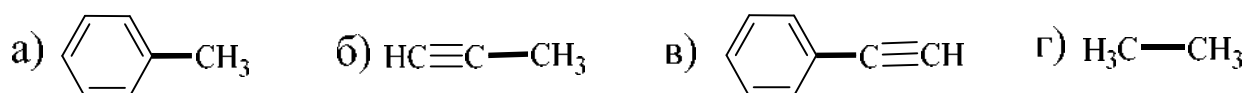
34. В каком порядке уменьшается длина выделенной связи в следующем ряду соединений.



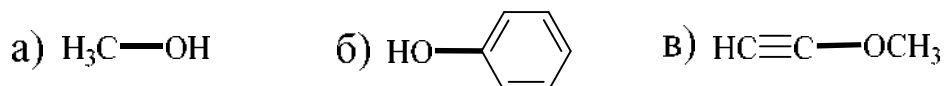
35. Расположите соединения в порядке увеличения длины выделенной связи.



36. В каком порядке уменьшается длина выделенной связи в следующем ряду соединений:

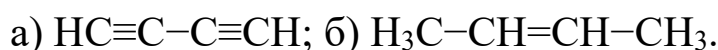


37. В каком порядке уменьшается длина выделенной связи в следующем ряду соединений:

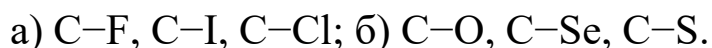


38. Какое из соединений – *o*-нитрофенол или *m*-нитрофенол – имеет большее значение R_f (фактора удерживания) (элюент – CHCl_3 , сорбент – силикагель)? Почему?

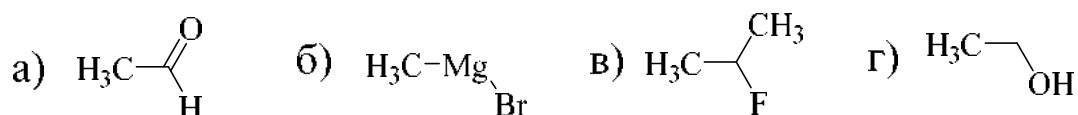
39. Учитывая, что ковалентный радиус атома углерода в sp^3 -гибридизации равен $0.767 \text{ \AA}$, в sp^2 -гибридизации $0.742 \text{ \AA}$, а в sp -гибридизации $0.668 \text{ \AA}$, рассчитайте длину одинарной связи $\text{C}-\text{C}$ в следующих молекулах:



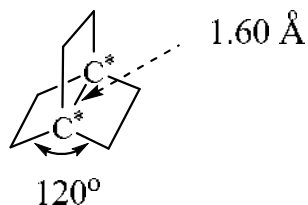
40. Как изменяется поляризуемость связей $\text{C}-\text{X}$:



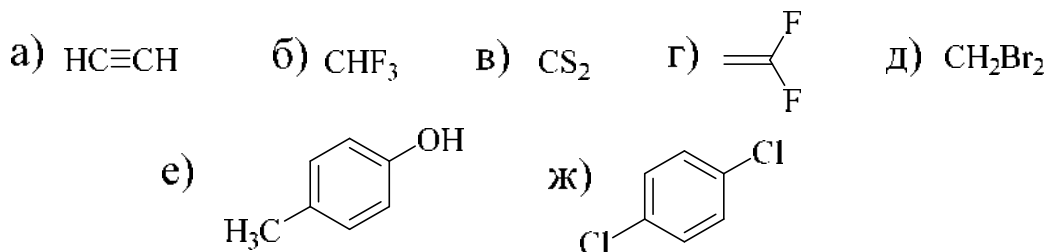
41. Расставьте частичные заряды на атомах, соединенных наиболее полярными связями.



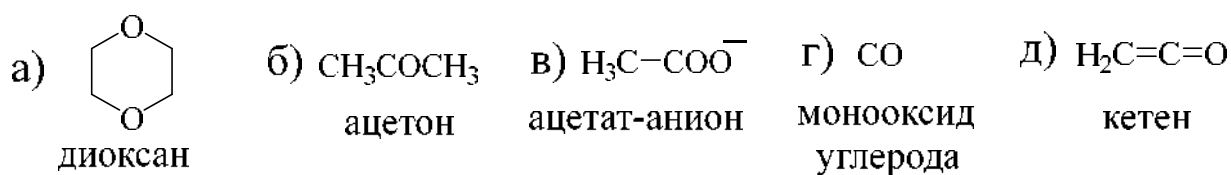
42. Исходя из структурных параметров молекулы [2.2.2] пропеллана, какой тип гибридизации соответствует атомам углерода, отмеченным звездочками? Какие орбитали участвуют в образовании связи между ними? Прочнее или слабее эта связь по сравнению с другими С–С-связями?



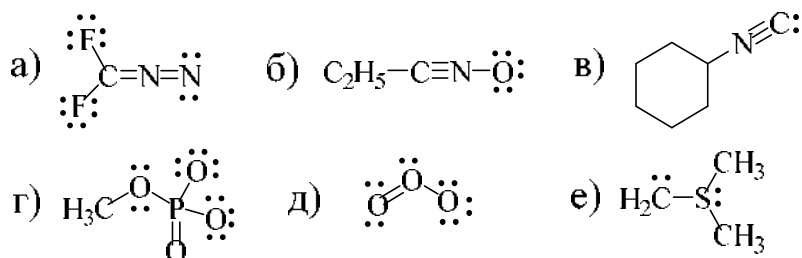
43. Какие из соединений имеют дипольный момент? Укажите его направление.



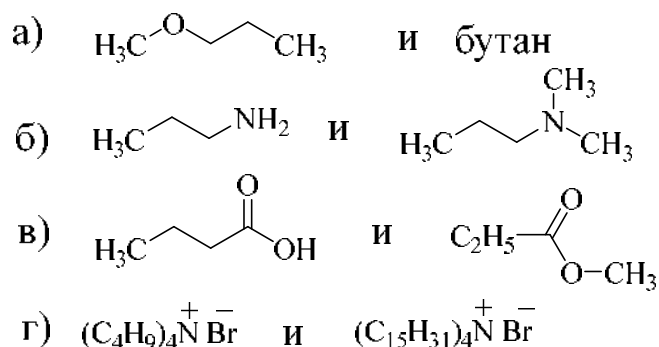
44. Расположите соединения в порядке увеличения длины связи между атомами углерода и кислорода.



45. Расставьте формальные заряды в следующих структурах:



46. Сравните растворимость в воде соединений в следующих парах:



47. Для каждой пары соединений предскажите, какое соединение будет лучше растворимо в воде:

а) бутанол-1 и хлорэтан; б) бутановая кислота и бутилацетат.

48. Диэтиловый эфир и *n*-бутанол примерно одинаково растворимы в воде (~80 г/л), но у спирта температура кипения значительно выше, чем у эфира (118 и 35 °С соответственно). Дайте объяснение этим фактам.

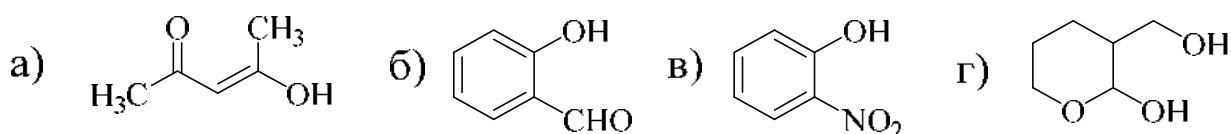
49. Хотя в молекуле фосгена $\text{Cl}_2\text{C}=\text{O}$ присутствуют два электроотрицательных атома хлора, ее дипольный момент меньше, чем у молекулы формальдегида $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$. Объясните данный факт.

50. Учитывая, что дипольный момент связи $\text{O}-\text{H}$ составляет 1.52 D, а валентный угол в молекуле воды равен 104.45°, рассчитайте ее дипольный момент.

51. Несмотря на то, что электроотрицательность фтора выше, чем хлора, дипольный момент хлорметана CH_3Cl ($\mu = 1.87 \text{ D}$) выше, чем фторметана CH_3F ($\mu = 1.81 \text{ D}$). Объясните данный факт.

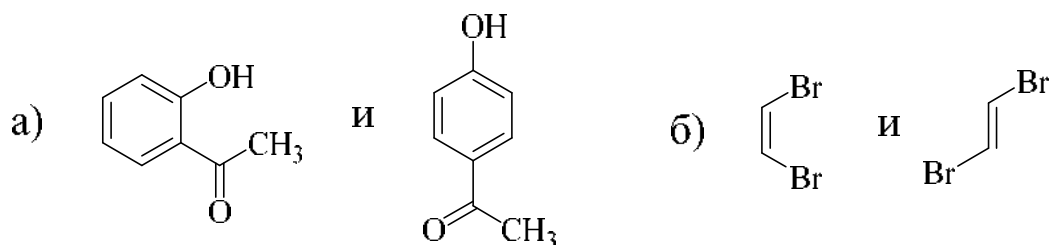
52. Укажите, какое соединение будет лучше растворяться в гексане: иодметан или метанол?

53. Укажите внутримолекулярные водородные связи в следующих соединениях:



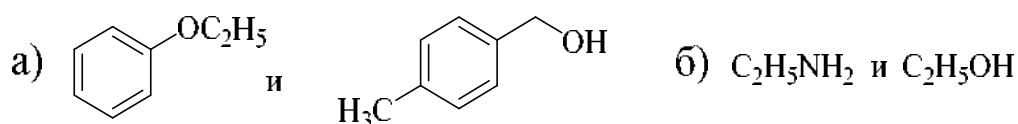
54. Один из изомеров (*o*-, *m*-, *p*-) гидроксибензальдегида значительно хуже растворим в воде и имеет более низкую температуру кипения, чем два других. Определите, какой это изомер.

55. Какое из соединений в каждой паре имеет более высокую температуру кипения:



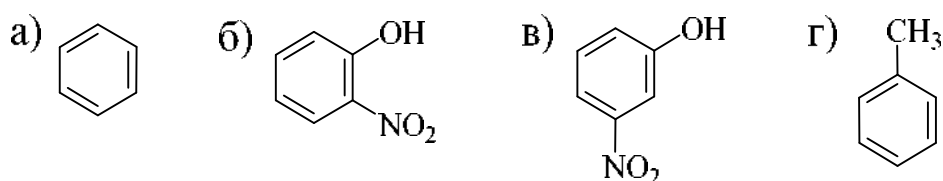
в) 1-гексиламин и 1-гексанол г) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$

56. В каждой паре соединений укажите более высококипящее:

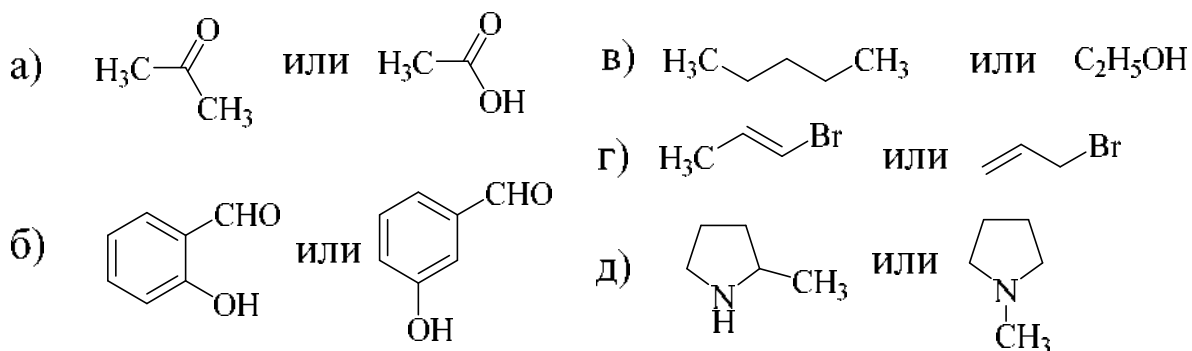


в) 1-гексанол и этандиол-1,2 г) пропановая кислота и пропилацетат

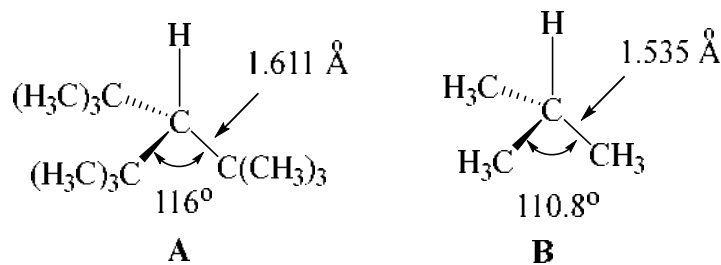
57. Расположите соединения в ряд по увеличению температуры кипения:



58. Укажите более высококипящее вещество в каждой паре:



59. Как можно объяснить тот факт, что в соединении **A** длина указанной связи C–C и валентный угол значительно больше, чем в соединении **B**?



60. Степень ионности ковалентной связи можно рассчитать по уравнению

$$\% \text{ ионного характера} = 16 \cdot |\chi_A - \chi_B| + 3.5 \cdot |\chi_A - \chi_B|^2,$$

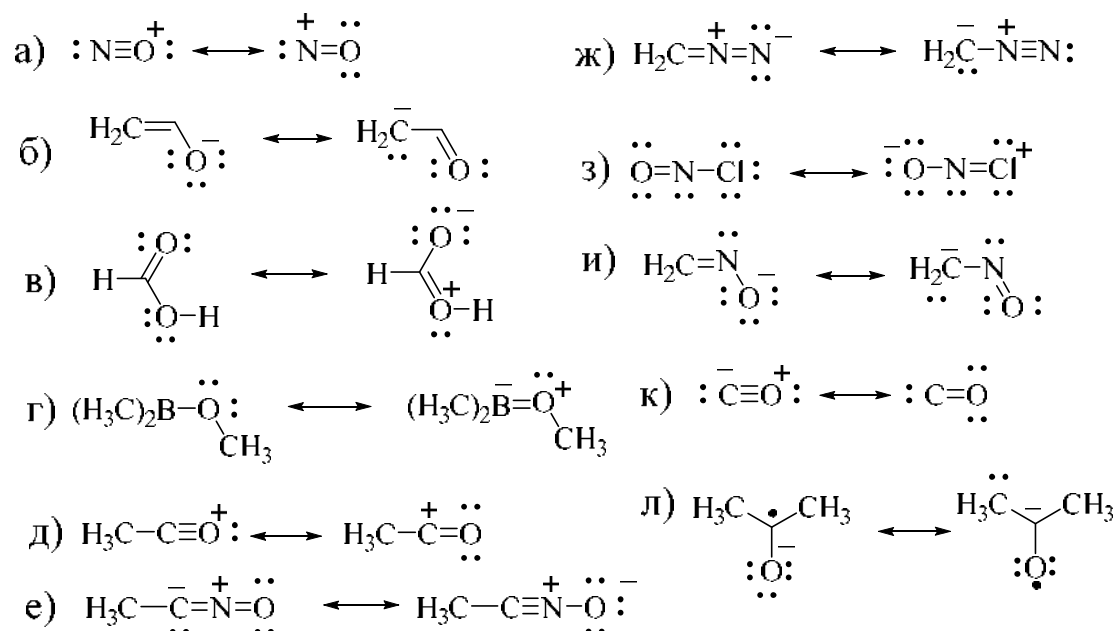
где χ_A и χ_B – электроотрицательности атомов, образующих связь. Рассчитайте степень ионности связей C–H, C–F, H–F, C–O, C–Li [$\chi(\text{C}) = 2.55$, $\chi(\text{H}) = 2.2$, $\chi(\text{F}) = 4.0$, $\chi(\text{Li}) = 0.98$, $\chi(\text{O}) = 3.5$].

61. Почему диметилсульфоксид $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ смешивается с водой в любых соотношениях, а диметилсульфид $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ в ней плохо растворим?

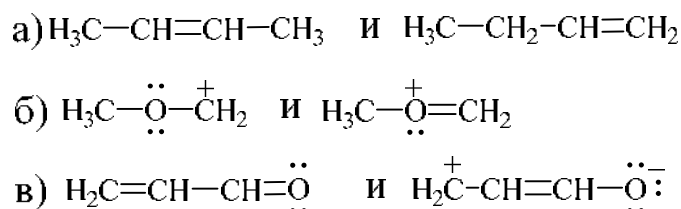
62. Несмотря на то, что электроотрицательность углерода и серы почти одинакова, метантиол CH_3SH обладает существенным дипольным моментом ($\mu = 1.52 \text{ D}$). Объясните данный факт.

2. ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ. КОНЦЕПЦИЯ РЕЗОНАНСА. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ. КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАГЕНТОВ И РЕАКЦИЙ

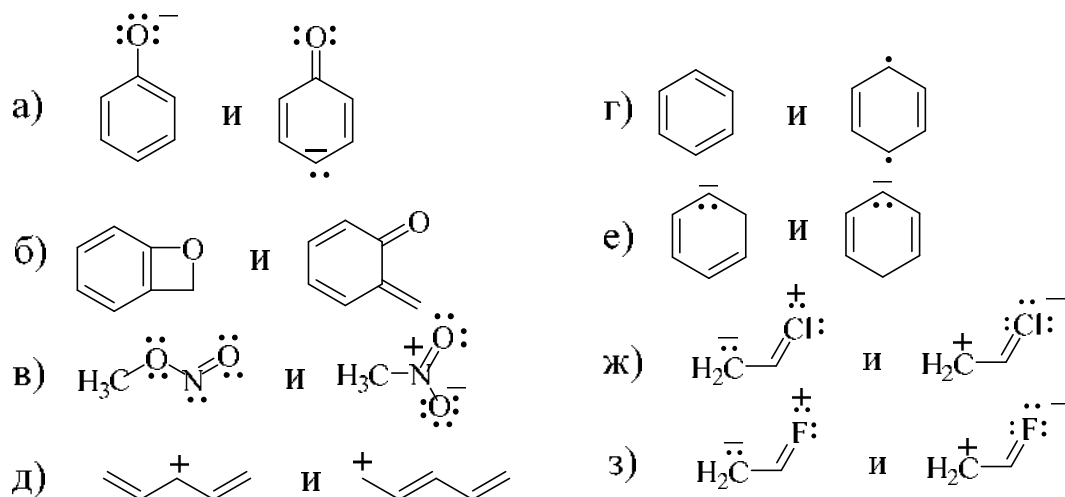
1. Какие из резонансных структур в каждой паре вносят наибольший вклад?



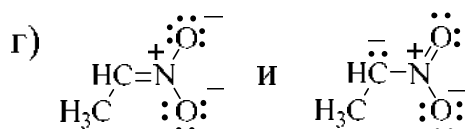
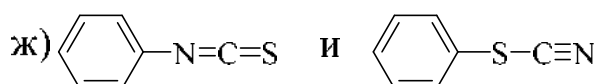
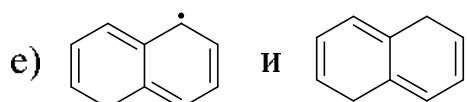
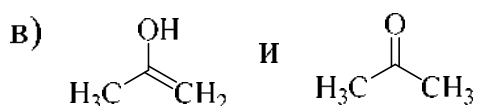
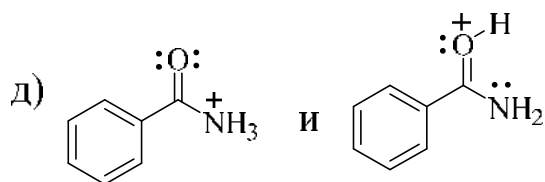
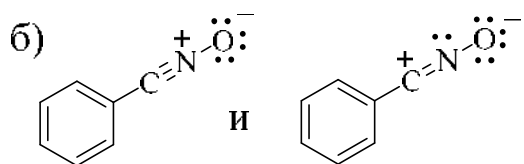
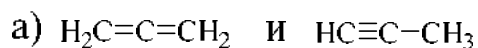
2. Какие из следующих структур являются резонансными:



3. Какие из представленных структур являются резонансными:



4. Какие из следующих пар структур являются резонансными:

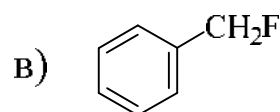
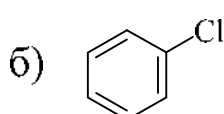
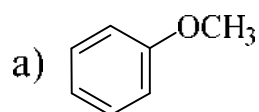


5. Дипольный момент одного из изомеров тринитробензола равен нулю. Какой это изомер?

6. Дипольный момент хлорбензола 1.59 D, нитробензола 4.01 D. Какой дипольный момент должен иметь *p*-нитрохлорбензол?

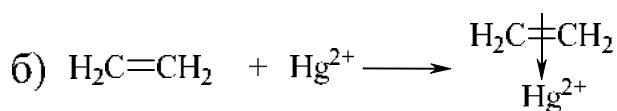
7. На основании принципа ЖМКО объясните, почему вода и спирты ассоциированы водородными связями, а сероводород и тиолы RSH – нет.

8. Укажите электронные эффекты, которые вызывают гетероатомы в следующих соединениях:

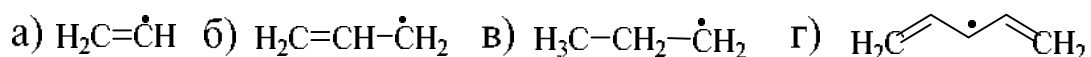


9. Какой из изомерных дифторбензолов обладает наибольшим дипольным моментом?

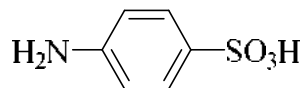
10. Укажите в каждом случае кислоту Льюиса и основание Льюиса:



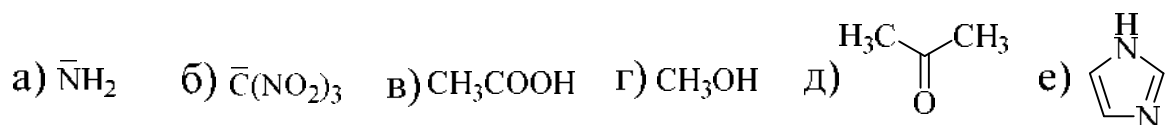
11. Расставьте радикалы в ряд по увеличению стабильности:



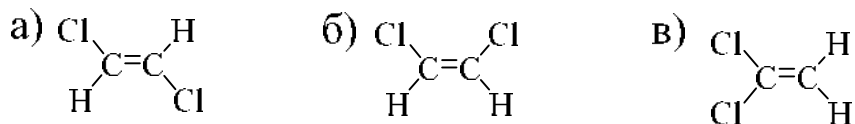
12. Приведите граничные структуры для соединения:



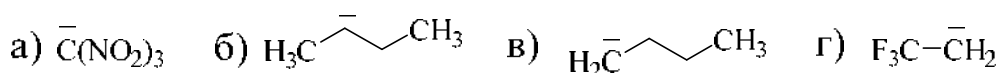
13. Укажите сопряжённые кислоты следующих оснований:



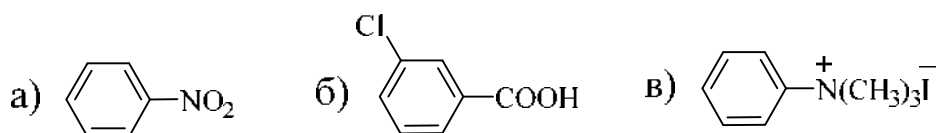
14. Какое соединение имеет больший дипольный момент?



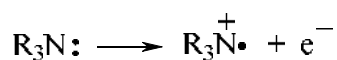
15. Укажите порядок увеличения стабильности следующих карбанионов:



16. Укажите электронные эффекты заместителей в бензольном кольце:



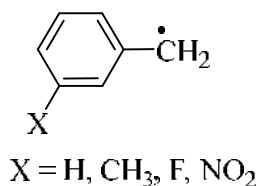
17. Как должны изменяться величины энергии ионизации в ряду: этиламин – диэтиламин – триэтиламин? Энергия ионизации характеризует следующий процесс:



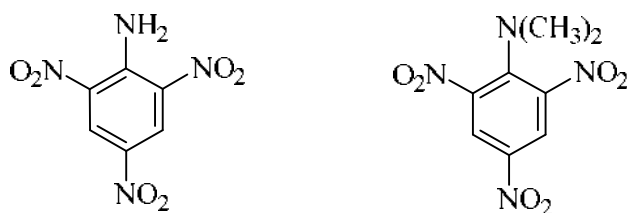
18. Качественно сравните энергию водородной связи диэтилового эфира $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ с:

а) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$; б) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$; в) $\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$; г) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{OH}$.

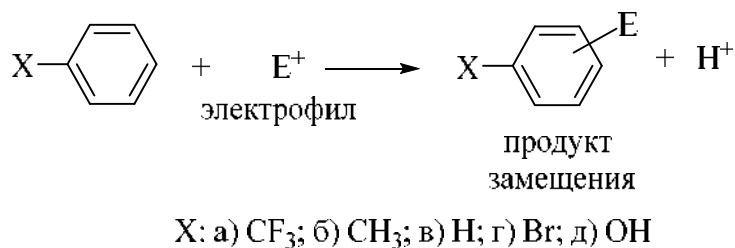
19. Как изменяются ионизационные потенциалы *мета*-замещённых бензильных радикалов в зависимости от заместителя? Расположите радикалы в порядке уменьшения их ионизационных потенциалов.



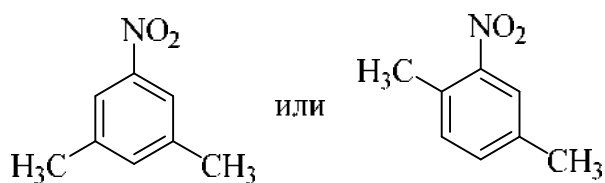
20. Какое соединение является более сильным основанием: 2,4,6-тринитроанилин или 2,4,6-тринитро-*N,N*-диметиланилин?



21. Расположите замещённые бензолы в ряд по увеличению скорости реакции электрофильного замещения с их участием:



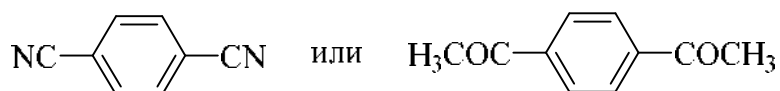
22. Укажите, какое из соединений имеет больший дипольный момент:



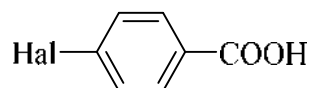
23. Расположите соединения в ряд по увеличению их кислотности:
а) CH_3OH ; б) $F_3C-COOH$; в) $PhC\equiv CH$; г) $PhOH$.

24. Расположите соединения в порядке увеличения лёгкости их диссоциации на свободные радикалы:
а) 2-метилбутан; б) *n*-бутан; в) 2,2,3,3-тетраметилбутан; г) неопентилбензол $PhCH_2C(CH_3)_3$.

25. Укажите, какое из соединений имеет больший дипольный момент:

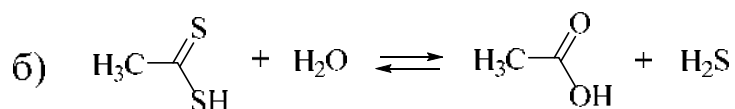
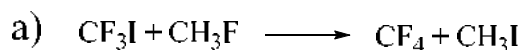


26. Известно, что сила галогензамещенных уксусных кислот $\text{Hal}-\text{CH}_2\text{COOH}$ увеличивается в ряду Hal : $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$, а для *пара*-галогенбензойных кислот

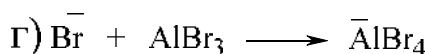
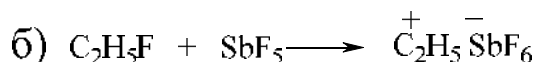
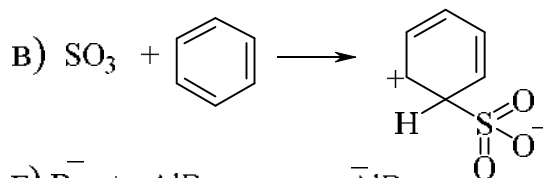
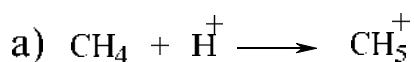


наблюдается обратный порядок изменения кислотности. Объясните эти факты.

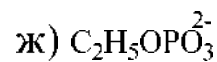
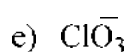
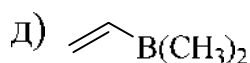
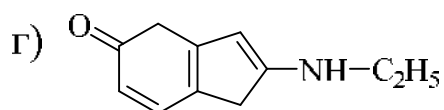
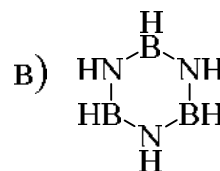
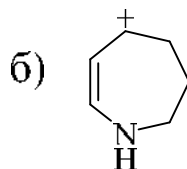
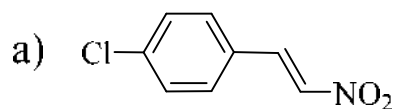
27. Руководствуясь принципом ЖМКО, предскажите, в каком направлении будут сдвинуты равновесия:



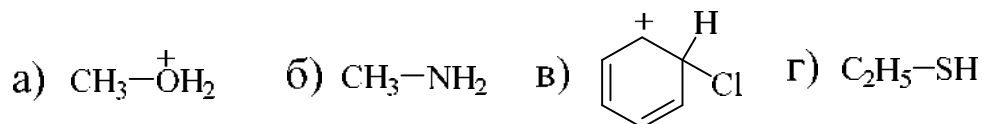
28. В каждой из следующих реакций укажите кислоту Льюиса и основание Льюиса:



29. Представьте граничные структуры для следующих соединений и частиц:

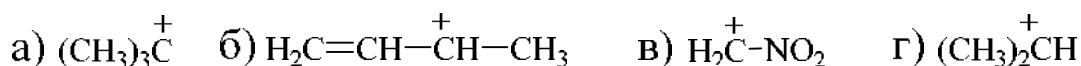


30. Представьте формулы сопряженных оснований для следующих кислот:



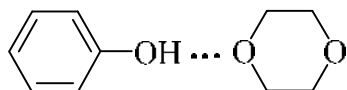
31. В этанольном растворе фенола возможно существование различных межмолекулярных водородных связей. В каком случае водородная связь должна быть наиболее прочной?

32. Расположите катионы в ряд по увеличению стабильности:



33. Бромистый аллил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$ и бромистый пропил $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$ имеют очень близкие температуры кипения (70 и 71 °C). В то же время температура кипения бромистого винила $\text{CH}_2=\text{CHBr}$ (15.8 °C) значительно ниже, чем температура кипения бромистого этила (38.4 °C). Чем это объясняется? Что можно сказать о температуре кипения бромацетилена $\text{BrC}\equiv\text{CH}$?

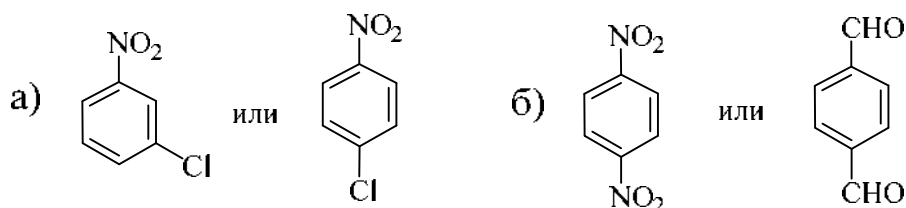
34. Фенол с диоксаном образует водородную связь



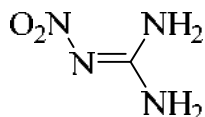
Предскажите, как изменится прочность такой водородной связи при введении в молекулу фенола следующих заместителей: *n*-CH₃, *m*-Cl, *n*-Cl, *n*-NO₂, *n*-CH₃O.

35. Как вычислить pK_a (CH_3NH_3^+) в воде, если K_b CH_3NH_2 в воде составляет $4.3 \cdot 10^{-4}$?

36. Укажите, какое из соединений имеет больший дипольный момент:



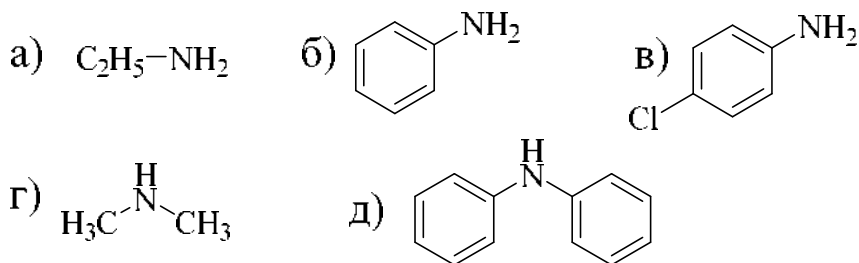
37. Приведите резонансные структуры для нитрогуанидина:



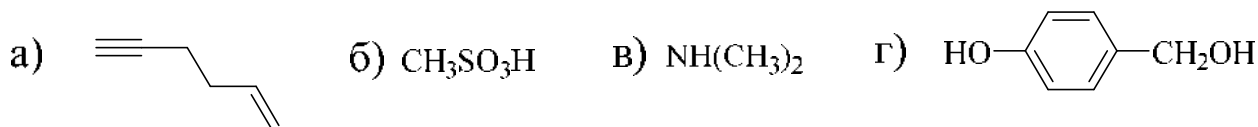
38. При термическом распаде органического соединения образуются радикалы: изопропильный, метильный и *трет*-бутильный. Расположите эти радикалы в ряд по увеличению времени их существования.

39. Почему карбоновые кислоты сильнее угольной?

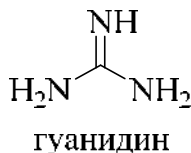
40. Расположите соединения в порядке уменьшения pK_{BH^+} .



41. Для нижеприведённых кислот напишите формулы сопряженных оснований:



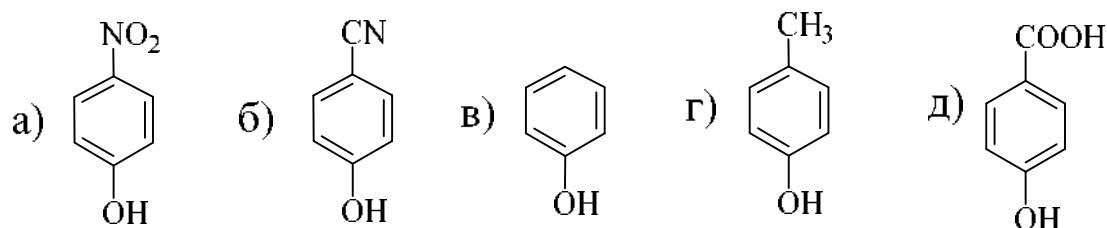
42. Гуанидин является сильным органическим основанием. Определите, к какому атому азота наиболее вероятно присоединение протона. Опишите строение катиона в виде набора резонансных структур.



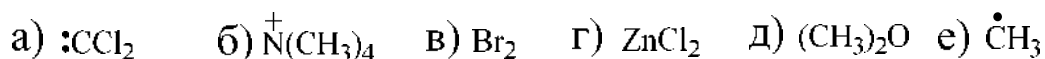
43. Расположите соединения в порядке увеличения лёгкости их диссоциации на свободные радикалы:

а) 1,2-дифенилэтан; б) 2,3-диметилбутан; в) трифенилметан; г) *n*-гексан.

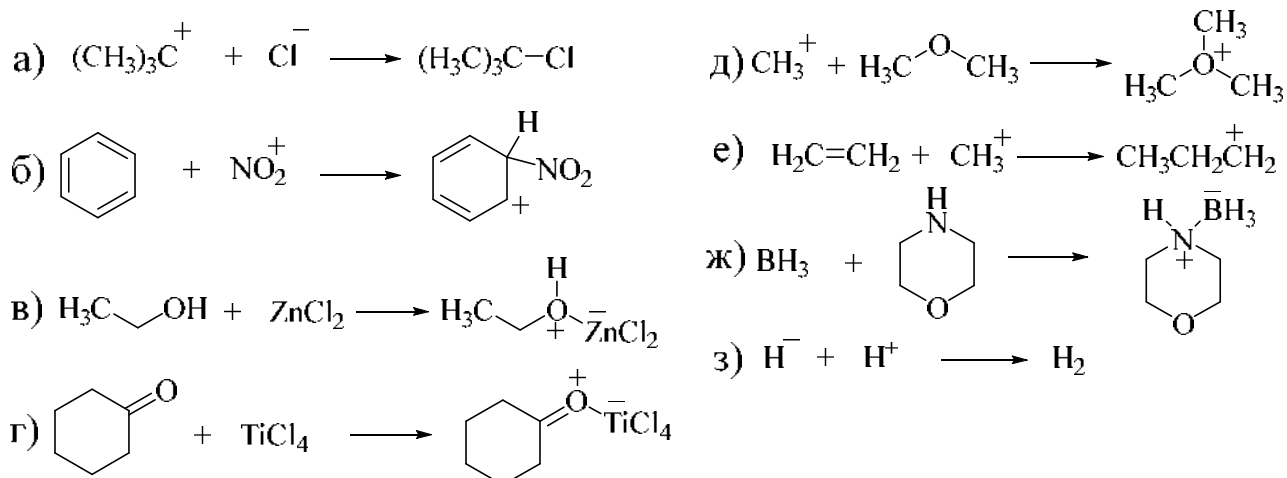
44. Расположите следующие соединения в порядке увеличения pK_a :



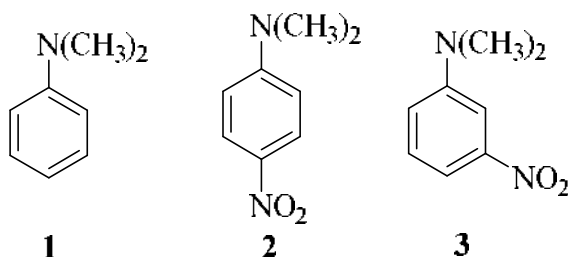
45. Выберите из перечисленных ниже частиц кислоты Льюиса:



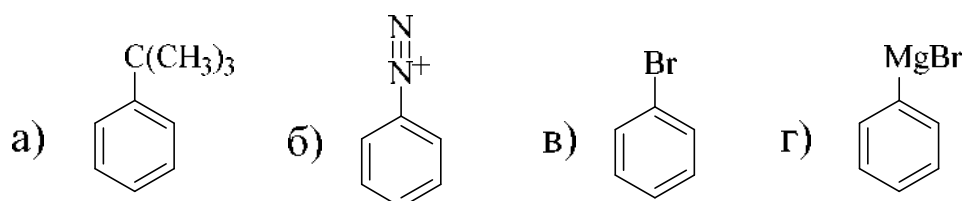
46. В каждой из следующих реакций укажите кислоту Льюиса и основание Льюиса:



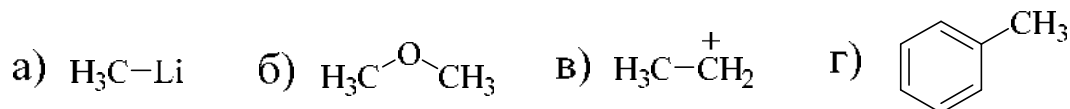
47. Постепенной нейтрализацией сернокислотного раствора смеси N,N-диметиланилина **1** с *n*-нитро-N,N-диметиланилином **2** и *m*-нитро-N,N-диметиланилином **3** можно разделить эти вещества. Предскажите последовательность выделения аминов при нейтрализации.



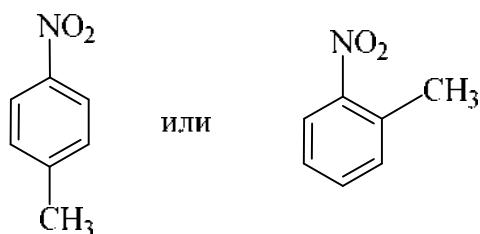
48. Какие электронные эффекты проявляет фенильная группа в следующих соединениях:



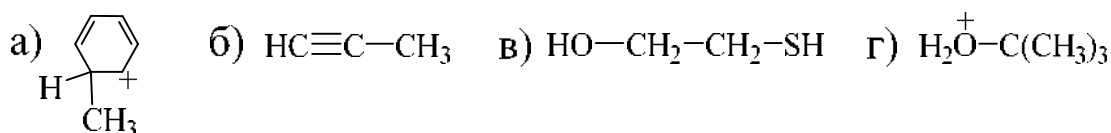
49. Какие электронные эффекты проявляет метильная группа в следующих структурах:



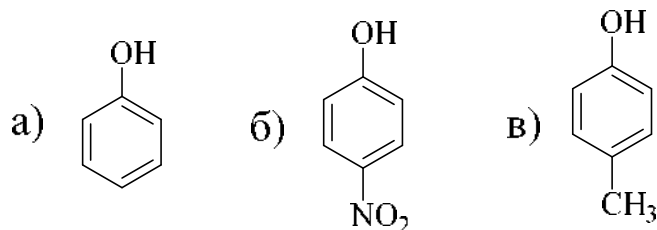
50. Какое соединение имеет больший дипольный момент:



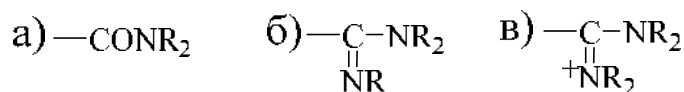
51. Для нижеприведённых кислот приведите формулы сопряженных оснований:



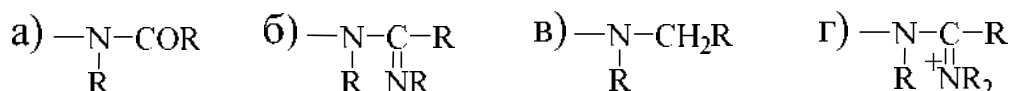
52. Сравните прочность водородной связи в следующих соединениях:



53. Расположите перечисленные ниже группы (R —алкил) в порядке возрастания величины $-M$ -эффекта:

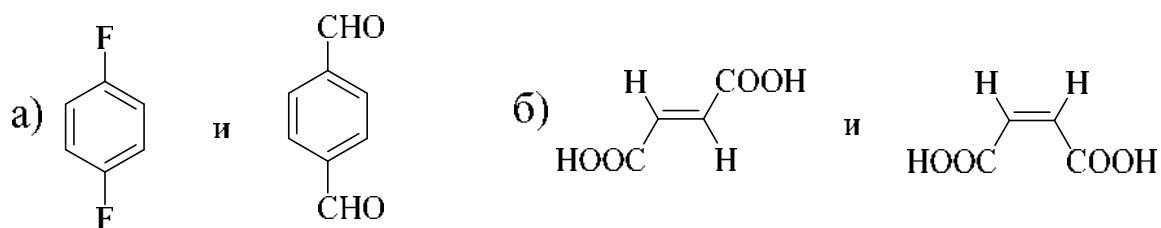


54. Расположите перечисленные ниже группы (R —алкил) в порядке возрастания величины $+M$ -эффекта:

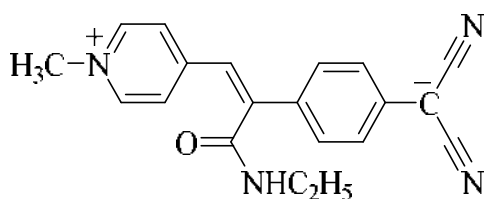


55. Может ли в воде быть приготовлен раствор *трет*-бутилата калия $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$? (pK_a воды – 15.74, а *трет*-бутанола – 18).

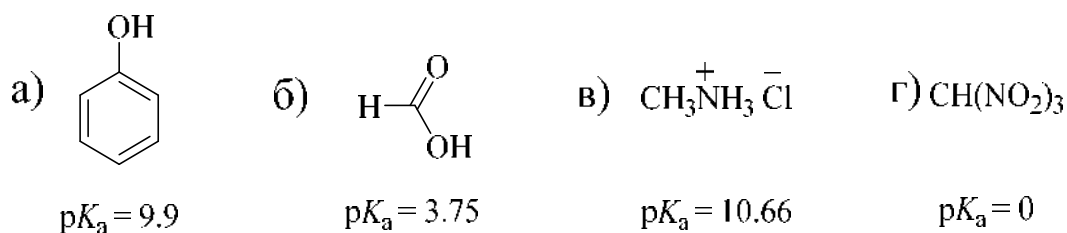
56. Сравните дипольные моменты следующих соединений:



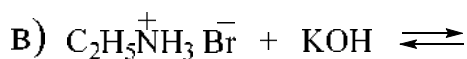
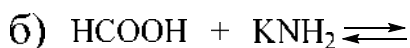
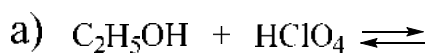
57. Нарисуйте резонансную структуру для приведенного ниже соединения, в которой отсутствует разделение зарядов:



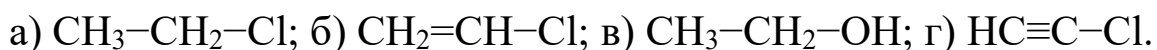
58. Исходя из того, что pK_{a1} угольной кислоты составляет 6.37, какие из указанных соединений будут реагировать с NaHCO_3 :



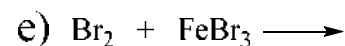
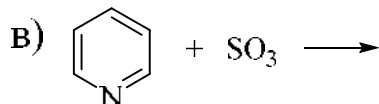
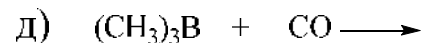
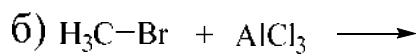
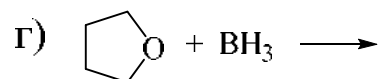
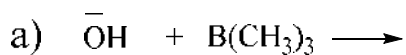
59. Каждое из указанных превращений представляет собой взаимодействие кислоты и основания Брэнстеда. Завершите уравнения реакций.



60. Расставьте соединения в порядке увеличения температуры кипения (разъясните):



61. Завершите уравнения реакций. Определите основание и кислоту Льюиса.

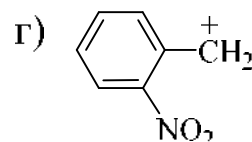
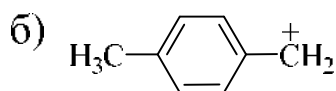
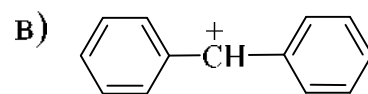
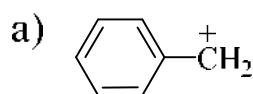


62. Расположите указанные анионы в ряд по увеличению основности. Объясните причину наблюдаемой последовательности изменения основности.

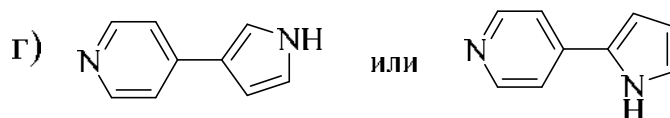
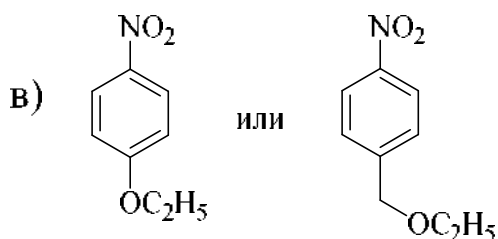
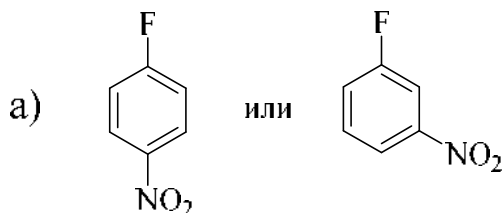
а) $\text{CH}_3-\text{CH}_2^-$; б) $\text{HC}\equiv\text{C}^-$; в) $\text{CH}_2=\text{CH}^-$.

63. Дипольные моменты бромэтана и бромэтена равны соответственно 1.9 и 1.4 D. Объясните данное различие.

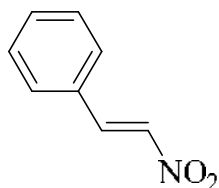
64. Укажите порядок увеличения стабильности следующих карбокатионов:



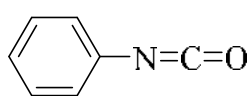
65. Какое соединение в каждой из перечисленных ниже пар имеет больший дипольный момент?



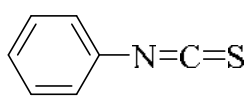
66. Приведите резонансные структуры с указанием наиболее существенных для β -нитростирола:



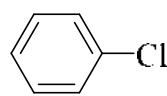
67. Определите направление дипольного момента изоцианатной ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) и тиоизоцианатной ($-\text{N}=\text{C}=\text{S}$) групп, используя следующие данные:



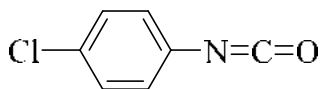
$$\mu = 2.29 \text{ D}$$



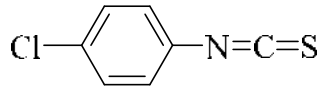
$$\mu = 2.85 \text{ D}$$



$$\mu = 1.59 \text{ D}$$



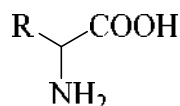
$$\mu = 0.84 \text{ D}$$



$$\mu = 1.55 \text{ D}$$

Укажите возможную причину большего дипольного момента тиоизоцианатной группы.

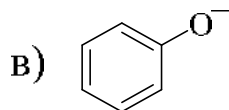
68. Амины RNH_2 (где R – углеводородные радикалы $\text{C}_1\text{--C}_6$) весьма летучи. Они определяют неприятный запах некоторых растений (борщевик обыкновенный, аронник пятнистый и др.), который привлекает к их соцветиям насекомых, питающихся падалью. Летучестью обладают также низшие карбоновые кислоты (например, муравьиная кислота HCOOH – летучий феромон тревоги муравьев). Как можно объяснить отсутствие летучести у α -аминокислот:



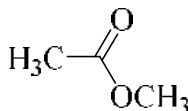
69. Укажите сопряженные кислоты для следующих оснований:

а) O^{2-}

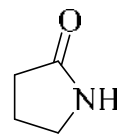
б) H_3O^+



г)



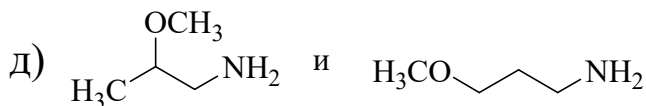
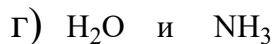
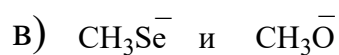
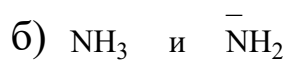
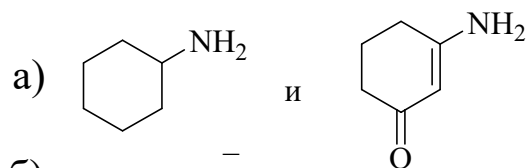
д)



е)

$\text{H}_3\text{C-OH}$

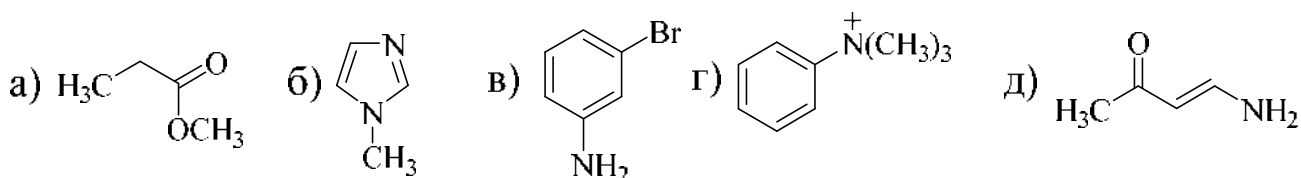
70. Укажите в каждой паре более сильное основание:



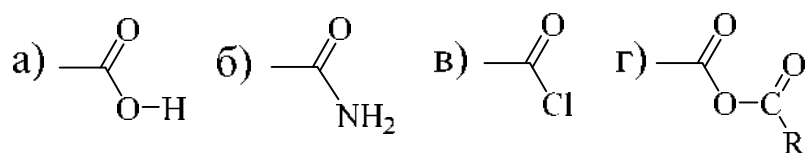
71. Расположите соединения в ряд по уменьшению pK_a :

а) H_2O , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, PhOH ; б) этан, этилен, ацетилен; в) CH_4 , CH_3OH , CH_3NH_2 , HF .

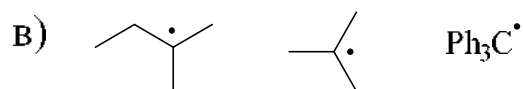
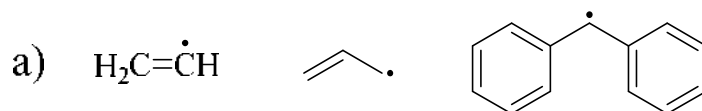
72. Укажите электронные эффекты гетероатомов в следующих соединениях:



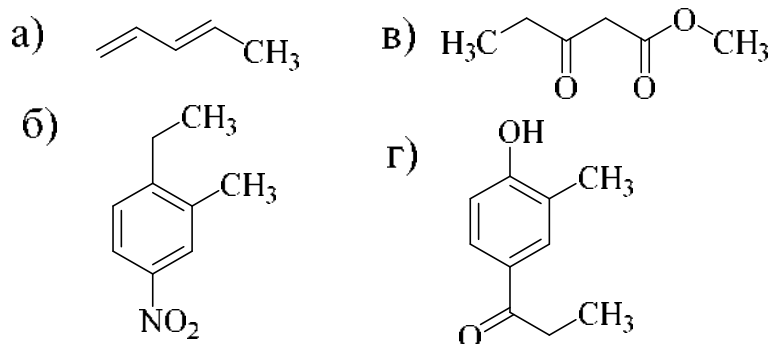
73. Расположите перечисленные ниже группы в порядке возрастания $-M$ -эффекта:



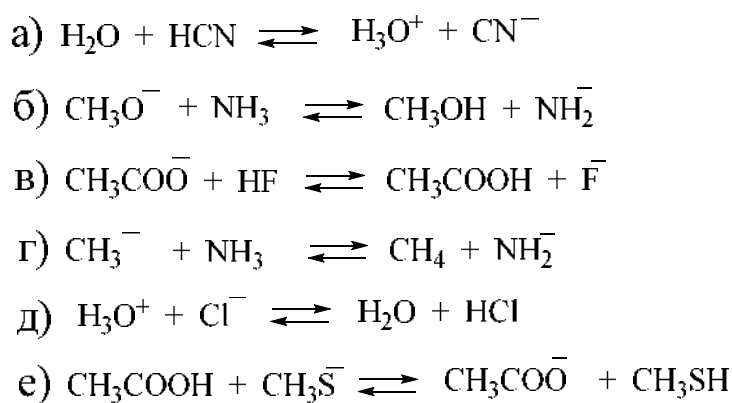
74. Расположите в порядке увеличения стабильности следующие радикалы:



75. Определите наиболее кислый атом водорода в каждом соединении:



76. Используя значения pK_a , определите, в каком направлении будут смещены следующие равновесия:



(pK_a : HCN 9.2; CH_4 ~50; H_2O 15.7; CH_3OH 15.5; HF 3.2; CH_3COOH 4.7; NH_3 35; H_3O^+ -1.7; CH_3SH 10.0; HCl -8; H_2 38).

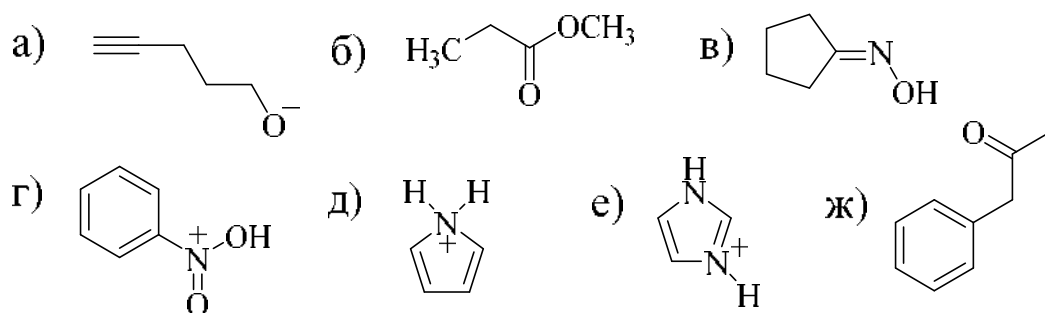
77. Классифицируйте частицы как кислоты или основания Льюиса:

а) CN^- ; б) CH_3OH ; в) $(CH_3)_2CH^+$; г) $MgBr_2$; д) CH_3BH_2 ; е) CH_3S^- .

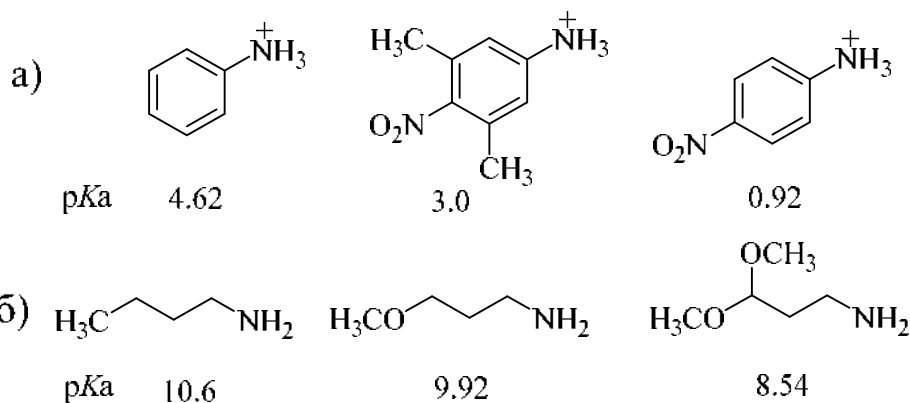
78. Расставьте кислоты Льюиса в порядке увеличения силы:

а) $InCl_3$, $AlCl_3$, BCl_3 ; б) BF_3 , $B(CH_3)_3$, B_2H_6 .

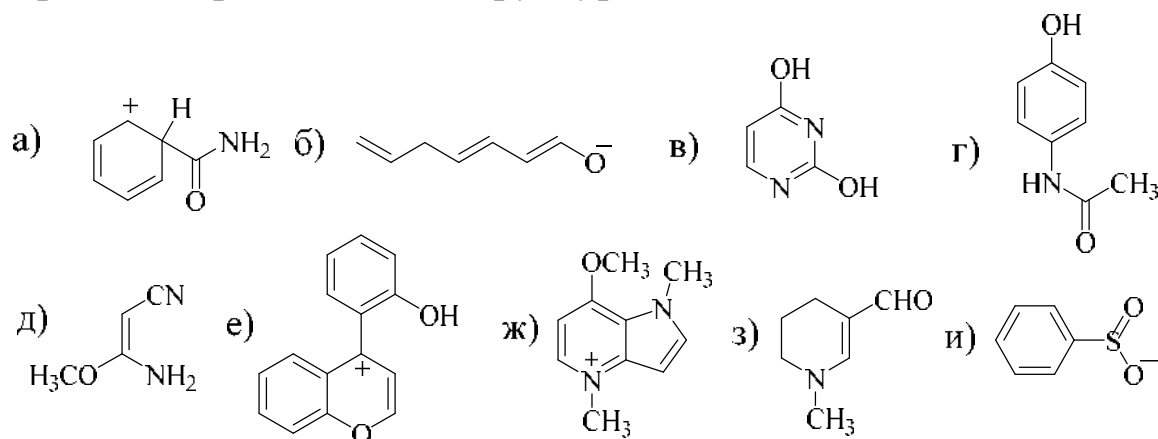
79. Приведите формулы сопряженных оснований:



80. Объясните порядок изменения pK_a в следующих рядах:



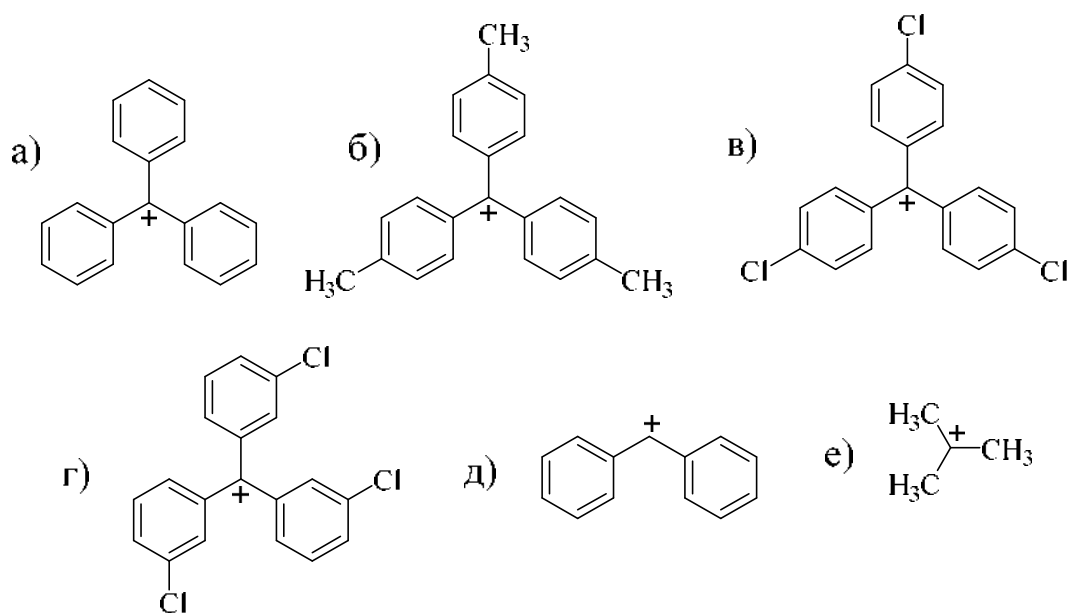
81. Приведите резонансные структуры:



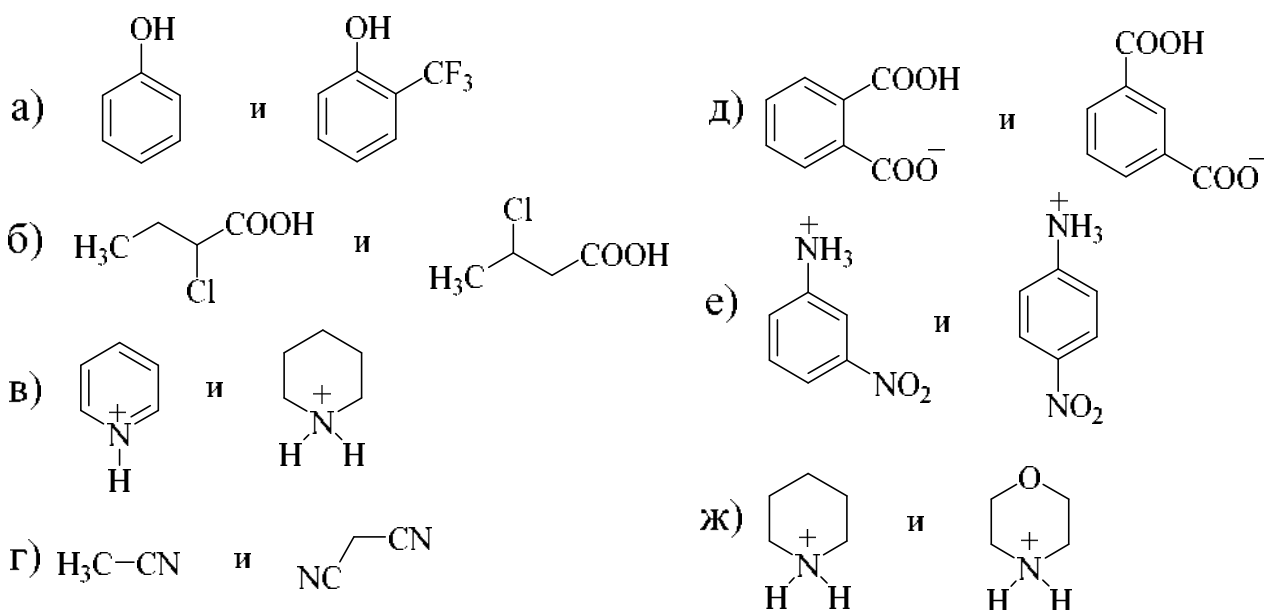
82. Какое из соединений будет легче вступать в реакции электрофильного присоединения Ad_E :

а) $CF_3-CH=CH_2$; б) $CH_3-CH=CH_2$; в) $CH_3O-CH=CH_2$; г) $CH_2=CH_2$?

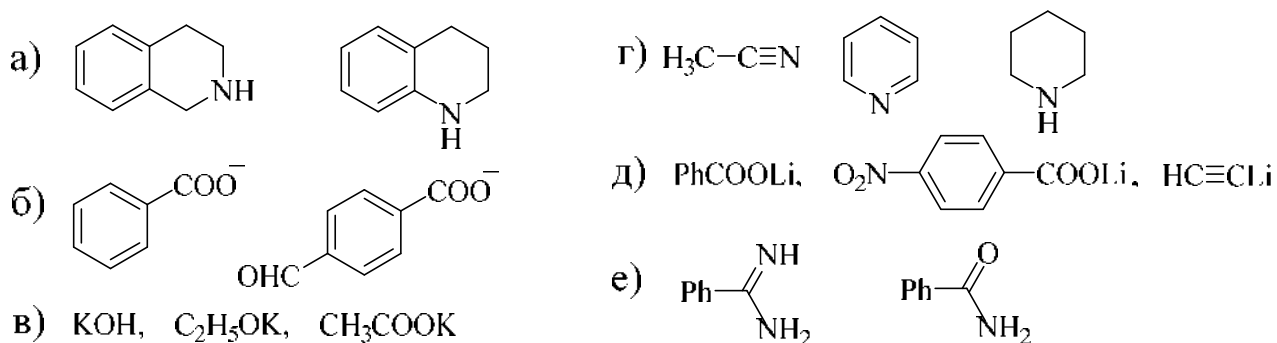
83. Расположите катионы в порядке увеличения стабильности:



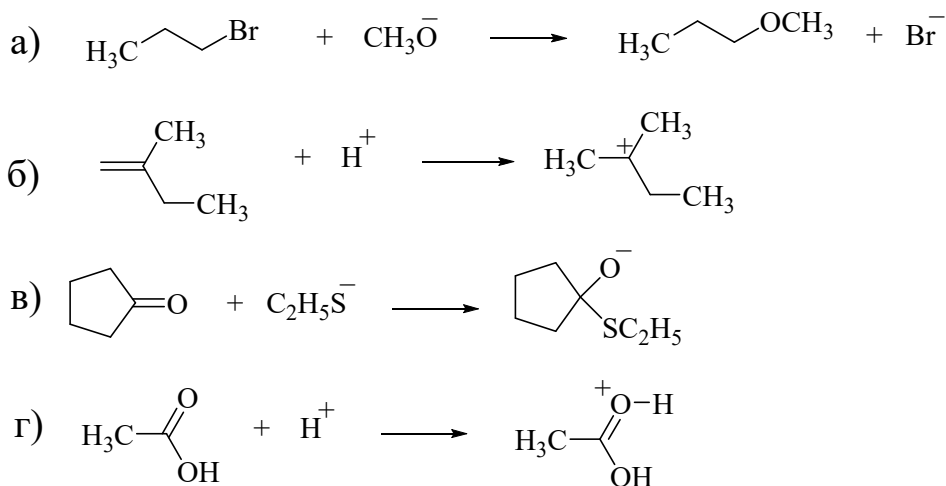
84. В каждой паре соединений укажите более сильную кислоту. Ответ обоснуйте.

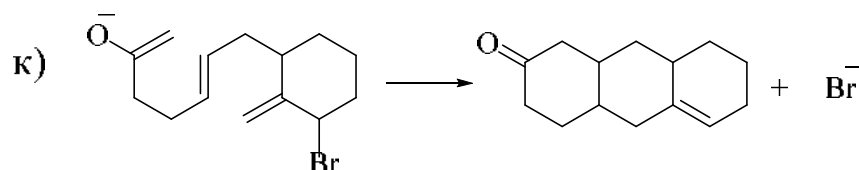
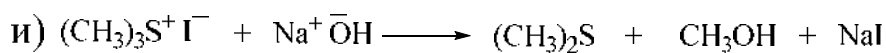
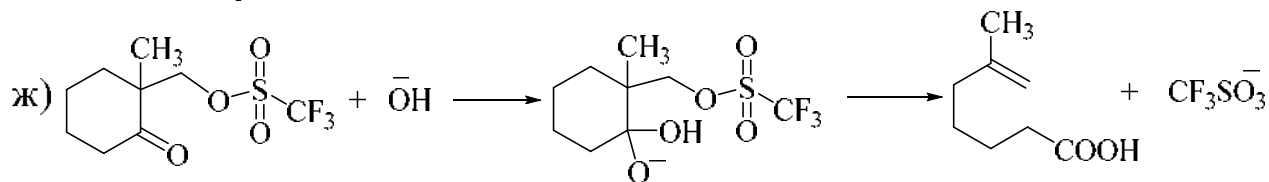
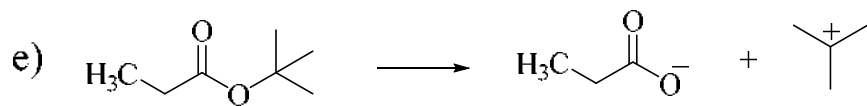
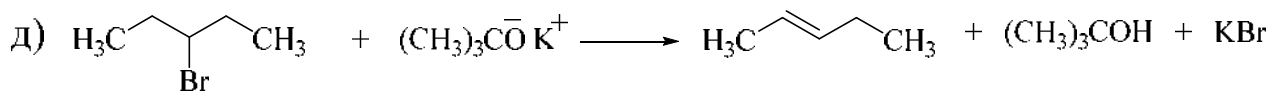


85. Сравните основность следующих соединений:

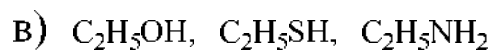
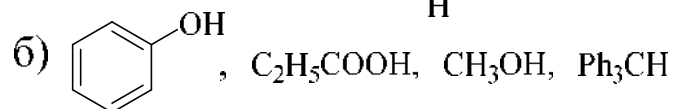
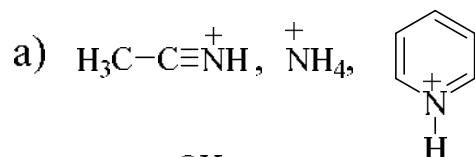


86. С помощью изогнутых стрелок представьте механизмы следующих реакций:

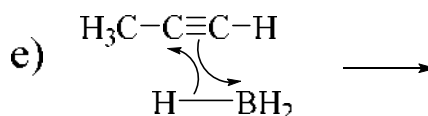
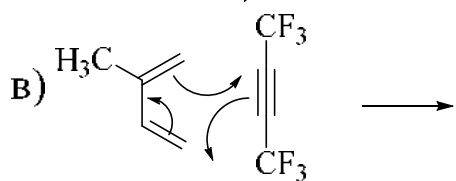
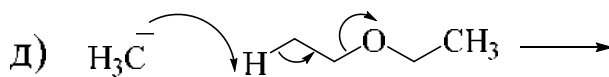
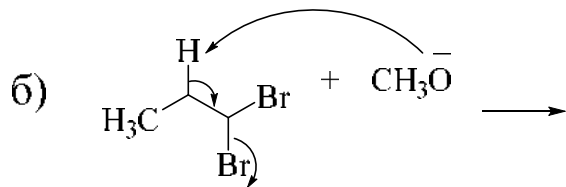
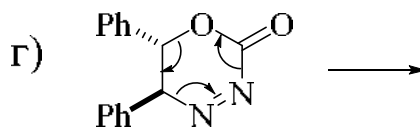
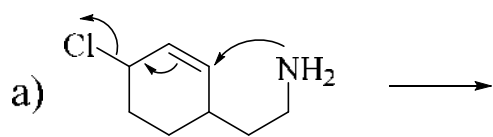




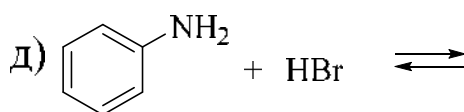
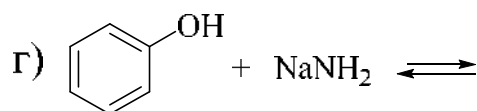
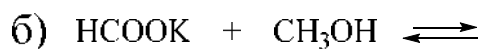
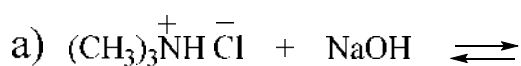
87. Расположите соединения в порядке увеличения кислотности:



88. Следуя указаниям изогнутых стрелок, приведите продукты реакций:



89. В каком направлении смещены следующие кислотно-основные равновесия:

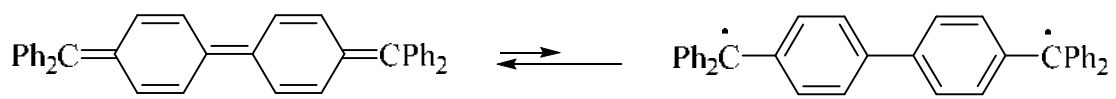


Ответ поясните.

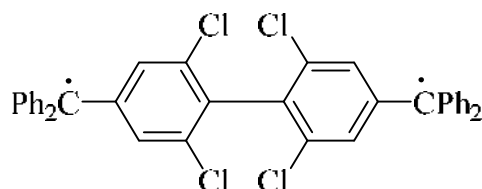
90. Какие из представленных частиц могут выступать в качестве электрофилов:

а) BCl_3 ; б) AlBr_3 ; в) CH_3NH_2 ; г) HOBr ; д) $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$; е) PhCH_2^+ ; ж) CH_3OCH_3 ; з) HO^- .

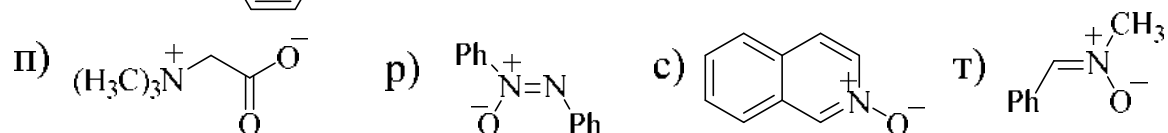
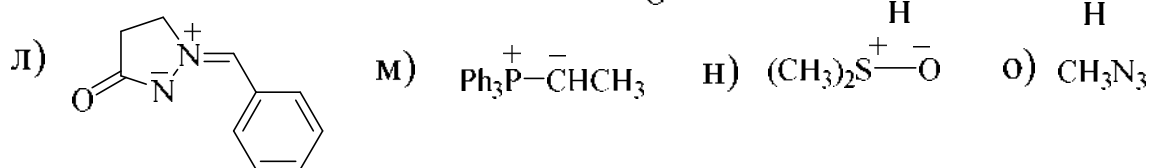
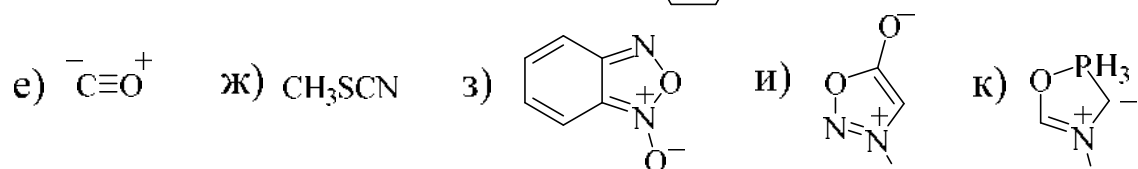
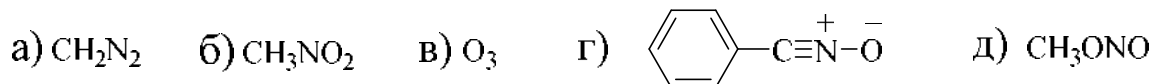
91. Объясните тот факт, что фиолетовый углеводород Чичибабина лишь на 4.5% представляет собой бирадикал



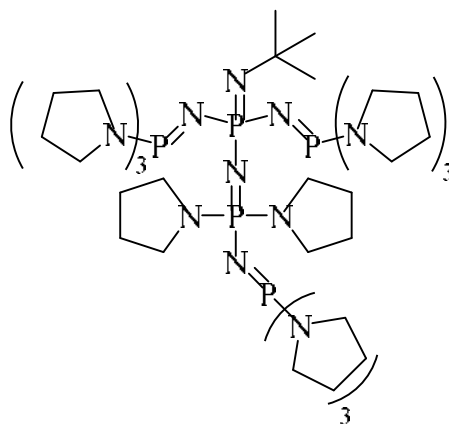
а его оранжево-жёлтое тетрахлорпроизводное существует только как бирадикал



92. Для каких из представленных молекул нельзя нарисовать резонансные структуры без формальных зарядов?

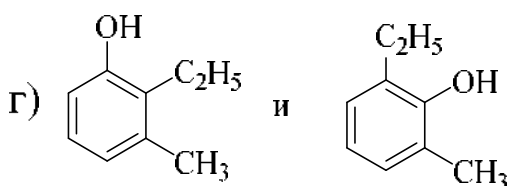
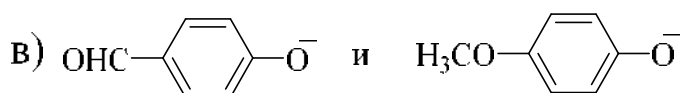
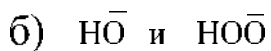
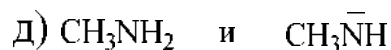
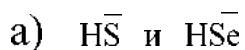


93. Самым сильным нейтральным ненуклеофильным органическим основанием ($pK_a = 34-35$), сравнимым по силе с диизопропиламиндом лития ($pK_a = 36$), является основание Швезингера, представленное ниже. По какому атому будет протонироваться это основание?

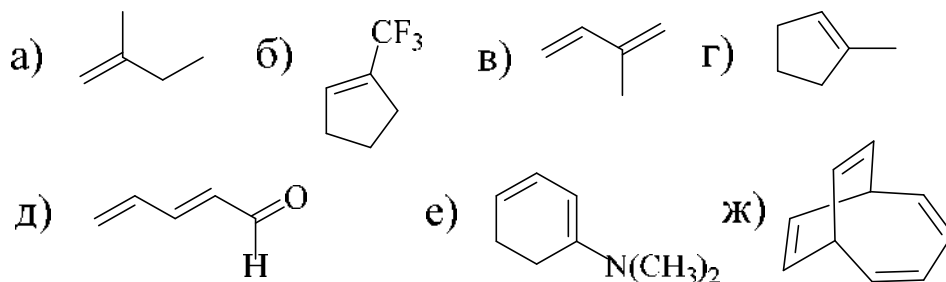


94. В 1825 г. Л. Гмелин синтезировал кроконовую кислоту $H_2C_5O_5$ в виде желтого кристаллического вещества при действии горячего раствора KOH на углеродный порошок с последующим подкислением. Кроконовая кислота содержит 5-членный цикл и является довольно сильной кислотой, диссоциирующей с образованием аниона $C_5O_5^{2-}$. Объясните с помощью набора резонансных структур повышенную кислотность кроконовой кислоты.

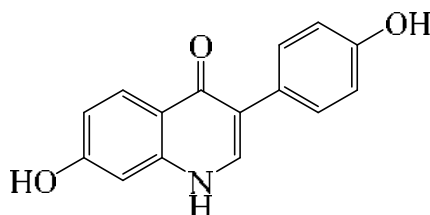
95. Сравните нуклеофильности частиц в каждой паре:



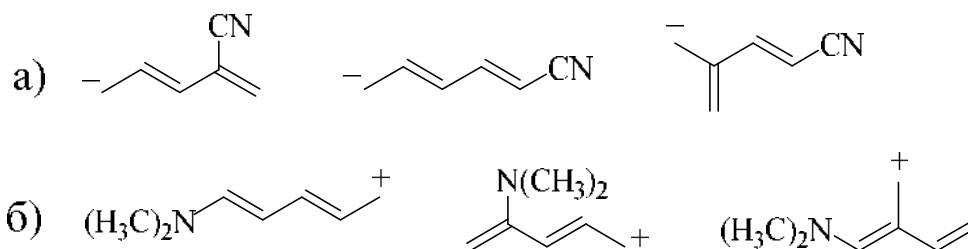
96. Для каждого из указанных соединений приведите наиболее стабильный катион, образующийся при протонировании:



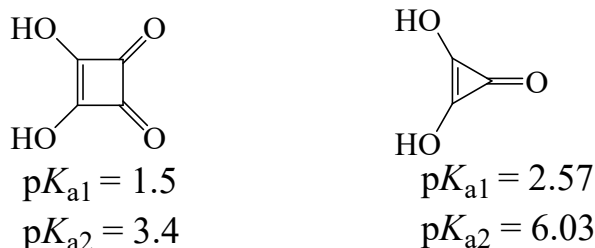
97. На основании резонансных структур предскажите, какая из гидроксильных групп обладает наибольшей кислотностью.



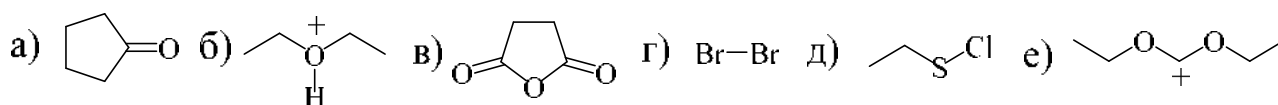
98. Расположите ионы в порядке уменьшения стабильности.



99. Сквараиновая (квадратная) и дельтовая (треугольная) кислоты являются более сильными, чем уксусная кислота ($pK_a = 4.76$). Объясните повышенную кислотность этих соединений.

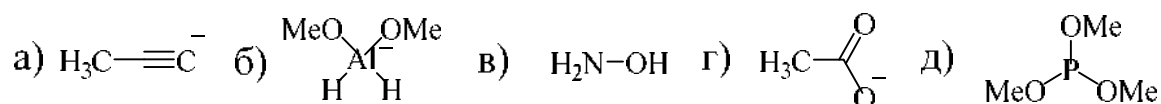


100. Укажите положения нуклеофильной атаки в следующих молекулах и катионах:



Приведите структуры продуктов, образующихся при их взаимодействии с анионным нуклеофилом Nu^- .

101. Укажите положения электрофильной атаки в следующих молекулах и анионах:

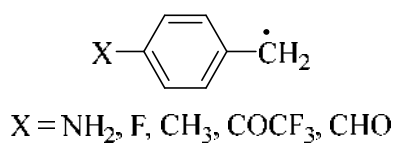


Приведите структуры продуктов, образующихся при их взаимодействии с катионным электрофилом E^+ .

102. Какими эффектами обладают заместители в бензольном кольце:

а) $-\text{BCl}_2$; б) $-\text{CF}_2\text{CH}_3$; в) $-\text{SF}_5$; г) $-\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$; д) $-\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$; е) $-\text{CH}(\text{NO}_2)_2$; ж) $-\text{C}\equiv\text{N}^+-\text{O}^-$.

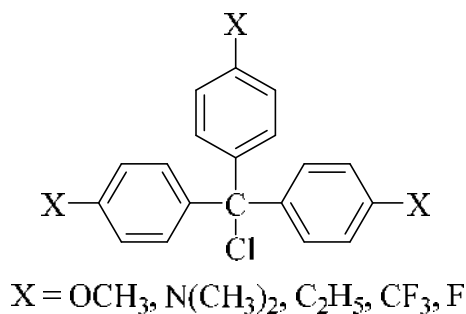
103. Расположите замещенные бензильные радикалы в порядке уменьшения потенциала ионизации:



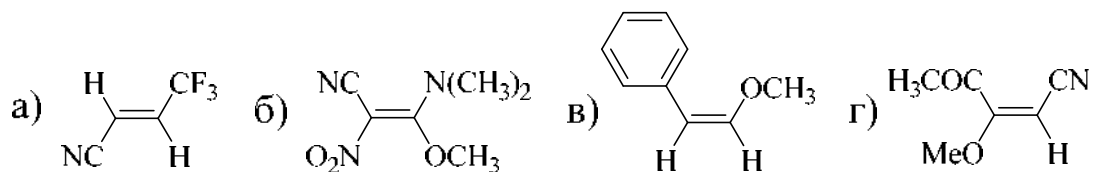
104. Расположите замещенные бензильные радикалы в порядке уменьшения сродства к электрону:



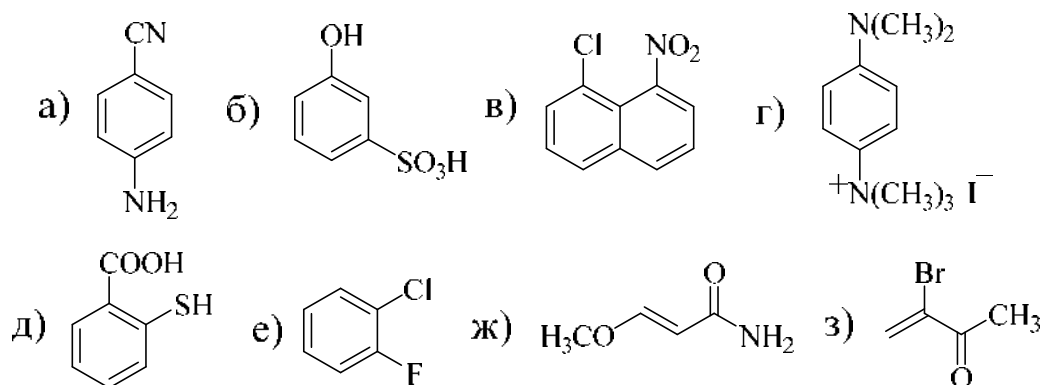
105. Расположите в порядке уменьшения степени ионной диссоциации в растворе следующие соединения:



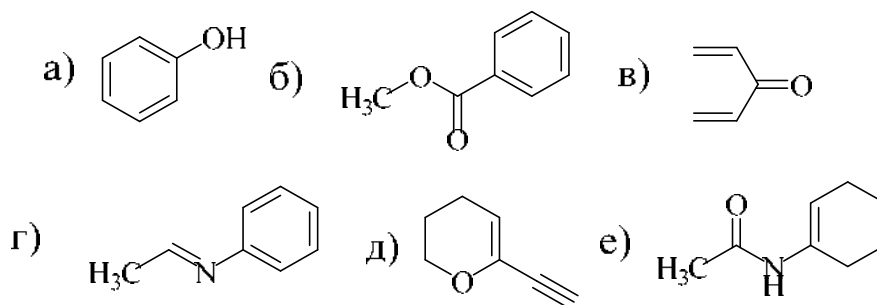
106. Какое из соединений легче всего подвергается *E/Z*-изомеризации:



107. Для каких соединений характерно прямое полярное сопряжение между заместителями:



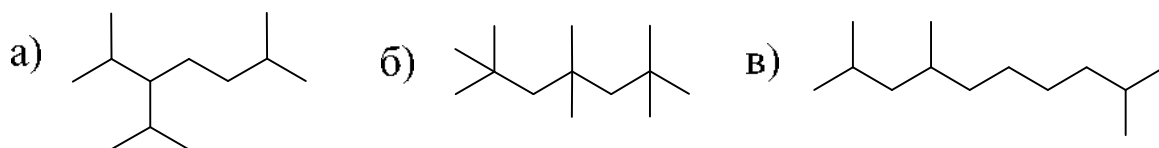
108. В каких молекулах присутствует кросс-сопряжение? Приведите для них резонансные структуры.



3. АЛКАНЫ

1. Какие из углеводородов являются предельными: C_6H_6 , $C_{22}H_{44}$, C_9H_{20} , C_7H_{16} , $C_{20}H_{38}$, $C_{21}H_{44}$?

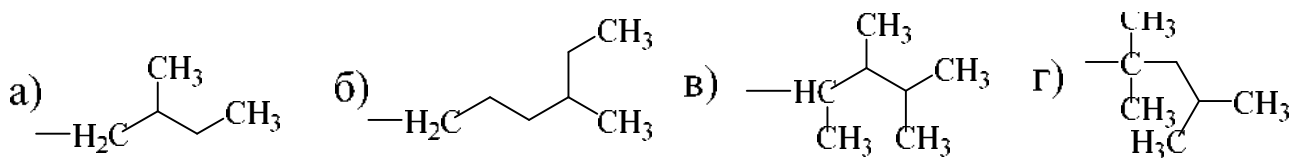
2. На основании приведенных ниже сжатых формул углеводородов напишите эквивалентные им полные структурные формулы. Назовите алканы по рациональной номенклатуре и номенклатуре IUPAC.



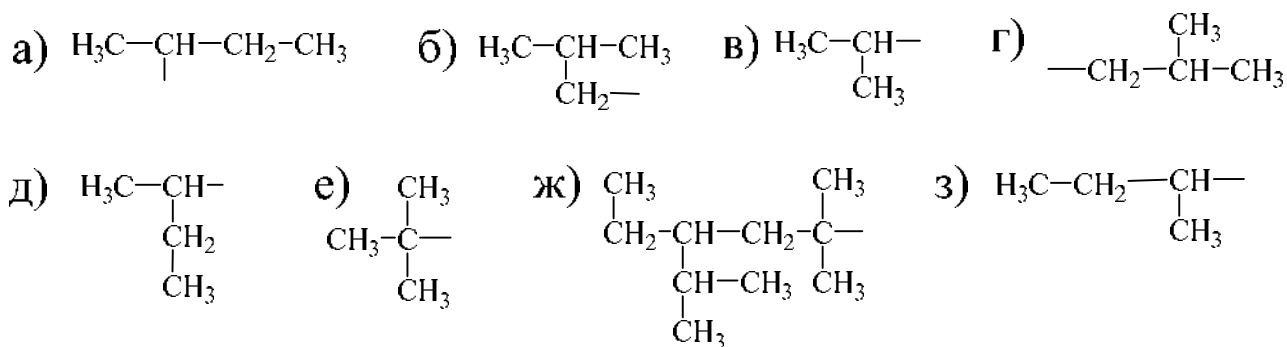
3. Приведите структурные формулы следующих алканов:

а) неогептан; б) изогептан; в) 4-(2-этилбутил)декан; г) 2,4,4-триметилпентан; д) 4-втор-бутилгептан; е) 5-(1,1-диметилпропил)нонан; ж) 4-трет-бутил-5-изопропилгексан. Если соединение по номенклатуре IUPAC названо неверно, исправьте название.

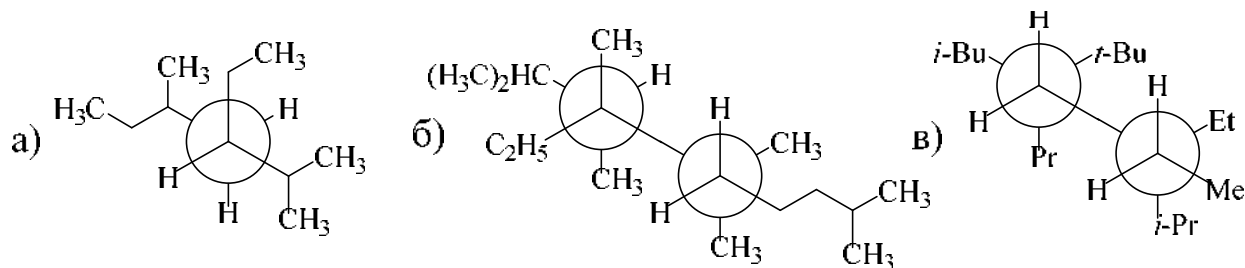
4. Назовите алкильные группы. Классифицируйте их как первичные, вторичные или третичные.



5. Назовите приведенные алкильные радикалы. Отметьте идентичные.



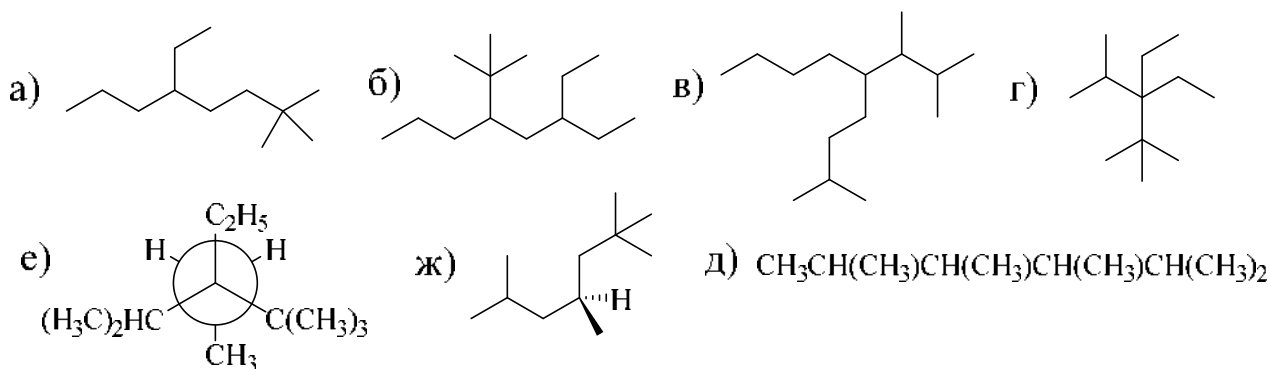
6. Назовите по номенклатуре IUPAC углеводороды, проекции Ньюмена которых приведены ниже.



7. Напишите структурные формулы алканов:

а) метилпропилизобутилметана; б) диэтилпропилметана; в) тетраметилметана; г) неопентил-*трет*-бутилметана; д) диизопропил-*втор*-бутилметана.

8. Назовите по номенклатуре IUPAC следующие углеводороды:



9. Представьте атомно-орбитальную модель для пропана. Дайте анализ связей.

10. Расположите углеводороды в порядке уменьшения их температур кипения:

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

11. Сопоставьте температуры плавления со структурами:

а) -109°C , -56°C , $+100.7^\circ\text{C}$. Соединения: октан, 2-метилгептан, 2,2,3,3-тетраметилбутан; б) -93°C , $+5.5^\circ\text{C}$. Соединения: бензол, толуол.

12. Определите брутто-формулу алкана, имеющего плотность паров по воздуху 4.414.

13. Почему скорость хлорирования этана выше, чем метана?

14. Получите бутан из:

а) бутена-1; б) пентановой кислоты; в) 2-бромбутана; г) 1-хлорбутана; д) бромэтана; е) пропановой кислоты.

15. Напишите структурную формулу наиболее богатого метильными группами углеводорода состава C_8H_{18} , получите его шестью способами.

16. Напишите механизм фотохимического монобромирования 2-метилбутана. Опишите отдельные стадии свободнорадикального цепного процесса. Какие углеводородные радикалы образуются на лимитирующей стадии? Сравните их устойчивость. Какое направление реакции будет более вероятным?

17. Получите из пропана 2,3-диметилбутан, а из пропановой кислоты – 2-нитробутан.

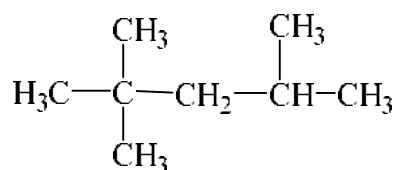
18. Фотохимическом окислении 2-метилпентана в присутствии перекиси бензоила был получен гидропероксид, который разлагается при нагревании с образованием спирта и симметричного кетона ($R_2C=O$). Каковы структуры продуктов разложения? Приведите механизм образования и разложения гидропероксида.

19. Какие радикалы могут образоваться при крекинге 2,2-диметилпентана? Какие низкомолекулярные углеводороды (алканы и алкены) могут быть получены в результате последующих превращений радикалов.

20. Предложите способы получения следующих соединений, используя в качестве источника дейтерия D_2O :

а) CD_4 , б) CH_3D , в) $CH_3CD_2CH_3$, г) $CH_3CH_2CH_2D$.

21. Назовите по рациональной номенклатуре «изооктан» (стандарт моторного топлива с октановым числом 100).

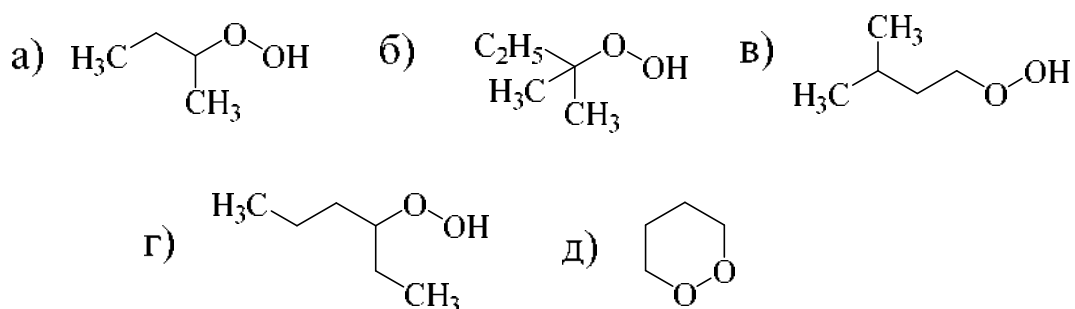


Укажите число первичных, вторичных, третичных и четвертичных атомов углерода. Сколько различных моноклорпроизводных можно получить из «изооктана»? Укажите положение заместителя в наиболее вероятном продукте радикального замещения:

а) с учётом лишь стабильности промежуточного радикала; б) с учётом лишь статистического фактора.

22. Триптан (2,2,3-триметилбутан) – алкан с наивысшим октановым числом 130. Рассчитайте состав (в %) моноклорпроизводных в смеси, полученной при термическом хлорировании триптана, если отношение скоростей реакции замещения водорода у первичного, вторичного и третичного атома углерода составляет 1:3.3:4.4. Как изменится состав монозамещённых триптана при бромировании, если соотношение реакционных способностей связи С–Н у первичного, вторичного и третичного атомов углерода составляет 1:32:1600?

23. Для приведенных ниже пероксидов представьте схемы термического распада:

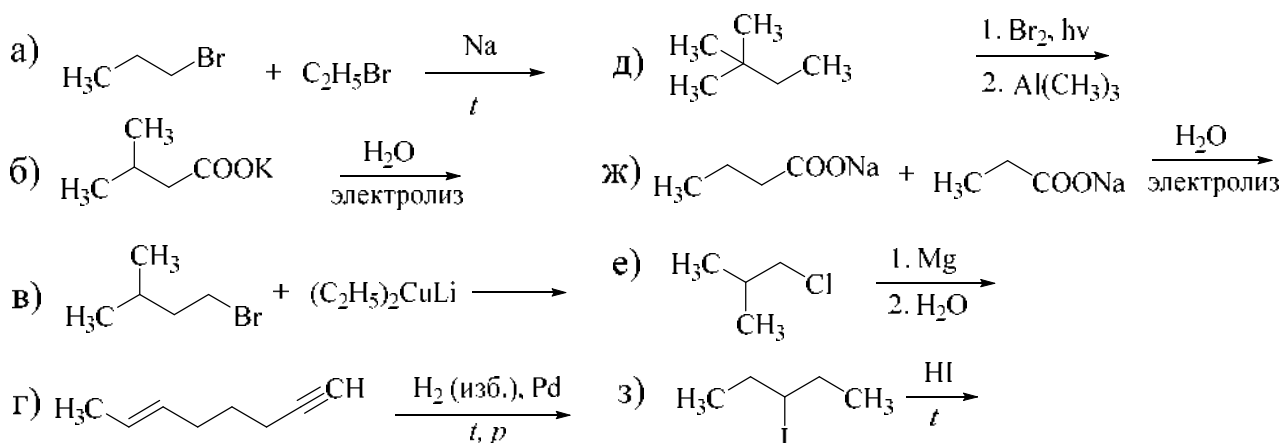


24. Напишите уравнения реакций бутана со следующими соединениями (при условии, что реакция протекает в указанных условиях):

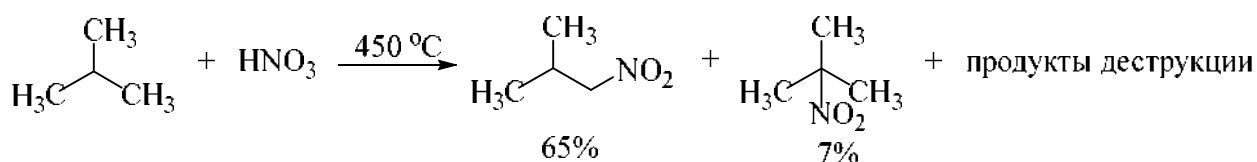
а) H_2SO_4 (конц.), $20\text{ }^\circ\text{C}$; б) HNO_3 (конц.), $20\text{ }^\circ\text{C}$; в) Na , $20\text{ }^\circ\text{C}$; г) Br_2 , в темноте, $20\text{ }^\circ\text{C}$; д) Br_2 , $h\nu$, $20\text{ }^\circ\text{C}$; е) KMnO_4 , H_2O , $20\text{ }^\circ\text{C}$; ж) HNO_3 (разб.), $120\text{ }^\circ\text{C}$, p ; з) O_2 , пламя; и) HBr ; к) $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$, $h\nu$, $20\text{ }^\circ\text{C}$; л) I_2 , $h\nu$, $20\text{ }^\circ\text{C}$; м) CoF_3 (изб.).

25. В результате хлорирования эквимольной смеси этана и неопентана была получена смесь этилхлорида и неопентилхлорида в соотношении 1:2.3. Каковы относительные скорости реакций замещения атомов водорода в этих соединениях?

26. Назовите по номенклатуре IUPAC углеводороды, которые образуются в следующих реакциях:



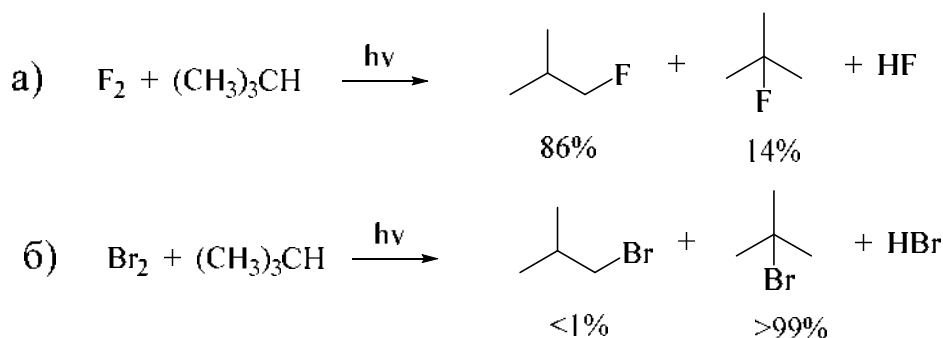
27. Учитывая выход продуктов в реакции нитрования изобутана,



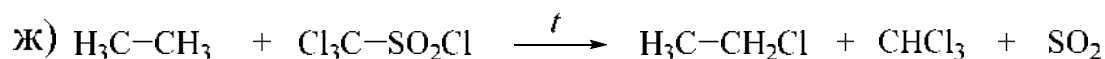
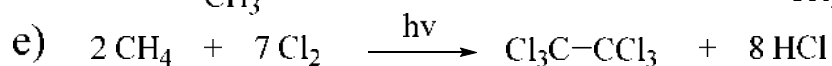
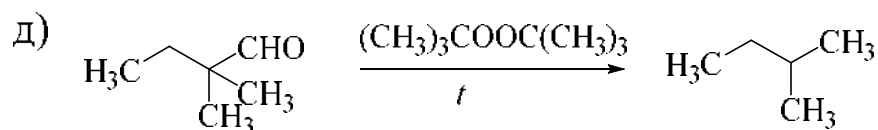
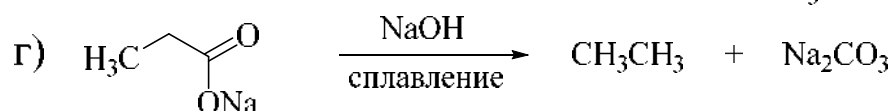
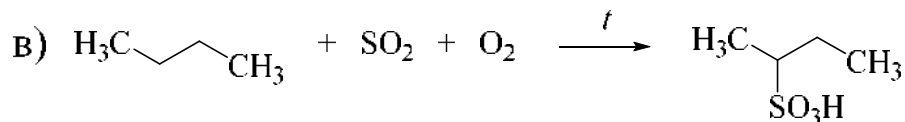
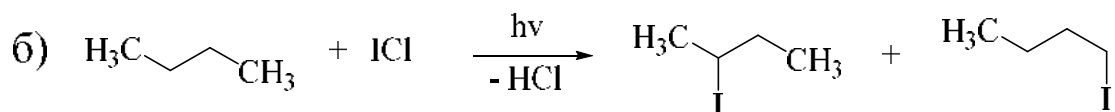
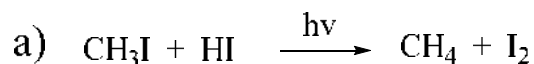
определите относительные скорости замещения третичного и первичного атомов водорода. Как изменится соотношение продуктов при понижении температуры?

28. Учитывая вращение вокруг центральной С–С-связи, определите, сколько предельных конформаций существует для 2,2,3,3-тетраметилбутана.

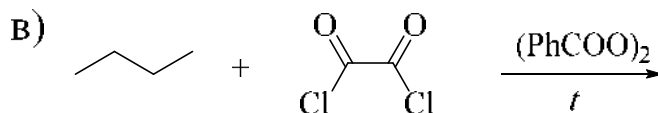
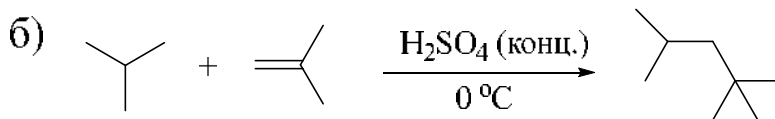
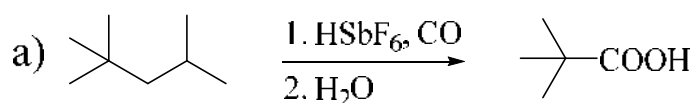
29. Объясните соотношение продуктов в следующих реакциях:



30. Представьте механизмы реакций:



31. Предложите механизмы следующих реакций с участием алканов:



32. Рассматривая 2-метилбутан по связи C2–C3, нарисуйте проекции Ньюмена для наиболее и наименее стабильной конформации. Учитывая, что заслоненное взаимодействие между метильными группами вносит вклад 11 кДж/моль, а гош-взаимодействие – 3.8 кДж/моль в энергию конформации, постройте график зависимости энергии от угла вращения вокруг связи C2–C3. Каковы относительные энергии ключевых конформаций вокруг связи C2–C3 в 2,3-диметилбутане?

33. Какое из соединений имеет больший барьер вращения вокруг указанной связи?



34. Приведите наиболее устойчивые конформеры вокруг указанной чертой связи для следующих соединений:

а) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$; б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$; в) $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

35. Получите по реакции Вюрца 2,7-диметилоктан. Укажите наиболее целесообразный вариант.

36. Каков стереохимический результат монобромирования (*S*)-3-метилгептана? Приведите механизм реакции.

37. Принимая во внимание, что скорость хлорирования при первичном, вторичном и третичном атомах углерода составляет 1:3.8:5 (при 20 °C, $h\nu$), рассчитайте состав смесей, образующихся при монохлорировании из:

а) 2,2-диметилбутана; б) бутана; в) 2,2,3-триметилбутана.

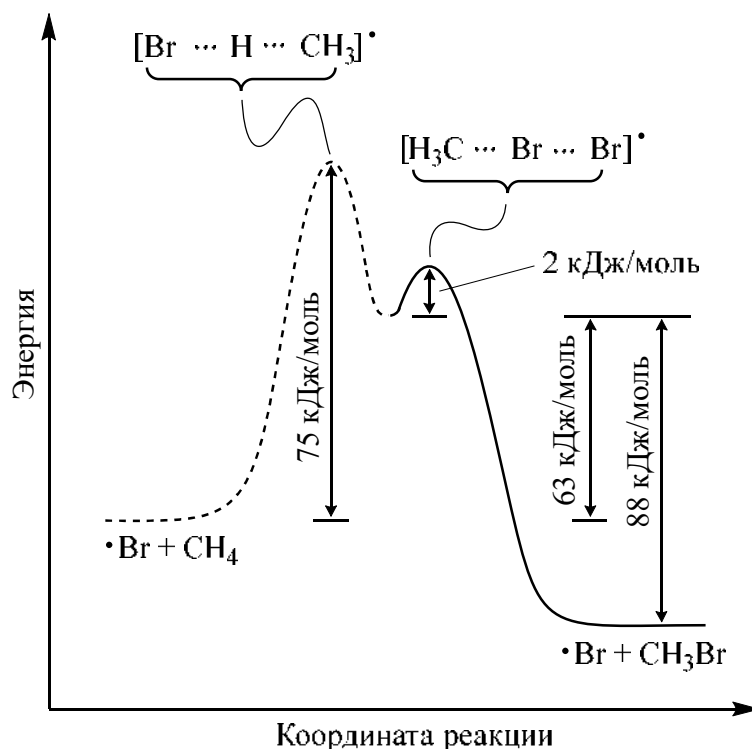
38. Рассчитайте константу равновесия при 25 °C для изомеризации бутана в изобутан, если $\Delta H^\circ = -8.6$ кДж/моль, а $\Delta S = 0.0164$ кДж/моль.

39. Сколько конформеров существует у 1,2-дибромэтана? Изобразите их с помощью проекций Ньюмена. Почему при повышении температуры дипольный момент молекулы возрастает?

40. Предложите механизм жидкофазного окисления бутана до уксусной кислоты кислородом воздуха ($t = 150-200$ °C, $p \sim 70$ атм).

41. При высокотемпературном нитровании алканов (HNO_3 , 450 °C) в значительной степени происходит расщепление углеродного скелета. Приведите механизм образования нитрометана и нитроэтана при нитровании нитробутана.

42. Энергетический профиль для стадий роста цепи при бромировании метана имеет следующий вид (стадии инициирования и обрыва цепи опущены):



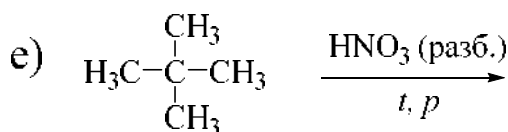
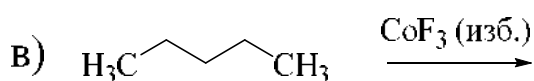
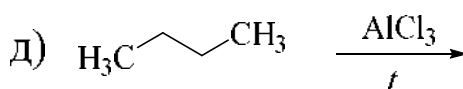
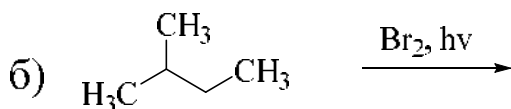
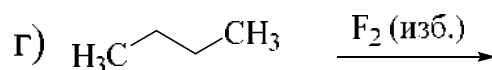
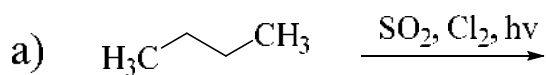
Ответьте на следующие ниже вопросы.

1. Какая из двух стадий является лимитирующей?
2. Какова энтальпия первой стадии?
3. Какова суммарная энтальпия стадий роста цепи?
4. Чему равна энергия активации процесса бромирования? Больше она или меньше, чем энергия активации при хлорировании метана?
5. Энергии каких частиц соответствует локальный минимум на кривой?
6. Вероятность протекания какой реакции выше: $\text{CH}_3\cdot + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{Br}\cdot$ или $\text{CH}_3\cdot + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Br} + \text{Br}\cdot$?

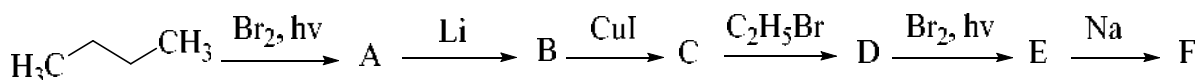
43. Какой основной продукт монобромирования пентана при 125 °С образуется? Представьте с помощью проекций Ньюмена все возможные заторможенные конформации для этого продукта относительно связи C2–C3. Постройте график зависимости потенциальной энергии от величины торсионного угла при вращении относительно связи C2–C3.

44. При комнатной температуре 1,2-дибромэтан существует в виде равновесной смеси, в которой 89 % молекул находится в *анти*-конформации и 11 % в *гауш*-конформации. В аналогичных условиях 72 % молекул бутана существуют в *анти*-конформации и 28 % – в *гауш*-конформации. Дайте объяснение этому факту, учитывая, что стерический объем атома брома значительно меньше, чем метильной группы.

45. Напишите продукты следующих реакций:



46. Расшифруйте схему превращений:

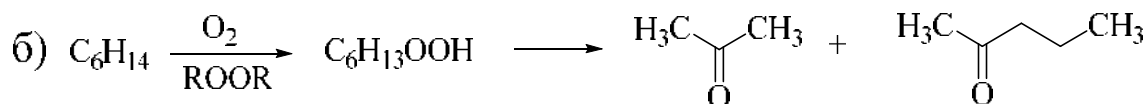
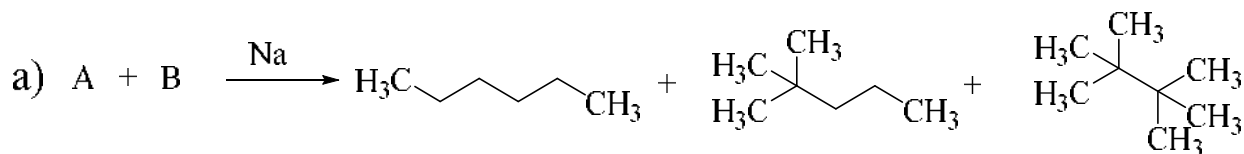


47. Дипольный момент μ любого соединения может быть выражен как средневзвешенное дипольных моментов отдельных его конформаций:

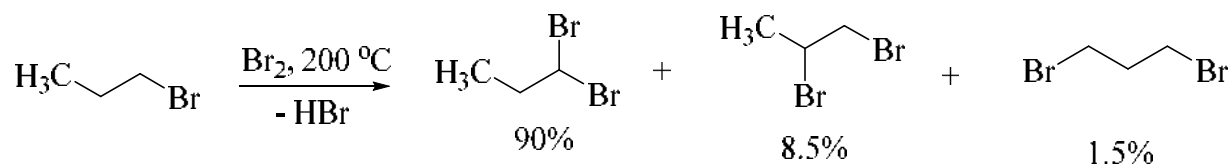
$$\mu = \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot N_i,$$

где μ_i – дипольный момент конформации i , а N_i – мольная доля конформации i . 1,2-Дибромэтан примерно на 89 % существует в *анти*-конформации и по 4.5 % – в каждой из *гауш*-конформаций. Учитывая, что наблюдаемый дипольный момент 1,2-дибромэтана составляет 1.0 D, рассчитайте дипольный момент *гауш*-конформации 1,2-дибромэтана.

48. Установите строение исходных соединений:



49. При бромировании 1-бромпропана образуется смесь дибромидов следующего состава:



Рассчитайте относительную реакционную способность атомов водорода при каждом из трех атомов углерода по отношению к бром. Сравните полученные результаты с селективностью бромирования пропана, объясните различие.

50. Натриевая соль карбоновой кислоты при электролизе водного раствора дает углеводород $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, а при сплавлении с NaOH – тетраметилметан. Установите строение соли, приведите уравнения реакций.

51. При нагревании алкилбромиды с HI образуются изобутан, а при взаимодействии с натрием был выделен 2,5-диметилгексан. Установите строение алкилбромиды.

52. Пропускание хлора через хлороформ (температура кипения 62°C) при освещении сопровождается выделением газообразного вещества, хорошо растворимого в воде. Однако состав и свойства вещества, остающегося в реакционном сосуде, зависят от интенсивности освещения. В одном случае образуется соединение **A** с температурой кипения 77°C , а в другом – твердое вещество **B**, возгоняющееся при 187°C . Каковы формулы веществ **A** и **B** и как можно объяснить различные результаты реакции хлороформа с хлором?

53. Установите структуру алкана C_7H_{16} , если при его монохлорировании образуется 7 структурно изомерных хлоралканов $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Cl}$.

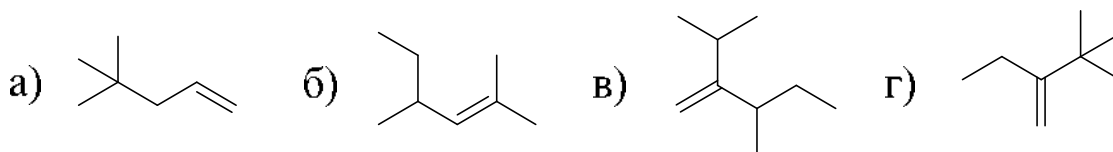
54. При действии Cl_2 на некоторый углеводород обнаружили 4 хлорорганических вещества, имеющие $D_{\text{возд.}} = 3.68$ и являющиеся структурными изомерами. Назовите этот углеводород.

55. Установите строение углеводорода C_6H_{14} , при монобромировании которого образуется третичное бромпроизводное $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$.

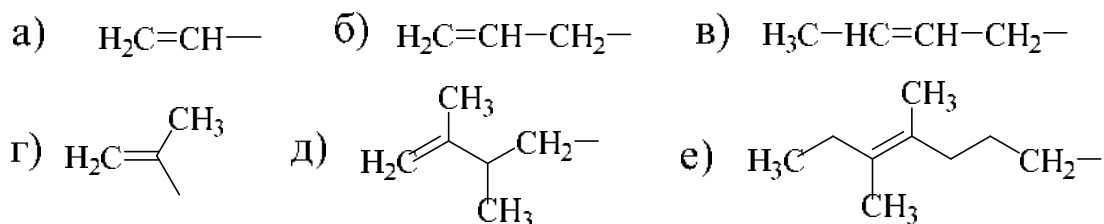
- Углеводород C_6H_{14} может быть получен по способу Вюрца и по Кольбе без побочных продуктов (привести реакции).
56. Из двух хлоралканов **A** и **B** при взаимодействии с натрием образуется смесь трех алканов, каждый из которых при монохлорировании дает только один изомер. Установите строение **A** и **B**.
57. При бромировании углеводорода C_8H_{18} образуется только первичное бромпроизводное. Установите строение углеводорода.
58. При гидрировании хирального алкена C_6H_{12} образуется ахиральный алкан. Каковы их структуры?
59. Если к смеси метана и хлора добавить 0.1 % тетраэтилсвинца $Pb(C_2H_5)_4$, то температура, необходимая для инициирования реакции, снижается с 400 до 150 °C. Приведите механизм термического хлорирования метана в присутствии тетраэтилсвинца.
60. Теплоты сгорания бутана и изобутана равны 687 и 685 ккал/моль соответственно. Какой из этих изомеров более устойчив?
61. Как, не прибегая к ректификации, можно разделить смесь *n*-гептана и 2,2,4-триметилпентана?
62. Приведите основной продукт монобромирования (3*S*,5*S*)-3,5-диметил-5-этилоктана. Будет ли полученная смесь оптически активной? Изобразите стереоизомеры продукта монобромирования в виде проекций Фишера.
63. При определенных условиях при монохлорировании пропана образуется 50 % 1-хлорпропана и 50 % 2-хлорпропана. Определите соотношение продуктов монохлорирования гексана в тех же условиях. Какие из них образуются в виде смеси оптических изомеров?
64. Получите по реакции Вюрца из 2-хлорпентана симметричный алкан. Какое количество стереоизомеров при этом образуется? Приведите для них проекции Фишера, а для *мезо*-формы и проекцию Ньюмена для наиболее стабильной конформации.

4. АЛКЕНЫ

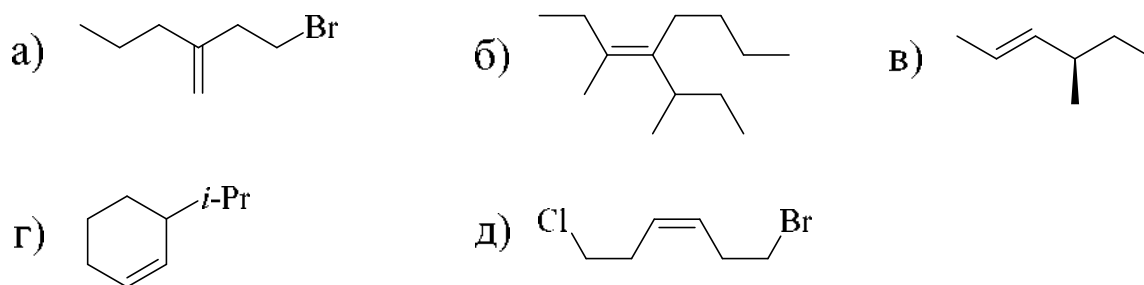
1. Назовите алкены по рациональной и систематической номенклатурам:



2. Назовите радикалы по номенклатуре IUPAC:



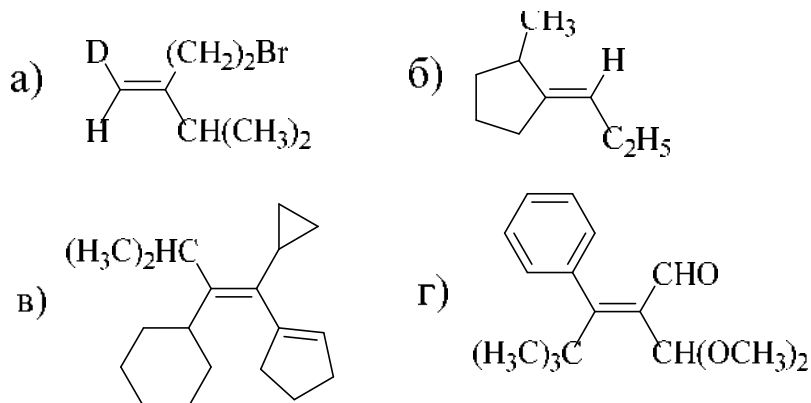
3. Назовите соединения по систематической номенклатуре:



4. Напишите структурные формулы:

а) (Z)-2-гексена; б) (E)-3-этил-2-гексена; в) (Z)-3-метил-3-гептена.

5. Определите конфигурации двойных связей (E или Z) в следующих соединениях:



6. Какие из приведенных алкенов могут существовать в виде *Z*- и *E*-изомеров:

а) 2-метил-2-пентен; б) 3,4-диметил-3-гексен; в) 2-метил-2-пентен; г) 1,2-дидейтеро-1-бутен?

7. Приведите структурные формулы *E*- и *Z*-изомеров 1-дейтеро-2-хлорбутена-1, 1-бром-1-фторбутена-1 и 3,6-диметил-4-*трет*-бутилоктена-3.

8. Для трех алкенов были определены теплоты сгорания: 3367.6, 3378.4 и 3371.7 кДж/моль. Соотнесите полученные экспериментальные значения со структурами 1-пентена, *цис*- и *транс*-2-пентенов.

9. Почему полимеризация олефинов всегда является экзотермическим процессом?

10. Нарисуйте формулы всех олефинов, которые при гидрировании дают пропилциклопентан.

11. Представьте схемы синтеза следующих соединений:

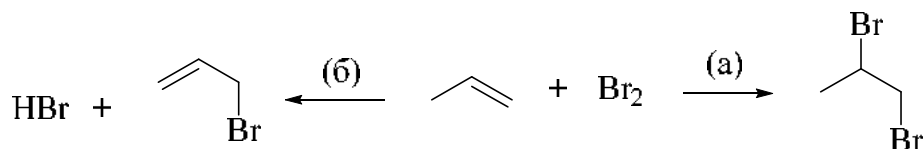
а) пропилена из метилацетилена; б) пентена-2 из 2-бромпентана, из пентанола-1, из 2,2-дибромпентана; в) 2-метилгексена-2 из спирта, из алкилгалогенидов.

12. Из 2-бром-2,4-диметилпентана получите 2,4-диметилпентен-1 и 2,4-диметилпентен-2. Приведите механизмы реакций.

13. Почему из двух возможных геометрических изомеров диимина N_2H_2 только один способен восстанавливать алкены до алканов? Приведите механизм реакции на примере восстановления 2-пентена.

14. Ионное присоединение I_2 , IBr и ICl к этилену протекает с относительными скоростями $1 : 3 \cdot 10^3 : 1 \cdot 10^5$. Как можно объяснить различие в скоростях этих реакций?

15. В зависимости от условий пропилен реагирует с бромом по двум направлениям:

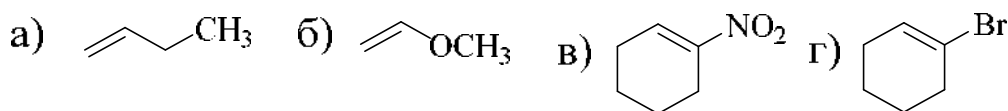


а) Используя значения энергий связи (в ккал/моль), рассчитайте ΔH для каждой реакции ($E_{\text{связи}}$ (C–C) 83, C=C 146, C–H 99, Br–Br 46, H–Br 87, C–Br 68).

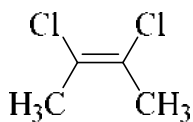
б) Для одной из реакций $\Delta S \approx 0$ кал/(К·моль), а для другой составляет –35 кал/(К·моль). Проведите соотнесение.

в) Рассчитайте ΔG для каждой реакции при 25 °С и при 600 °С. Обе ли эти реакции благоприятны термодинамически при 25 °С? При 600 °С?

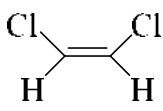
16. Расположите олефины в ряд по увеличению скорости реакции с HBr:



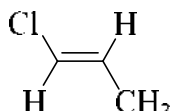
17. Объясните, почему дипольный момент соединения **A** выше, чем **B**. Сравните дипольные моменты соединений **C** и **D**.



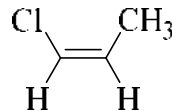
$$\mu = 2.4 D$$



$$\mu = 1.9 D$$



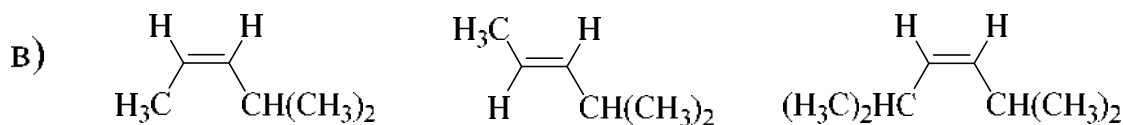
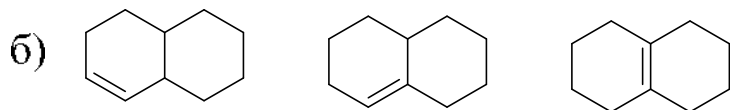
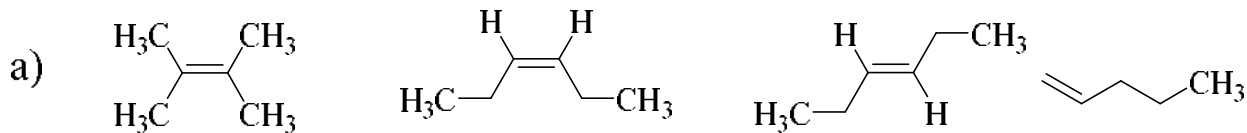
C



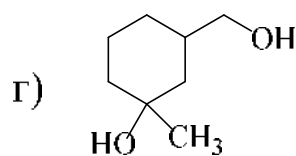
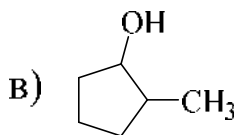
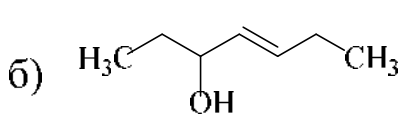
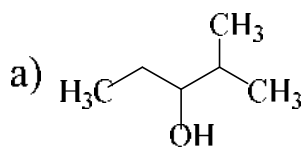
D

18. Какие алкены при каталитическом гидрировании дают 2-метилпентан? Расставьте алкены в ряд по увеличению теплоты гидрирования.

19. Расположите алкены в порядке увеличения теплоты гидрирования:



20. Какие продукты образуются при дегидратации следующих спиртов:



(потеря 1 экв. воды)

Укажите катализаторы дегидратации.

21. Приведите проекции Фишера для продуктов взаимодействия (*S*)-5-бромгексена-1 с HBr.

22. Напишите механизм взаимодействия изобутилена с HBr в присутствии перекиси бензоила. Способны ли другие галогеноводороды к такому взаимодействию?

23. Для изобутилена напишите реакции с:

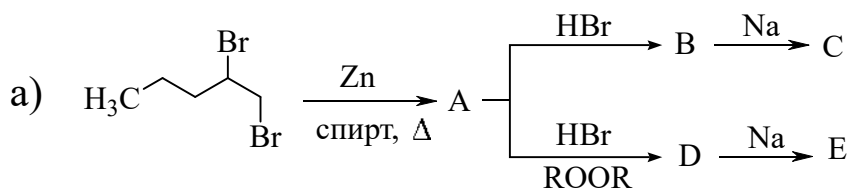
а) бромом в CCl₄; б) бромом в CH₃OH; в) HBr в темноте; г) HBr в присутствии перекиси бензоила; д) KMnO₄ в нейтральной среде при низкой температуре; е) KMnO₄ в щелочной среде при повышенной температуре; ж) дибораном с последующей обработкой пропановой кислотой?

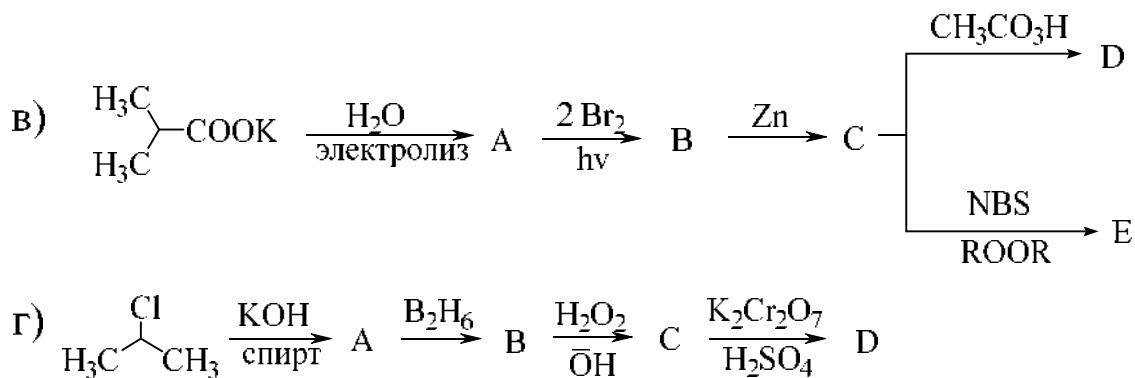
24. Расположите в порядке увеличения скорости взаимодействия с HBr следующие соединения:

а) этилен, пропилен, трифторметилэтилен, винилхлорид;
б) 1-хлорбутен-1, бутен-1, бутен-2.

25. Предложите способы получения 1-хлорпропана, 2-хлорпропана и аллилбромида из пропена.

26. Приведите уравнения реакций:





27. 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.

28. Получите 3,4-диметилгексен-3 из:

- а) 3,4-диметил-3,4-дибромгексана; б) 3-хлор-3,4-диметилгексана;
в) $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$.

29. В присутствии пероксидов циклогексен при высокой концентрации брома образует в основном 1,2-дибромциклогексан, а в случае низкой концентрации брома – 3-бромциклогексен. Объясните данный факт.

30. Расположите этилен, бутен-2, изобутилен в порядке увеличения легкости гидратации, катализируемой кислотой.

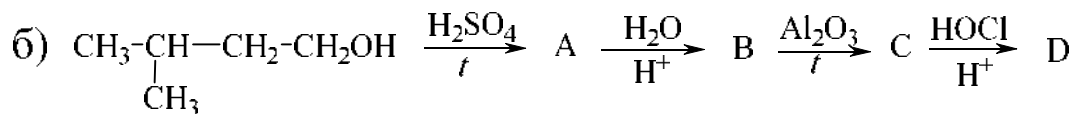
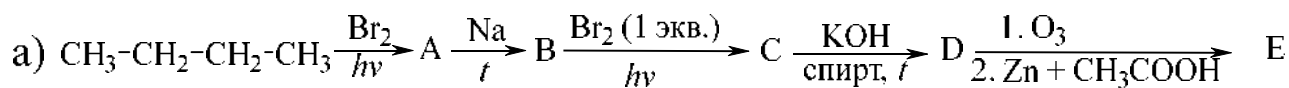
31. Напишите уравнения реакций восстановления 2-пентена в указанных условиях:

- а) H_2 , Pd/C; б) $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ [H_2O_2 , CuSO_4]; в) B_2H_6 , затем CH_3COOH ; г) H_2 [$\text{RhCl}_3 + (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$, бензол].

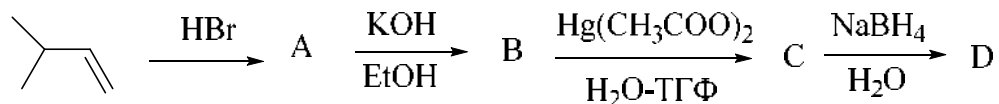
32. Приведите уравнения реакций окисления *транс*-2-пентена в следующих условиях:

- 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 NaBH_4 ; д) KMnO_4 [H_2SO_4 , t]; е) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [H_2SO_4 , t].

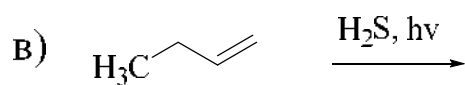
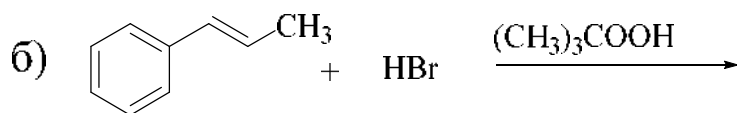
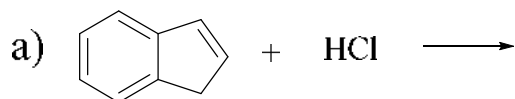
33. Заполните схемы превращений:



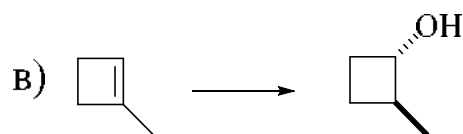
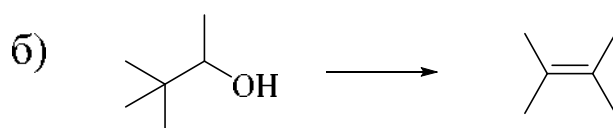
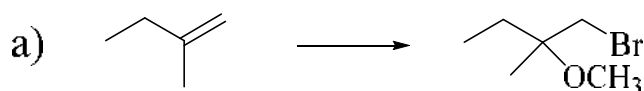
34. Расшифруйте схему превращений:



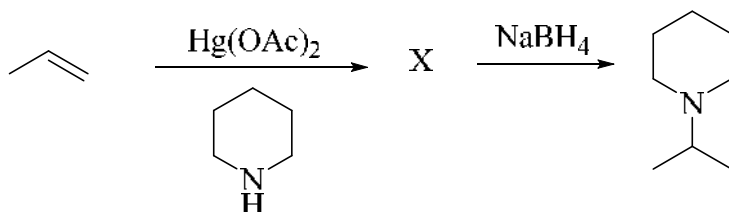
35. Напишите продукты следующих реакций:



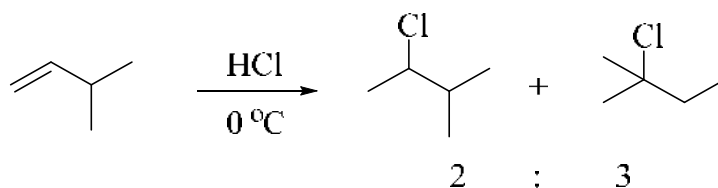
36. Каким образом можно осуществить следующие превращения:



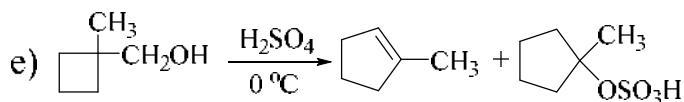
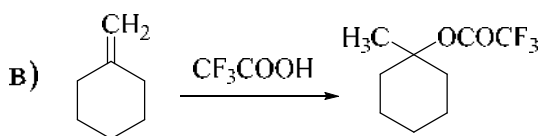
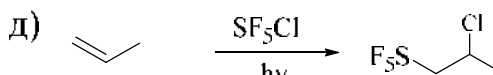
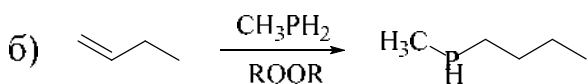
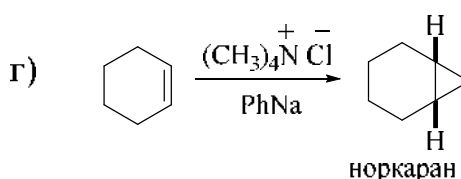
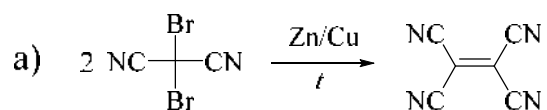
37. Приведите структуру и механизм образования интермедиата X:



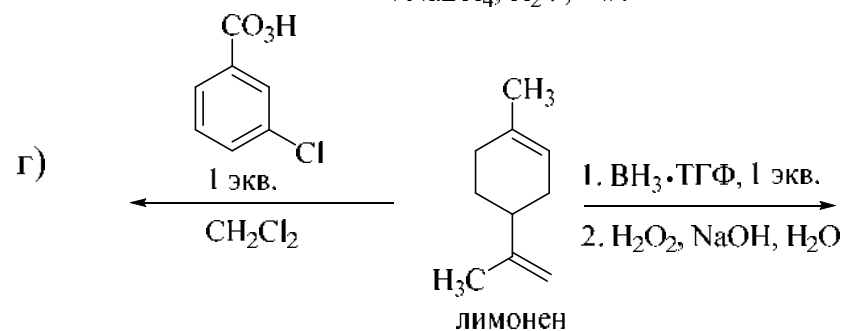
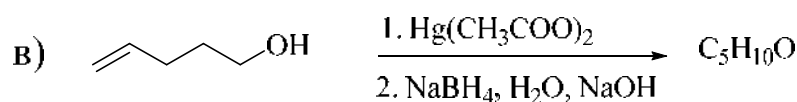
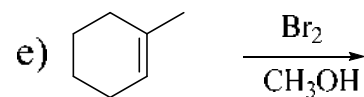
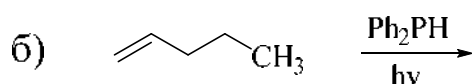
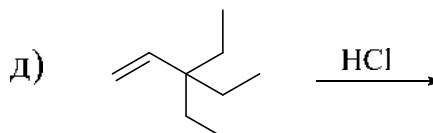
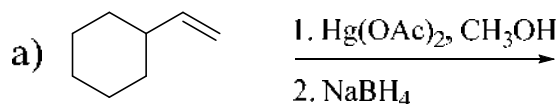
38. Каким образом можно объяснить образование 2-метил-2-хлорбутана в следующей реакции:



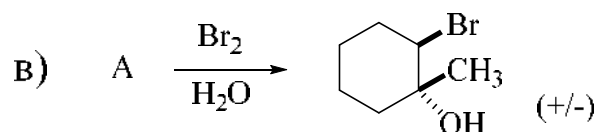
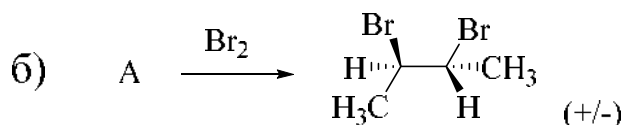
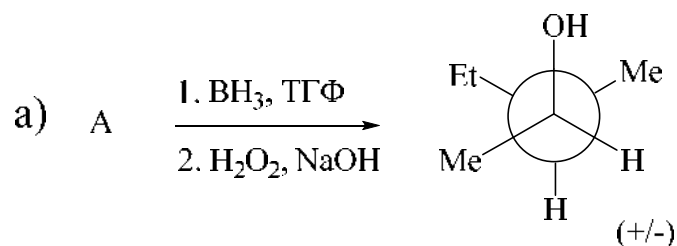
39. Предложите механизмы следующих реакций:



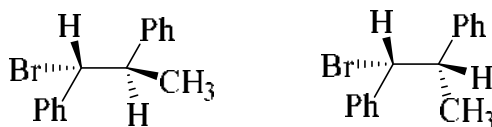
40. Приведите продукты следующих превращений:



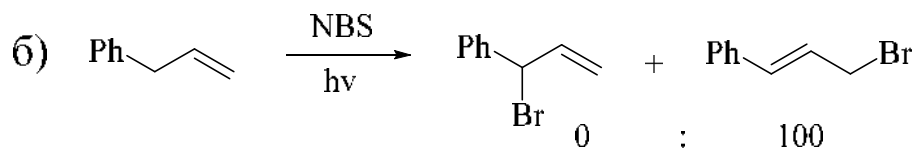
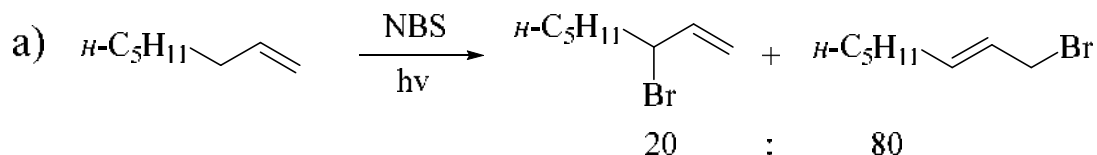
41. Установите структуры исходных соединений (с указанием конфигурации, если она важна), напишите уравнения реакций:



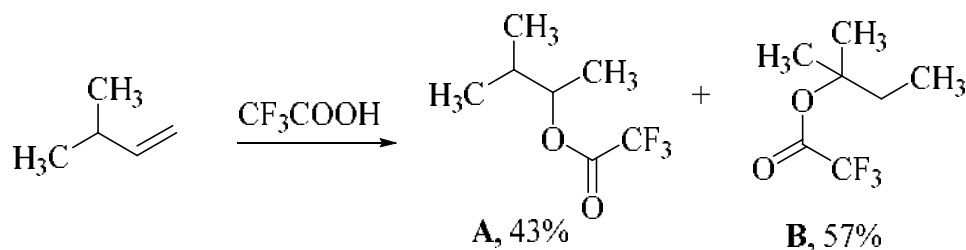
42. Одно из представленных ниже соединений подвергается элиминированию в 50 раз быстрее другого. Какое и почему?



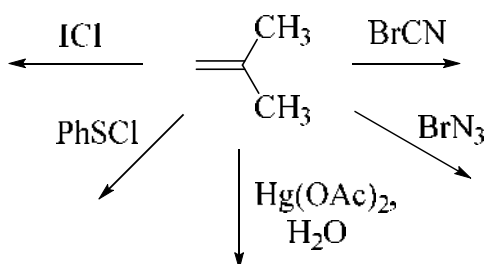
43. Объясните направление бромирования по Волю – Циглеру:



44. Представьте механизм образования продуктов **A** и **B**:



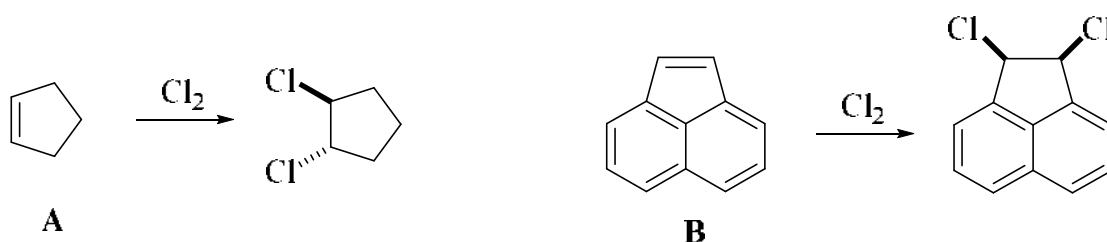
45. Приведите продукты следующих превращений с участием изобутилена:



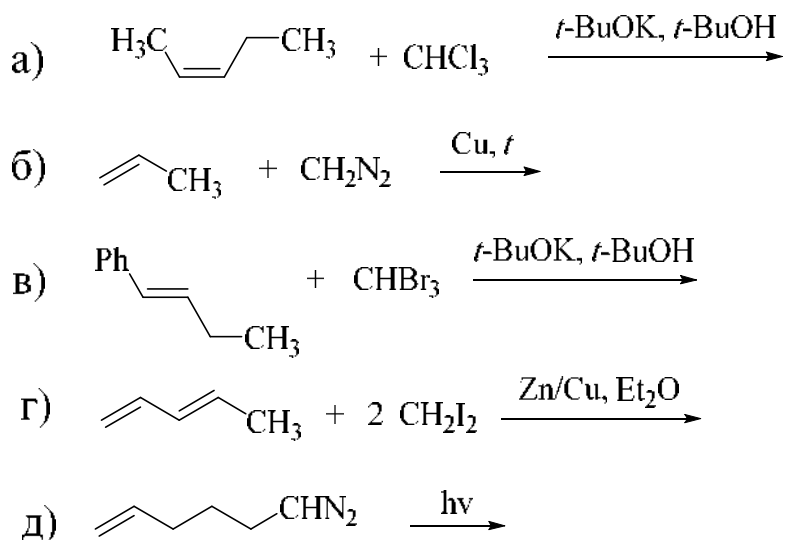
46. Напишите реакции 2-метил-1-пентена с:

а) H_2O , H_2SO_4 ; б) Br_2 , CH_3OH ; в) D_2 , Pd/C ; г) HBr , ROOR ; д) BH_3 в ТГФ, затем H_2O_2 , NaOH , H_2O ; е) OsO_4 , затем H_2S ; ж) O_3 , затем Zn/AcOH ; з) Hg(OAc)_2 , H_2O , затем NaBH_4 ; и) ICl .

47. Как можно объяснить разную диастереоселективность присоединения хлора к углеводородам **A** и **B**?

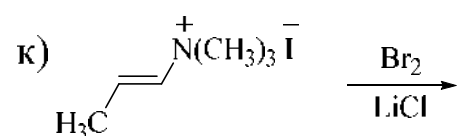
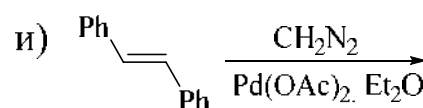
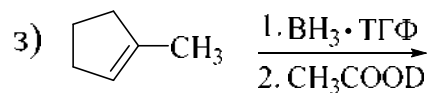
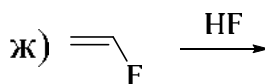
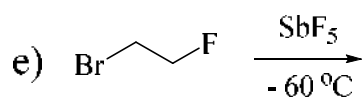
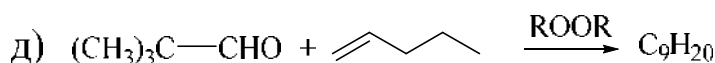
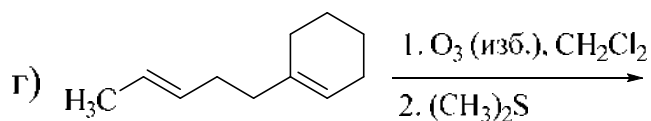
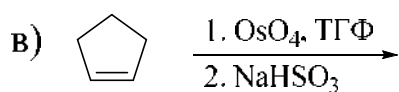
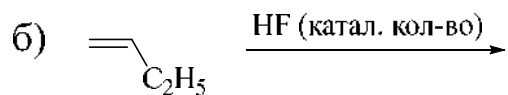


48. Приведите продукты следующих реакций циклоприсоединения:



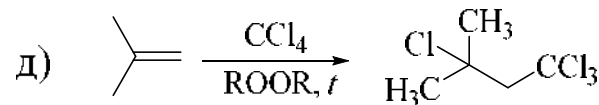
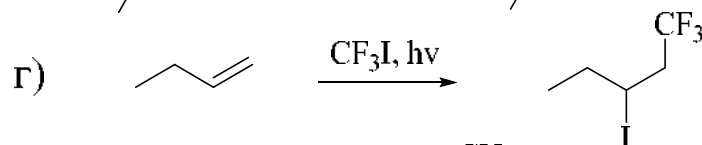
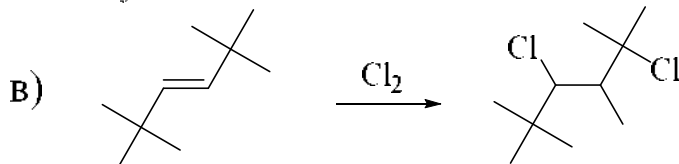
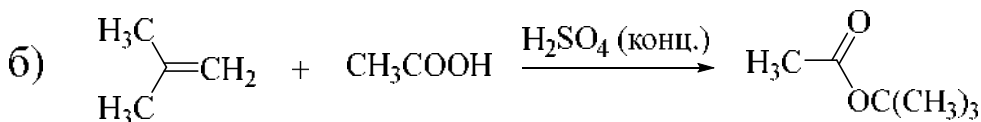
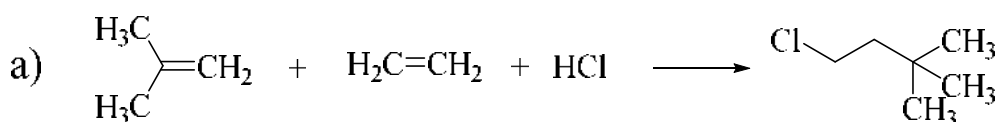
49. Получите *цис*- и *транс*-пентены-2 из ацетилена и необходимых реагентов.

50. Приведите уравнения реакций:

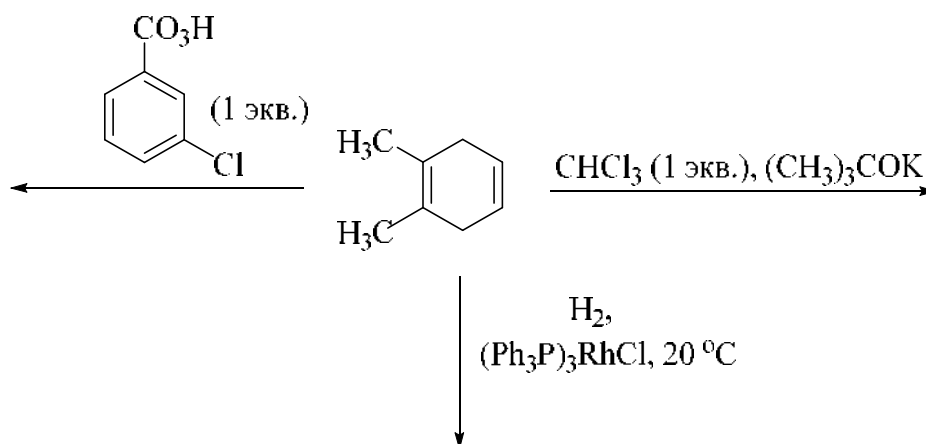


51. Константы скорости бромирования изобутилена и тетраметилэтилена различаются более чем в 300 раз, а константы скорости катализируемой кислотой гидратации тех же алкенов примерно одинаковы. Как можно объяснить эти факты?

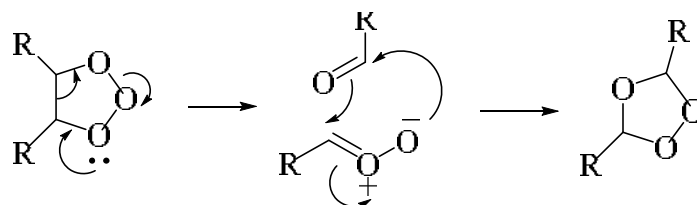
52. Предложите механизмы следующих реакций:



53. Напишите уравнения реакций:

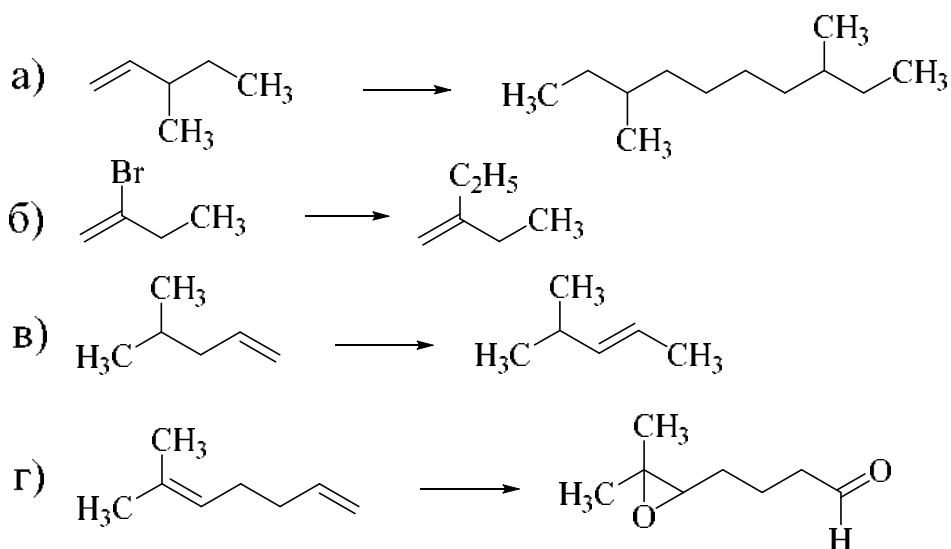


54. Механизм изомеризации мольозонидов, образующихся при озонировании алкенов, в озониды нормального строения можно представить следующим образом:



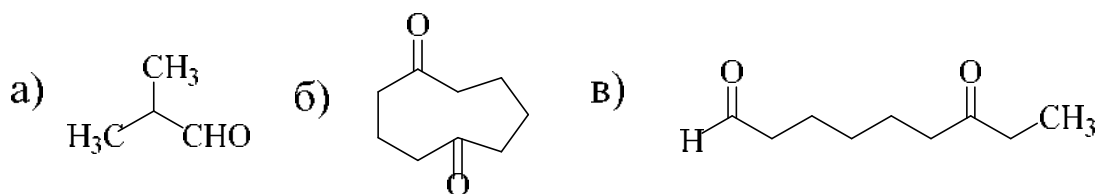
Сколько разных озонидов нормального строения (не считая стереоизомеров) образуется при озонлизе 2-гексена?

55. Каким образом можно осуществить следующие превращения:

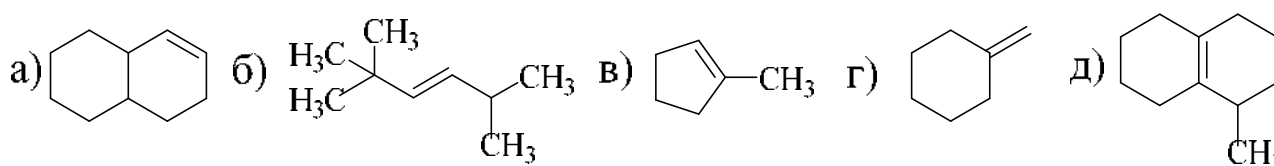


56. При озонлизе 3-гексена в присутствии ацетальдегида, содержащего изотоп ^{18}O , был выделен озонид, также содержащий изотоп ^{18}O . Объясните его образование.

57. Установите строение олефинов, которые при озоноллизе с последующим восстановительным расщеплением в качестве единственного продукта реакции дают:



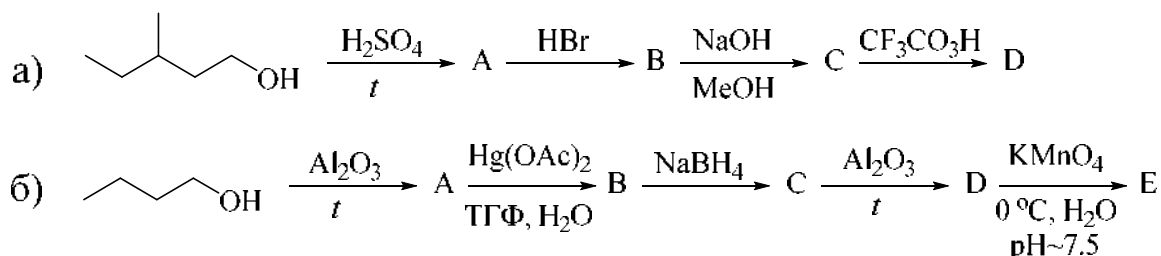
58. Напишите продукты озоноллиза с последующим окислительным расщеплением следующих олефинов:



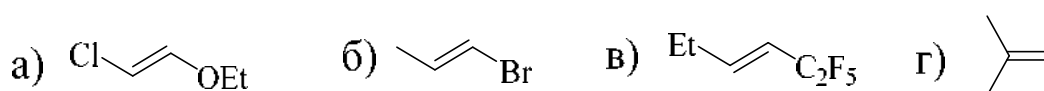
59. Предложите способ превращения (*E*)-пентена-2 в (*Z*)-пентен-2.

60. Какие продукты могут быть получены при обработке этилена бромной водой в присутствии LiCl?

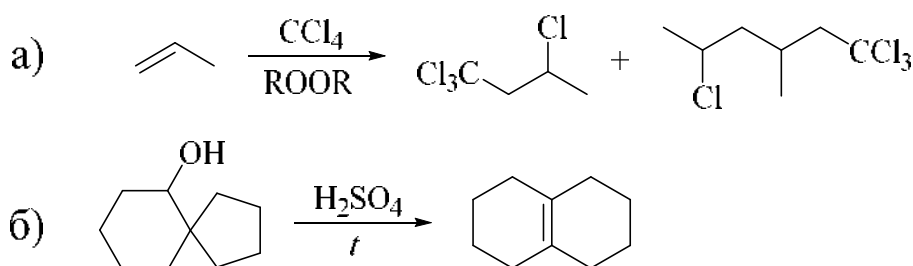
61. Расшифруйте схемы превращений:



62. Какие продукты преимущественно образуются при присоединении HBr к следующим олефинам:



63. Напишите механизмы реакций:



64. Каким образом пропен можно превратить в:

- а) 1-бромпропан; б) пропанол-1; в) 1-иодпропан;
г) 1,6-дидейтерогексан?

65. При гидрировании 1,4-диметилциклопентена было получено три стереоизомерных продукта. Какова их структура?

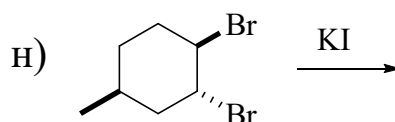
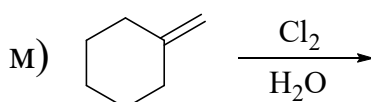
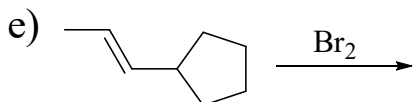
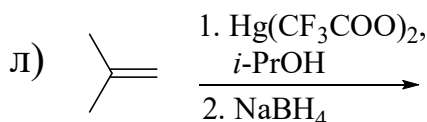
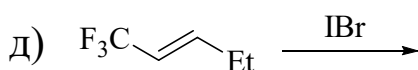
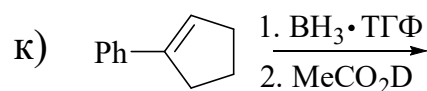
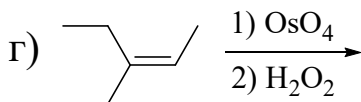
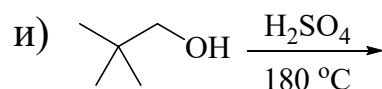
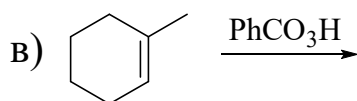
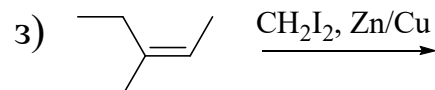
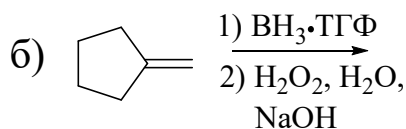
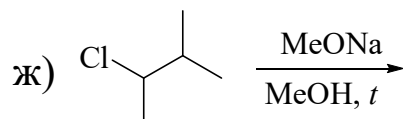
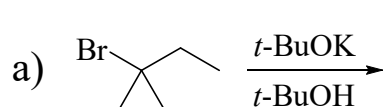
66. Предложите механизм радикальной полимеризации пропилена, катионной полимеризации изобутилена и анионной полимеризации акрилонитрила $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$.

67. Как можно очистить гексан от примеси гексена-1?

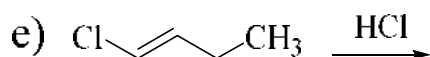
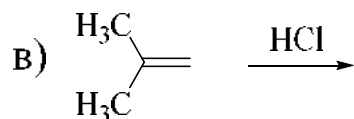
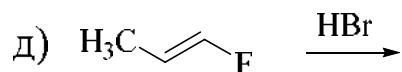
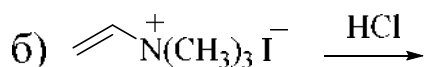
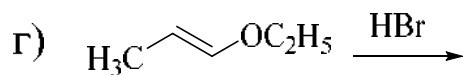
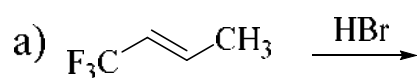
68. Как химическим путем различить следующие пары соединений:

- а) 3-гексен и 2-гексен; б) пентан и 1-пентен; в) трифторэтилен и 1-гексен?

69. Напишите продукты следующих реакций:

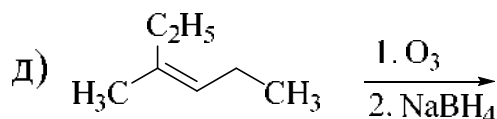
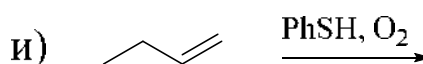
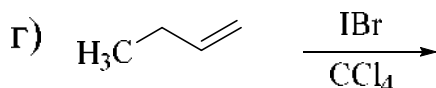
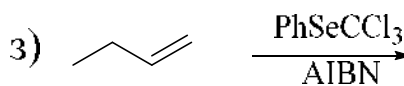
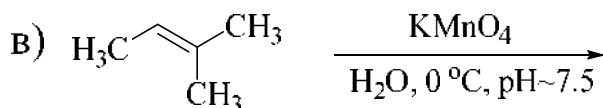
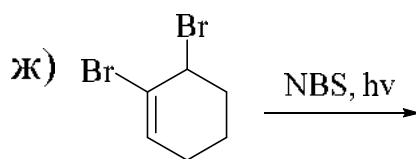
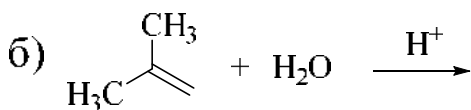
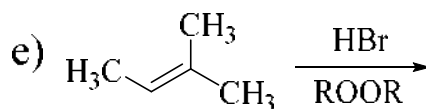
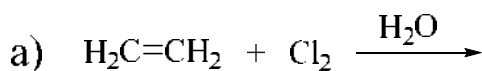


70. Предскажите главные продукты реакций электрофильного присоединения:

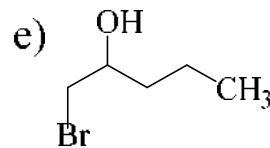
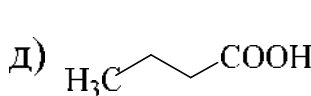
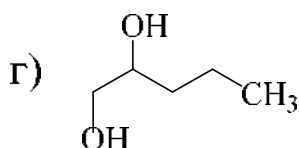
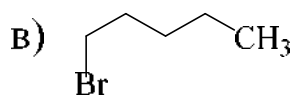
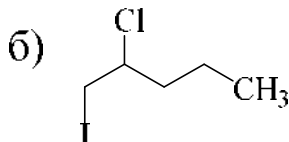
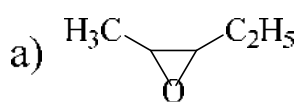


71. При растворении изобутилена в 60%-ной серной кислоте образуется смесь алкенов, в которой в значительном количестве присутствуют два алкена состава C_8H_{16} . Установите их структуры и механизм образования.

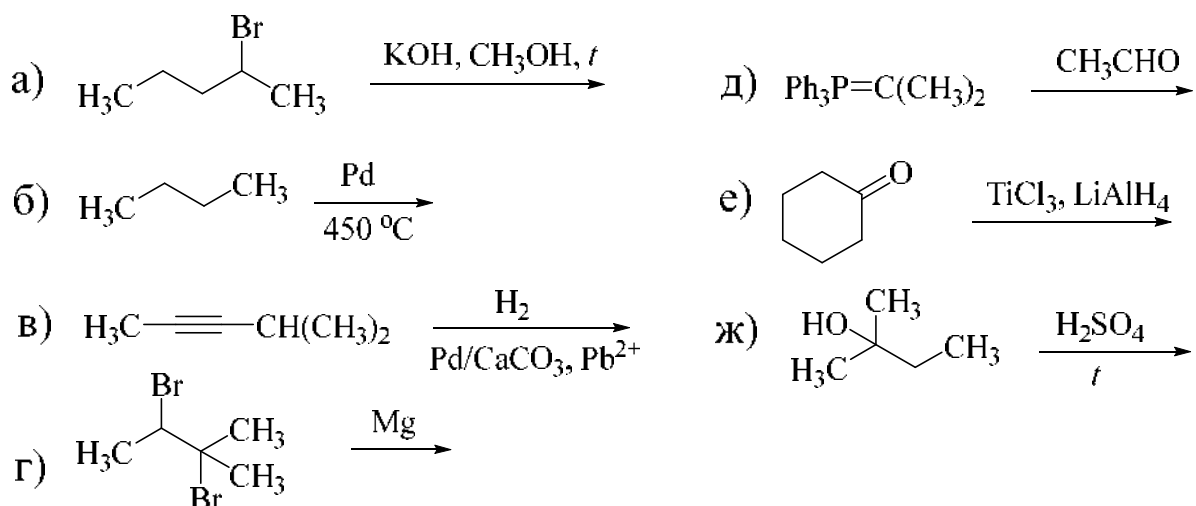
72. Напишите уравнения реакций:



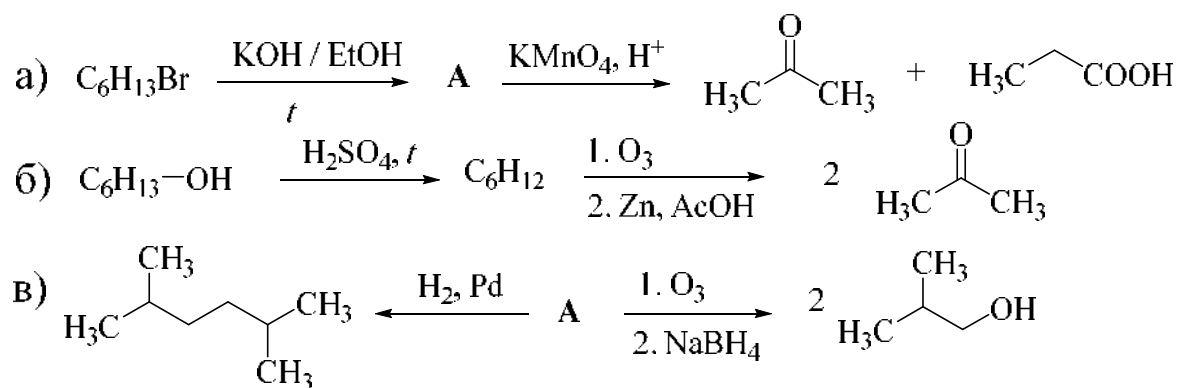
73. Из 1-пентена получите следующие соединения:



74. Какие алкены образуются в следующих реакциях:



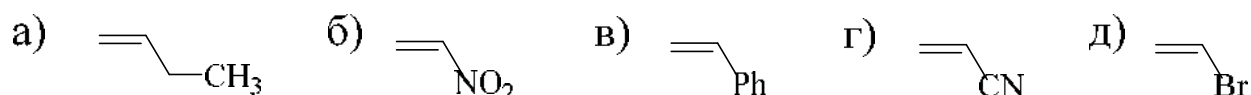
75. Расшифруйте схемы превращений:



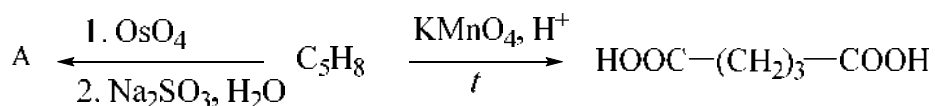
76. Смесь нескольких изомерных алкенов подвергли озонолизу. После гидролиза озонидов получили ацетон и следующие альдегиды: муравьиный, уксусный, пропионовый и масляный. Плотность паров исходной смеси по водороду равна 35. Из каких соединений состояла исследуемая смесь? Приведите структурные формулы и названия алкенов.

77. Установите строение соединения, если известно, что его димер в результате озонолиза с последующим окислительным расщеплением дает смесь 2,2-диметилпропановой кислоты и ацетона.

78. Какой из мономеров будет легче всего подвергаться катионной полимеризации:



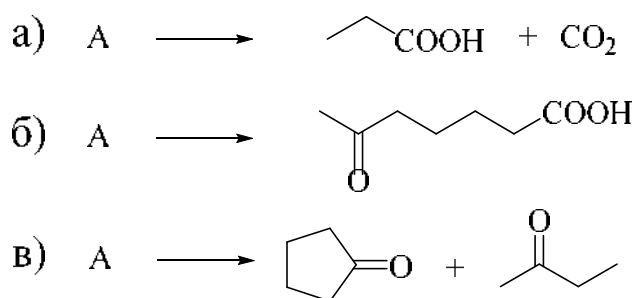
79. На основании приведенных ниже превращений установите строение углеводорода C_5H_8 и соединения **A**:



80. При дегидратации 3,3-диметил-2-бутанола в кислой среде было получено два изомерных алкена в соотношении 4:1, не содержащих *трет*-бутильную группу. Приведите их структурные формулы.

81. Половой аттрактант домашней мухи состава $C_{23}H_{46}$ при окислении $KMnO_4$ в кислой среде дает тетрадекановую и нонановую кислоты. Приведите возможные структуры аттрактанта.

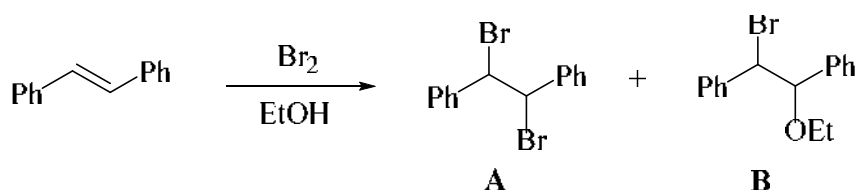
82. Установите структуры углеводородов, которые при окислении $KMnO_4$ в кислой среде дают следующие продукты:



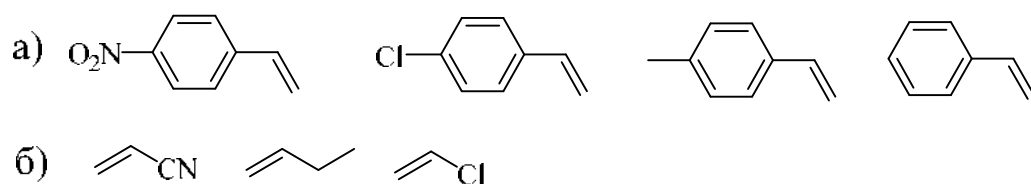
83. Углеводород состава $C_{10}H_{16}$ на палладиевом катализаторе реагирует с 1 экв. водорода, а при озоноллизе с последующим восстановительным расщеплением под действием цинка в уксусной кислоте дает симметричный кетон состава $C_{10}H_{16}O_2$. Установите строение исходного углеводорода. Приведите уравнения реакций.

84. Какие продукты образуются при действии NaI на *мезо*-2,3-дибромбутан и (2*S*,3*S*)-2,3-дибромбутан?

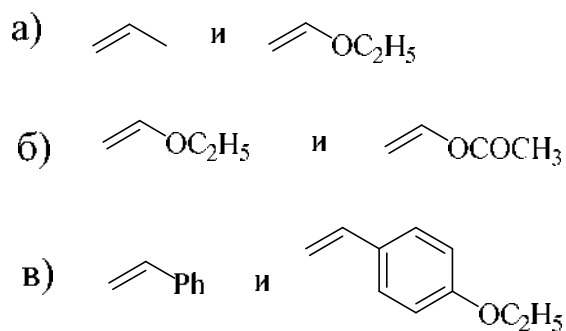
85. Как изменится соотношение продуктов **A** и **B** при добавлении в реакционную смесь $(CH_3)_4N^+Br^-$?



86. Расположите соединения в ряд по увеличению способности подвергаться анионной полимеризации:



87. Какой из мономеров в каждой паре легче подвергается катионной полимеризации:



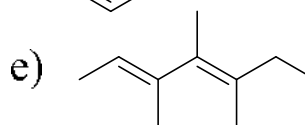
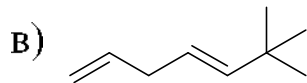
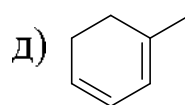
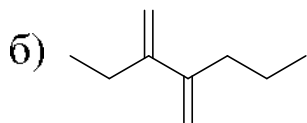
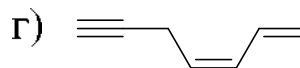
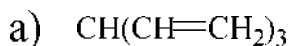
5. АЛКАДИЕНЫ

1. Назовите по номенклатуре IUPAC все диены, имеющие брутто-формулу C_5H_8 . Определите, к какому типу они относятся.

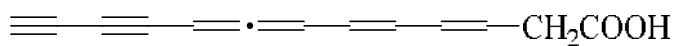
2. Приведите формулы геометрических изомеров:

а) 3*E*,5*E*-нонадиена (для *S-транс*-конформации); б) 3*E*,5*Z*-нонадиена (для *S-цис*-конформации).

3. Назовите по международной номенклатуре следующие соединения:

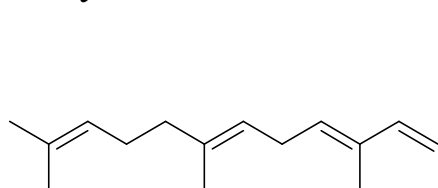


4. Антибиотик микомин, выделенный из бактерии *Nocardia acidophilus*, является хиральным соединением. Объясните причину оптической активности.

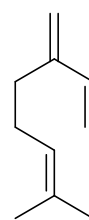


МИКОМИН

5. α -Фарнезен – компонент природного воска, покрывающего яблоки, а β -мирцен содержится в большом количестве в эфирном масле хмеля. Приведите названия указанных полиенов по номенклатуре IUPAC.

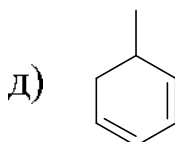
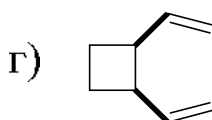
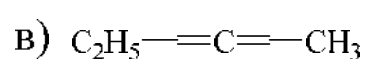
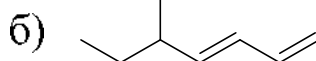
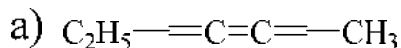


α -фарнезен



β -мирцен

6. Какие из представленных ниже соединений могут существовать в виде оптических изомеров:

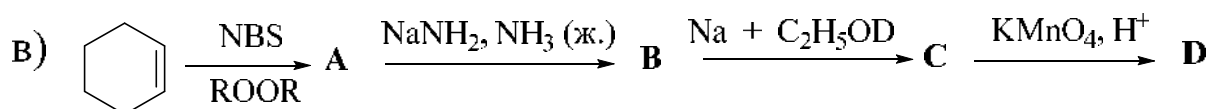
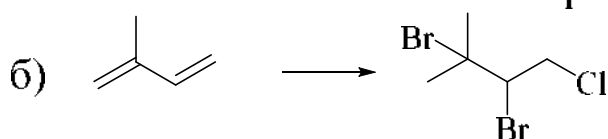
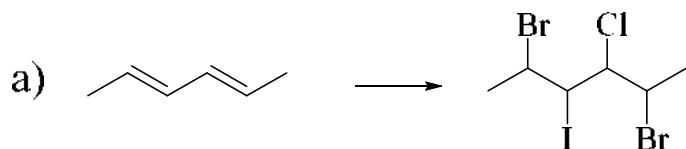


7. Приведите структурные формулы диеновых углеводородов, которые можно получить из следующих соединений:

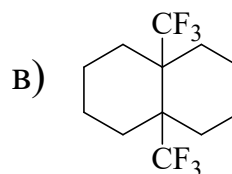
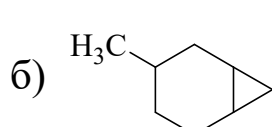
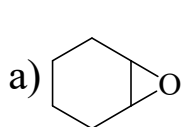
а) 1,3-дихлор-2-метилбутана; б) 2,3-дибромбутена-1.

8. Объясните, почему теплота гидрирования пентадиена-1,4 (255 кДж/моль) вдвое больше теплоты гидрирования бутена-1, а у бутадиена-1,3 она составляет лишь 239 кДж/моль.

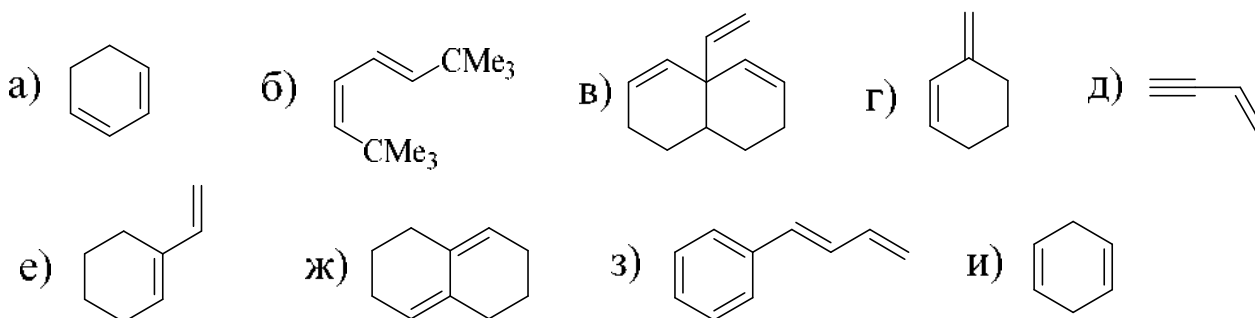
9. Осуществите превращения:



10. Из ациклических соединений получите следующие продукты:



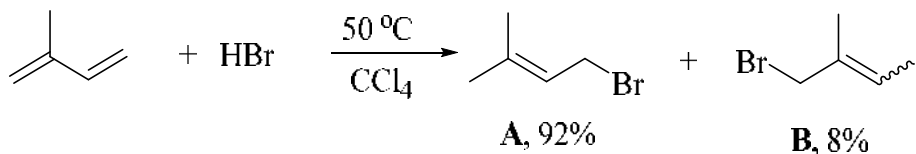
11. Какие углеводороды способны выступать в роли диенов в реакциях [4+2]-циклоприсоединения?



12. Расположите соединения в порядке увеличения реакционной способности в роли диенов в реакции Дильса – Альдера:

а) *транс*-пента-1,3-диен; б) *цис*-пента-1,3-диен; в) 2,3-ди-*tert*-бутилбута-1,3-диен.

13. При взаимодействии изопрена с бромоводородом была получена смесь, содержащая 92 % продукта А. Почему продукта А образуется больше?

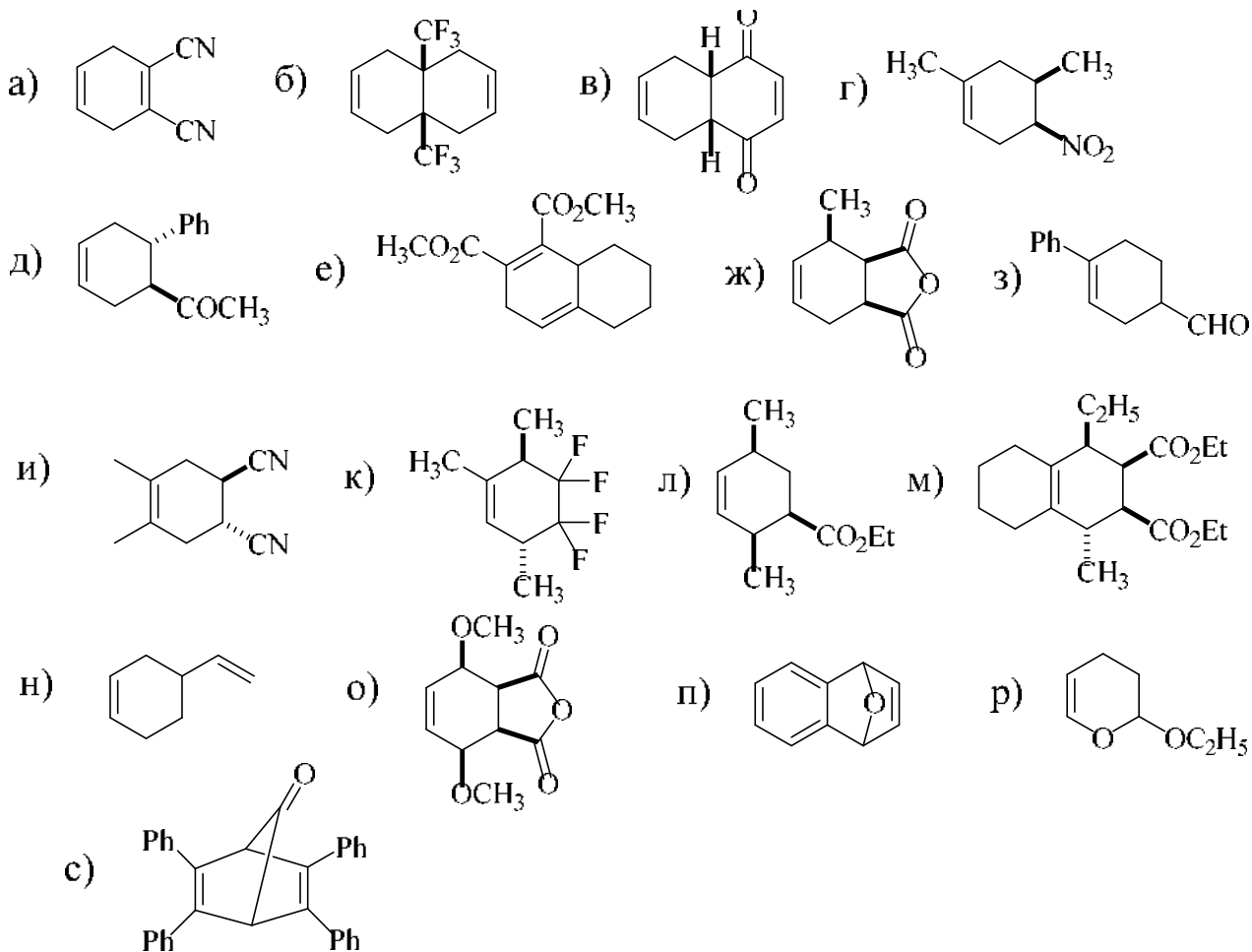


14. Приведите структурные формулы полимеров, полученных из дивинила в результате:

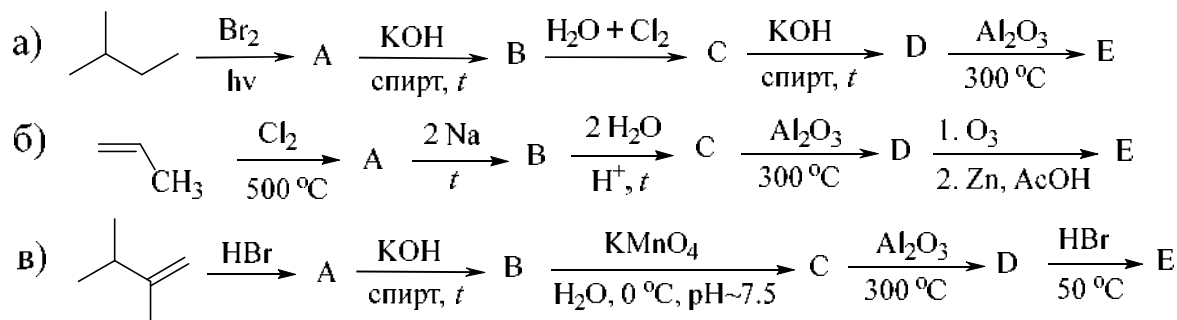
а) *цис*-1,4-присоединения; б) *транс*-1,4-присоединения.

15. Почему при присоединении брома к бутадиену-1,3 при повышенной температуре основным является продукт 1,4-присоединения, а при присоединении к 1,4-диметилциклогексадиену-1,3 вне зависимости от температуры – продукт 1,2-присоединения?

16. Какие диены и диенофилы необходимо использовать для получения следующих аддуктов Дильса – Альдера:

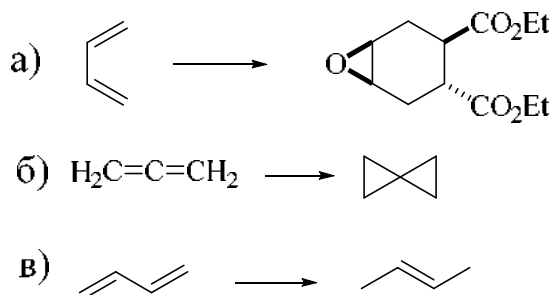


17. Расшифруйте схемы превращений. Конечные продукты назовите по номенклатуре IUPAC.

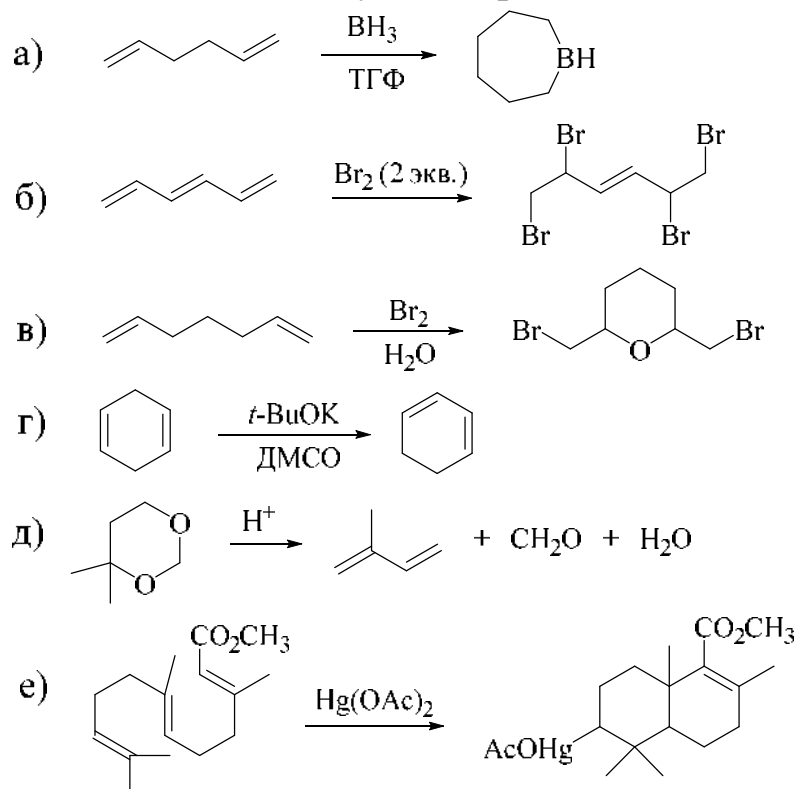


18. Напишите схему строения бутадиен-нитрильного каучука, считая, что он представляет собой регулярный полимер, в котором на один остаток акрилонитрила приходится три остатка бутадиена, и что бутадиен реагирует только по положениям 1,4.

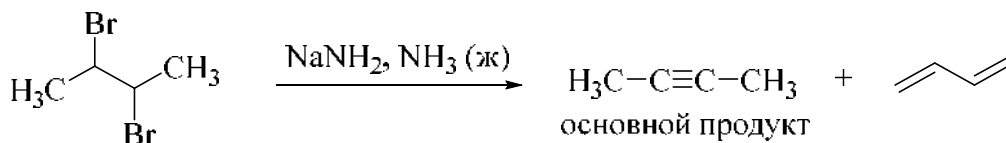
19. Каким образом можно осуществить следующие превращения:



20. Предложите механизмы следующих реакций:

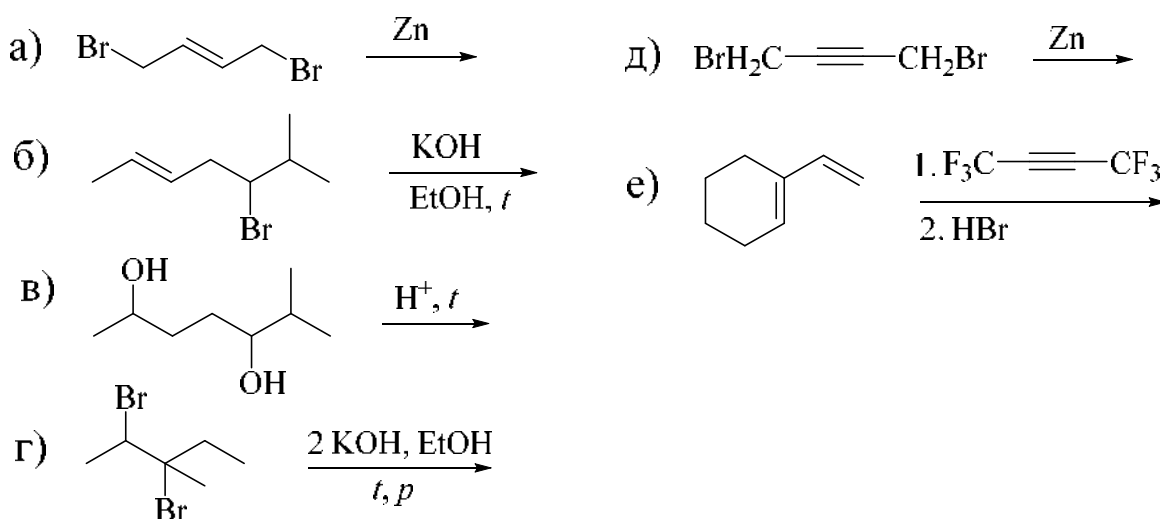


21. Вицинальные дибромиды под действием оснований дают, как правило, больше алкинов, чем сопряженных диенов, хотя последние термодинамически более стабильны. Например:

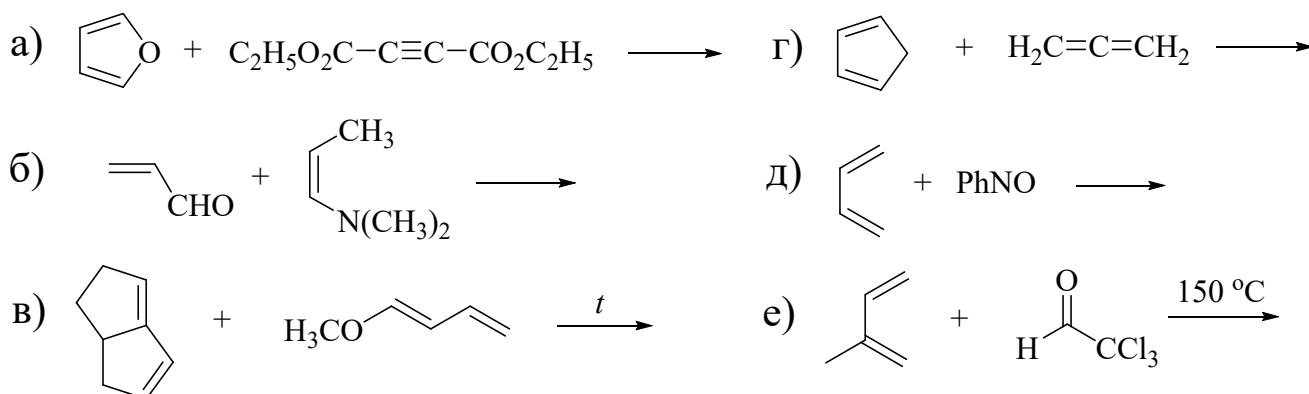


Чем это обусловлено?

22. Приведите продукты реакций:

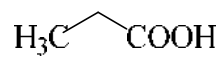
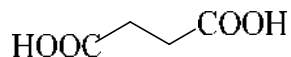
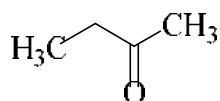


23. Напишите продукты реакции Дильса – Альдера:



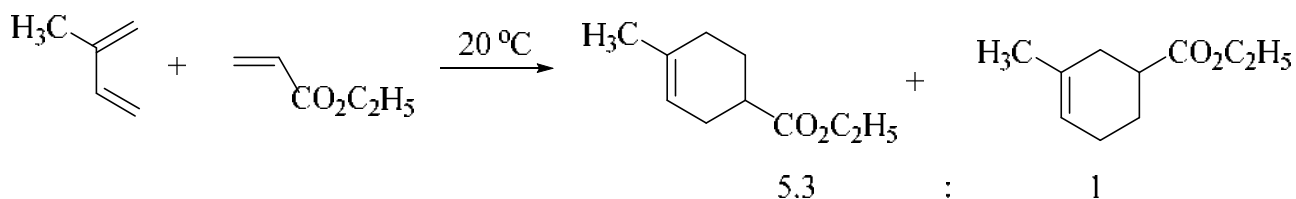
24. 2,7-Диметилокта-2,6-диен при нагревании с фосфорной кислотой изомеризуется в соединения **A** и **B**, которые при каталитическом гидрировании поглощают по одному эквиваленту водорода. Установите структуры **A** и **B**.

25. При окислении углеводорода $C_{11}H_{20}$ были получены следующие продукты:

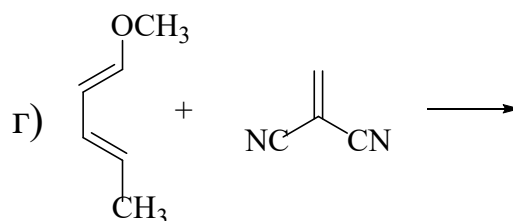
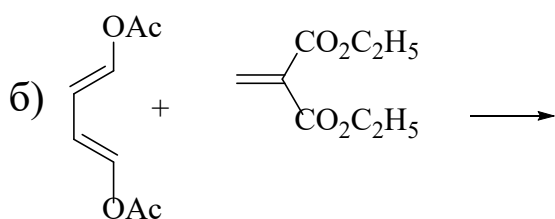
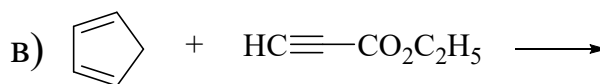
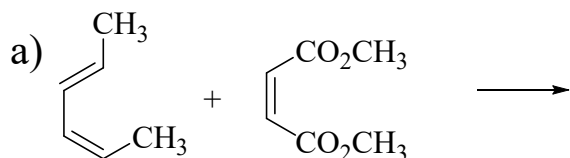


Какова структура углеводорода?

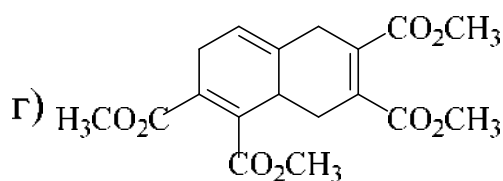
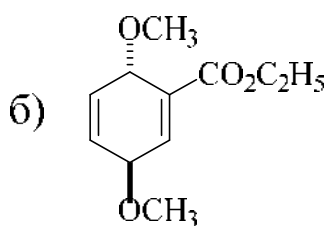
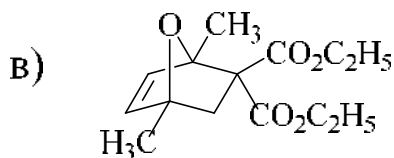
26. Объясните преимущественное образование 1,4-дизамещенного продукта в следующей реакции:



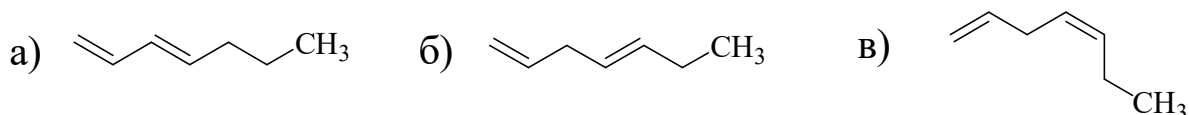
27. Какие продукты (с указанием стереохимии) образуются в следующих реакциях:



28. Приведите структурные формулы диенов и диенофилов, при взаимодействии которых могут быть получены следующие циклоаддукты:

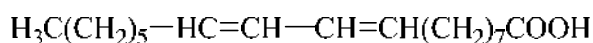


29. Расположите диены в порядке увеличения теплоты сгорания:



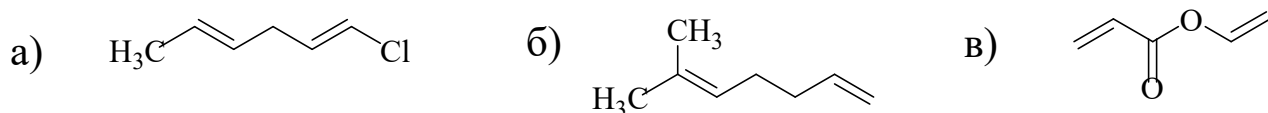
30. Объясните, почему 2,3-диметил-1,3-бутадиен и малеиновый ангидрид легко вступают в реакцию Дильса – Альдера, а 2,3-ди-*трет*-бутил-1,3-бутадиен не реагирует.

31. Представленное ниже природное соединение легко дает аддукт Дильса – Альдера в реакции с малеиновым ангидридом. Какова наиболее вероятная конфигурация двойных связей в нем?



32. Объясните, почему реакционная способность 4-метил-1,3-пентадиена значительно меньше, чем (*E*)-1,3-пентадиена и сопоставима с активностью (*Z*)-1,3-пентадиена в реакции Дильса – Альдера.

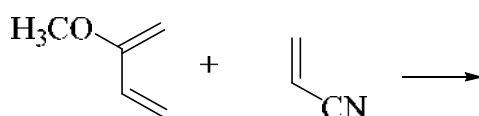
33. Какие продукты преимущественно образуются при присоединении 1 экв. брома к следующим соединениям:



34. Напишите продукты 1,2- и 1,4-присоединения бромоводорода к 3-метиленциклогекс-1-ену.

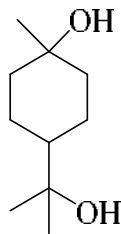
35. Изобразите все возможные стереоизомеры 1,3,5-гептатриена.

36. Сколько изомерных продуктов (не учитывая энантиомеров) может быть получено в реакции Дильса – Альдера между 2-метокси-1,3-бутадиеном и акрилонитрилом?

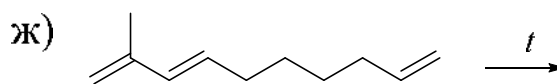
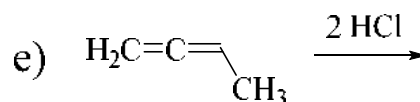
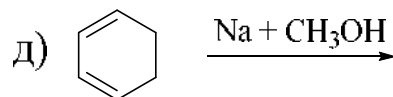
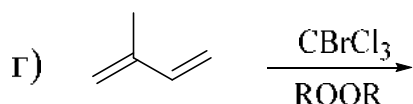
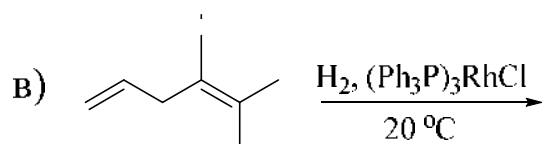
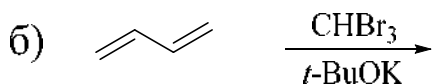
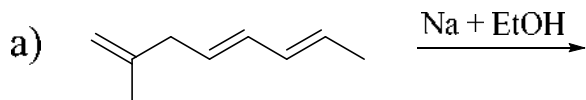


37. Из изопрена получите терпингидрат – средство, применяемое

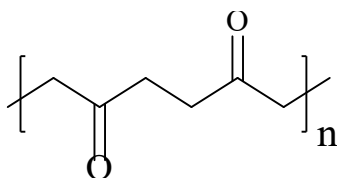
от кашля.



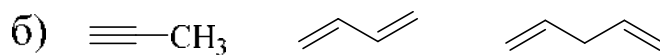
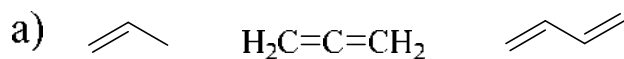
38. Напишите уравнения реакций:



39. Приведите структурную формулу углеводорода, который при полимеризации с последующим озонлизом и расщеплением озонида превращается в поликарбонильное соединение



40. Расположите соединения в порядке увеличения скорости взаимодействия с HCl:



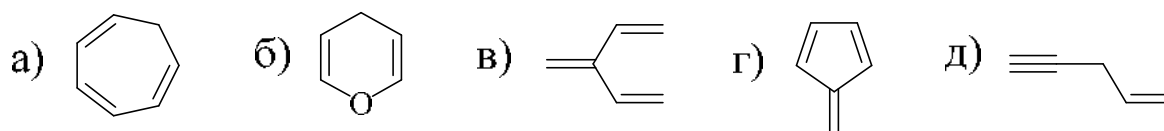
41. Приведите примеры диенов, которые в результате 1,2- и 1,4-присоединения бромоводорода дают одни и те же продукты.

42. Исходя из пропина и 1-бутина и используя любые необходимые

реагенты, получите (2*Z*,4*Z*)-, (2*Z*,4*E*)-, (2*E*, 4*E*)- и (2*E*,4*Z*)-гептадиены.

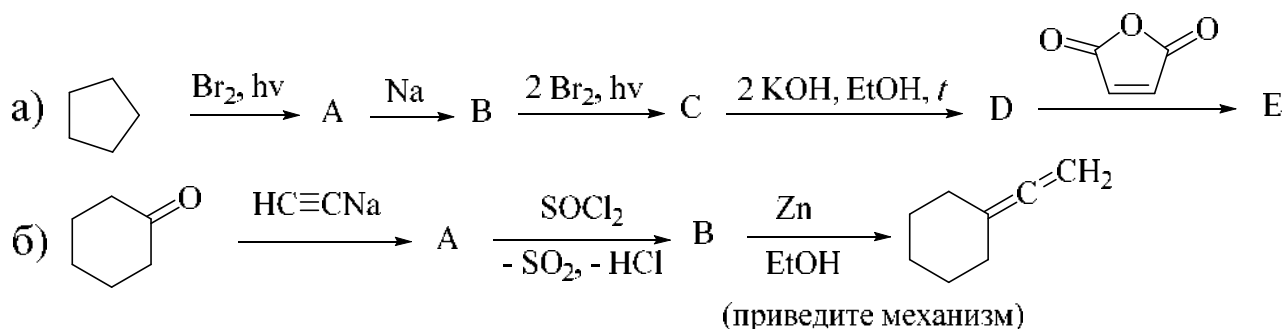
43. Какой продукт в условиях термодинамического контроля образуется при присоединении 2 экв. брома к (*E*)-гекса-1,3,5-триену?

44. Определите преимущественное направление протонирования следующих соединений:



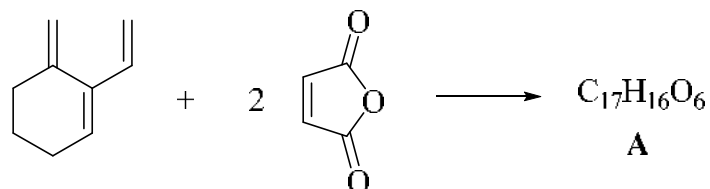
45. Из 2-бутена и любых необходимых реагентов получите гепта-2,3,4,5-тетраен. Возможна ли для него стереоизомерия?

46. Расшифруйте схемы превращений:

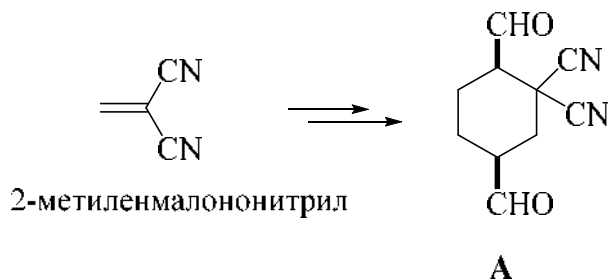


47. При присоединении 1 экв. брома к 1,3,5-гексатриену образуется смесь продуктов 1,2-, 1,4 и 1,6-присоединения. Расставьте продукты в порядке увеличения термодинамической стабильности.

48. Установите структуру продукта А.



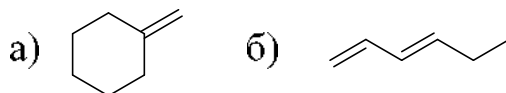
49. Предложите способ получения продукта А из циклогексана, 2-метилтенмалононитрила и любых необходимых реагентов.



50. Для бутадиена-1,3 напишите продукты реакций со следующими реагентами:

- а) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{Hg}(\text{CF}_3\text{COO})_2$, затем NaBH_4 ; б) O_3 (изб.), затем NaBH_4 ;
 в) B_2H_6 (изб.), затем CH_3COOD ; г) Br_2 (изб.); д) малеиновый ангидрид.

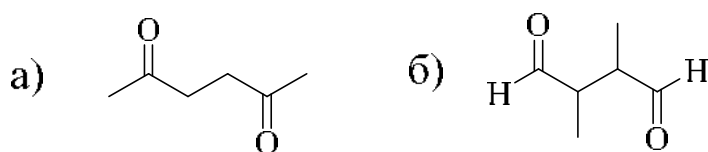
51. Предскажите основные продукты монобромирования указанных ниже соединений под действием N-бромсукцинимиды (CCl_4 , ROOR):



52. При озонлизе углеводорода C_6H_{10} с последующим восстановительным расщеплением получена смесь бутандиона ($\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$) и формальдегида (CH_2O). Установите его строение.

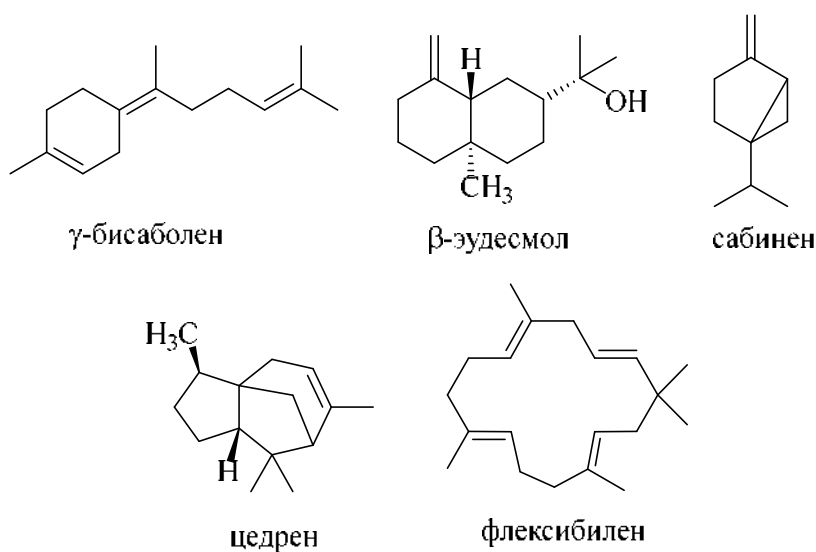
53. В результате окисления углеводорода C_8H_{14} водным раствором KMnO_4 в кислой среде была получена смесь ацетона (CH_3COCH_3) и щавелевой кислоты ($\text{HOOC}-\text{COOH}$). Приведите структурную формулу исходного углеводорода.

54. При озонлизе полимеров с последующим расщеплением цинком в уксусной кислоте в качестве единственного продукта были получены следующие соединения:

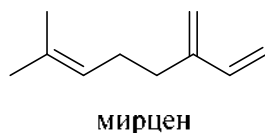


Установите строение полимеров. Из каких мономеров они могут быть получены?

55. Идентифицируйте изопреновые звенья в представленных ниже терпенах. Классифицируйте их.



56. Почти все жевательные резинки в настоящее время делают из полиизобутилена. Однако в основе жевательной резинки природного происхождения, которая использовалась еще в древней Греции, лежит структура полимера, образующегося при полимеризации терпена мирцена. Приведите структурную формулу этого полимера, если известно, что он имеет *цис*-конфигурацию.

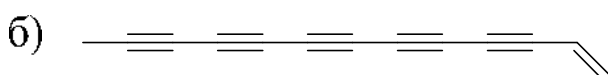
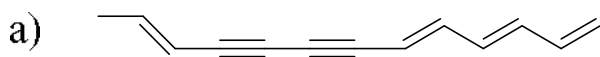


6. АЛКИНЫ

1. Приведите структурные формулы следующих алкинов:

а) дибутилацетилен; б) неопентилацетилен; в) *втор*-бутилизоамилацетилен; г) винацетилен; д) диаллилацетилен; е) пердейттеробутина-2. Назовите их по систематической номенклатуре.

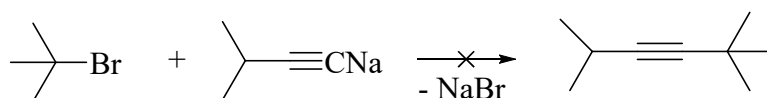
2. Представленные ниже углеводороды найдены в растениях семейства сложноцветных. Назовите их по номенклатуре IUPAC.



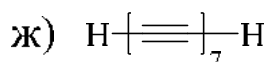
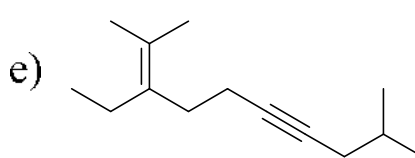
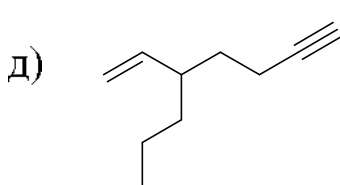
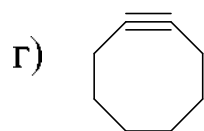
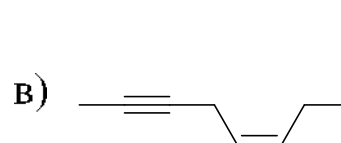
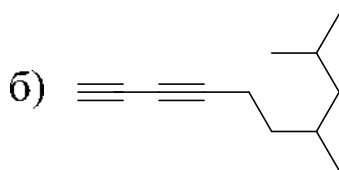
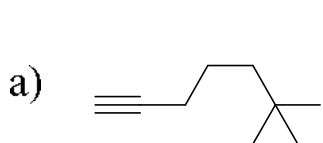
3. Осуществите превращения:

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) $\text{HC}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{H}_3\text{CCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$.

4. Объясните невозможность получения 2,2,5-триметил-3-гексина по приведенной ниже реакции:



5. Назовите по номенклатуре IUPAC следующие соединения:



(найден в межзвездном пространстве)

6. При действии амида натрия на ацетилен получают соединение, которое после обработки этилхлоридом образует соединение А,

содержащее тройную связь. Соединение **A** при обработке раствором хлора в воде дает соединение **B**. Что более реакционноспособно по отношению к нуклеофильной атаке – соединение **B** или вещество, полученное при гидратации соединения **A** в присутствии соли ртути?

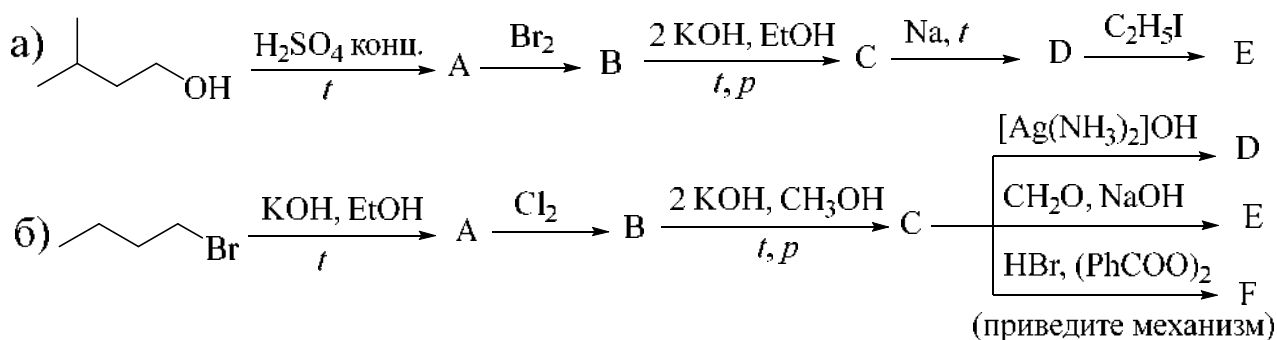
7. Расположите приведенные углеводороды в порядке уменьшения их реакционной способности в реакциях Ad_E :

а) 1-бутен; б) метилацетилен; в) 2-метилгексадиен-2,4; г) 2-бутен.

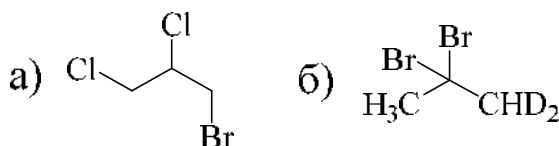
8. Из соответствующих алкинов получите следующие ацетилениды:

а) Na_2C_2 ; б) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CLi}$; в) $\text{PhC}\equiv\text{CMgI}$; г) $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CAg}$; д) Cu_2C_2 . Какие из них будут реагировать с водой?

9. Расшифруйте схемы превращений:



10. Из ацетилена получите представленные ниже соединения:

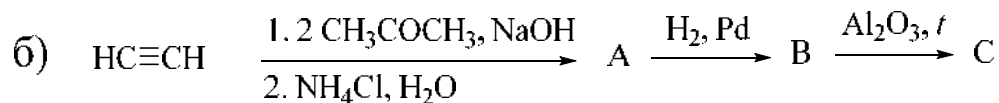
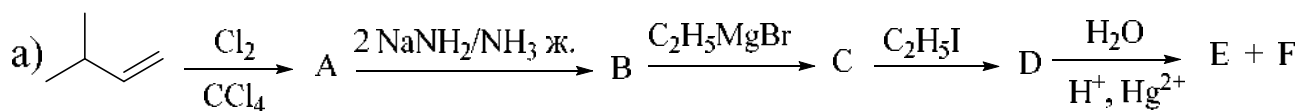


11. На продукт восстановления диэтилацетилена натрием в жидком аммиаке подействовали водным раствором KMnO_4 в условиях реакции Вагнера. Каков стереохимический результат каждой реакции?

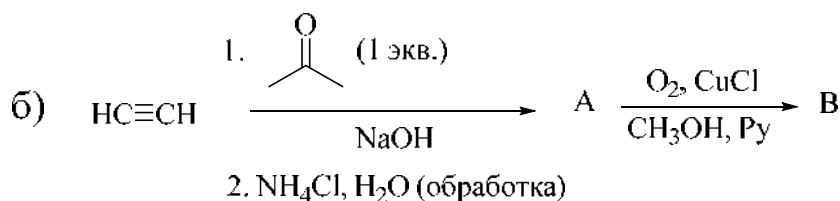
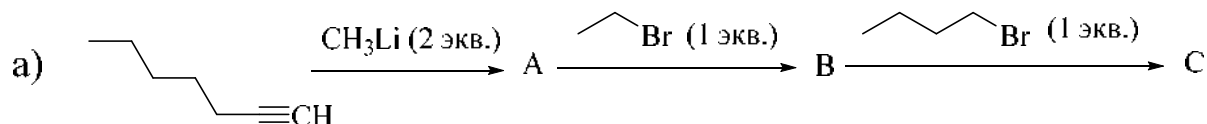
12. Напишите реакции 2-гексина с указанными реагентами:

а) H_2 , Pd/CaCO_3 , Pb^{2+} ; б) Br_2 (1 экв.); в) Na , NH_3 (ж.); г) B_2H_6 , затем CH_3COOH . Каков стереохимический результат каждой реакции?

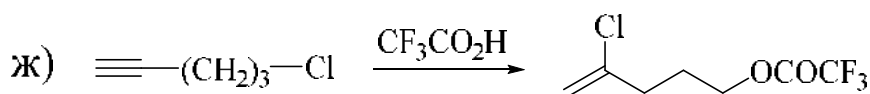
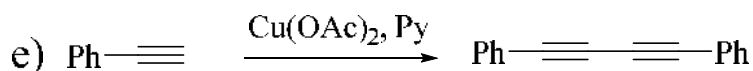
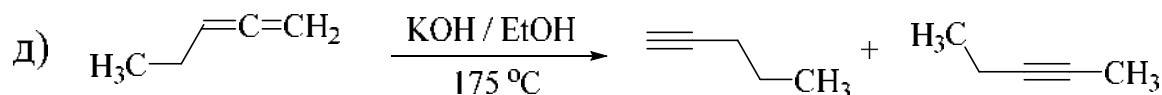
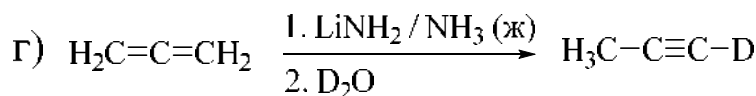
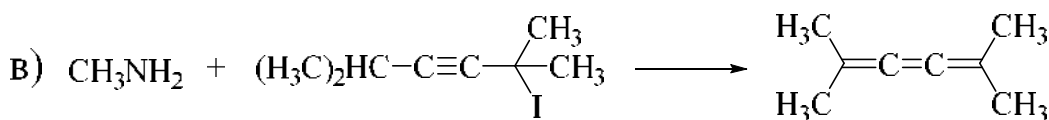
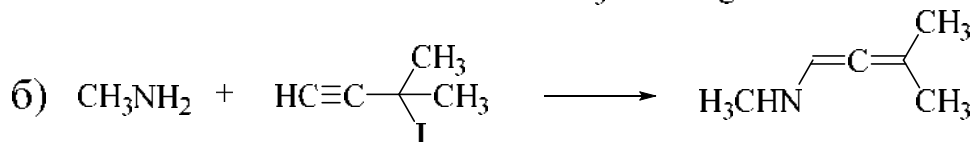
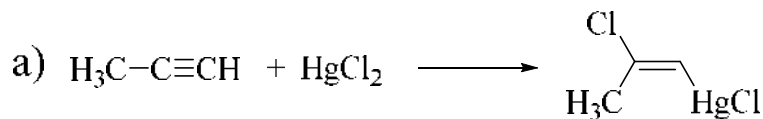
13. Расшифруйте схемы превращений:

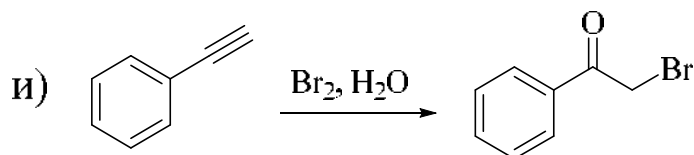
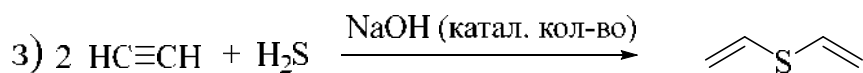


14. Напишите уравнения реакций:



15. Приведите механизмы следующих реакций:





16. Как можно химическим путем различить:

а) ацетилен и этилен; б) пропин и ацетилен; в) бутен-1, бутин-1 и бутан?

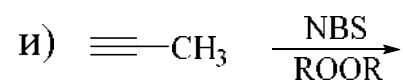
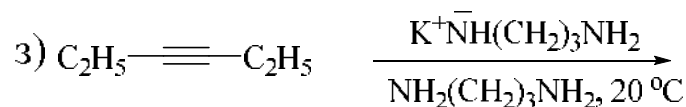
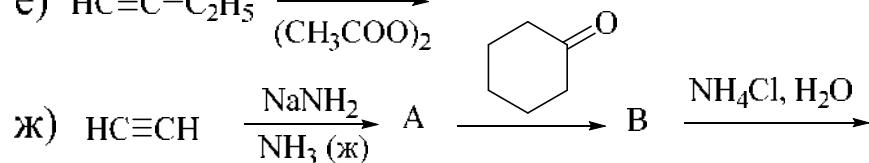
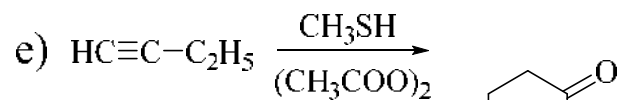
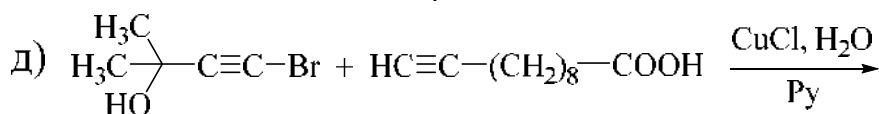
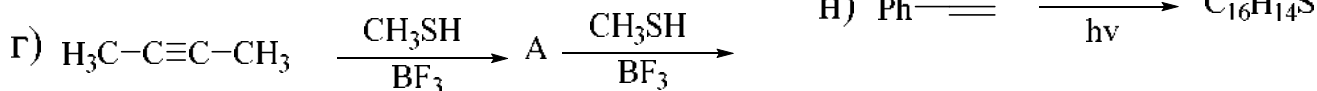
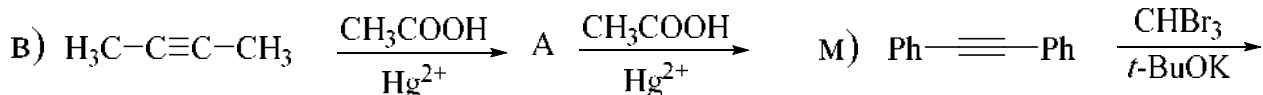
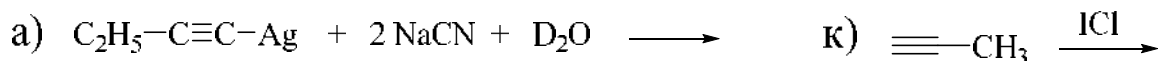
17. Предложите способ разделения смеси пентена-1, пентина-1 и пентана.

18. Для аллилацетилена напишите реакции с:

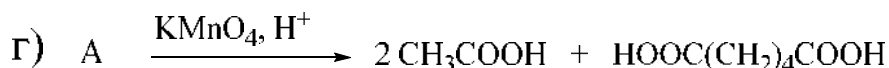
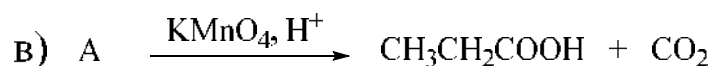
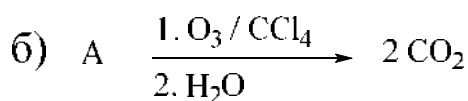
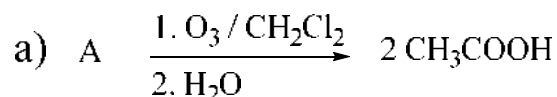
а) H_3O^+ ; б) H_3O^+ , Hg^{2+} ; в) HBr (1 экв.); г) PhCO_3H ; д) Br_2 (1 экв.).

19. Сравните кислотность пропана, пропена, циановодорода и пропина.

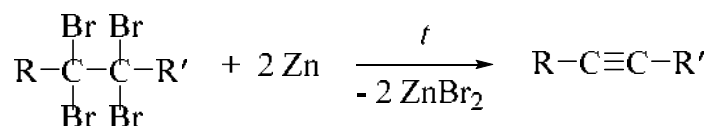
20. Напишите уравнения реакций:



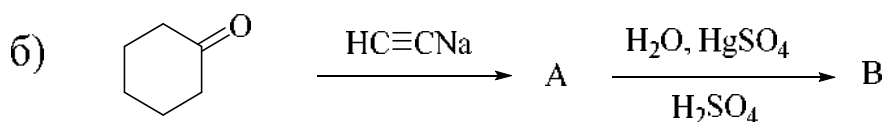
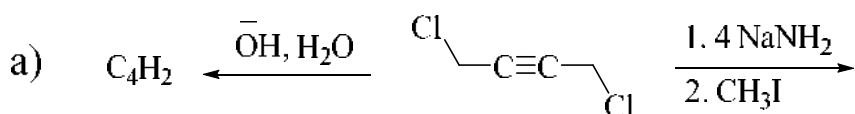
21. Установите структуры алкинов, которые при окислении дают следующие продукты:



22. Почему приведенная ниже реакция редко используется для получения алкинов:



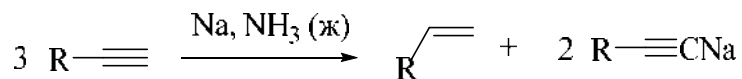
23. Расшифруйте схемы превращений:



24. Какие продукты образуются при взаимодействии трифторацетилена, хлорацетилена и метилацетилена с HBr в присутствии и в отсутствии перекиси?

25. Из ацетилена и любых необходимых реагентов получите:
а) C_2D_2 ; б) CH_3CDO ; в) CH_3COCH_3 ; г) $\text{CH}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$; д) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CD}$.

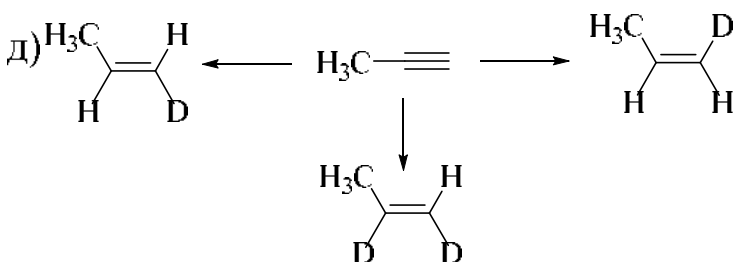
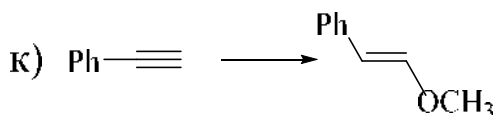
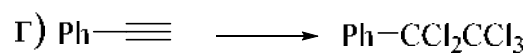
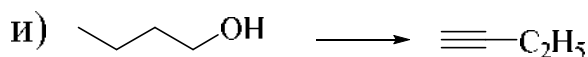
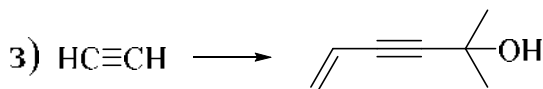
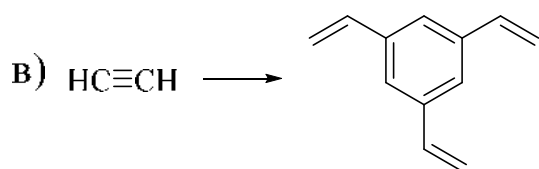
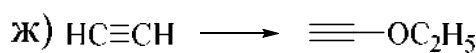
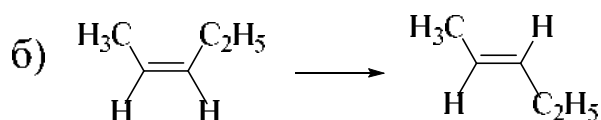
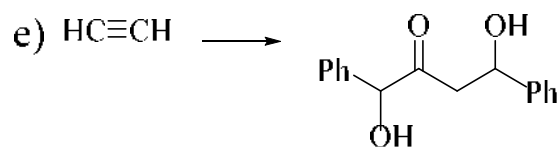
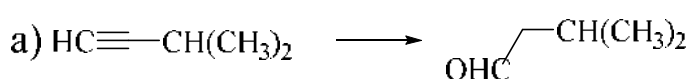
26. В отличие от интернальных алкинов восстановление терминальных алкинов натрием в жидком аммиаке приводит к тому, что из 3-х эквивалентов алкина образуется только 1 экв. алкена и два эквивалента ацетиленида:



Если же в реакционную смесь добавить $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, то 1-алкин полностью превращается в 1-алкен. Объясните данные факты, учитывая, что $\text{p}K_a(\text{NH}_3) = 33$, $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+) = 9.25$, а $\text{p}K_a$ терминальных алкинов около 25.

27. В качестве побочного продукта в реакции *трет*-бутилацетилена с соляной кислотой в небольшом количестве образуется 3-хлор-2,3-диметилбутен-1. Объясните механизм его образования.

28. Каким образом можно осуществить следующие превращения:



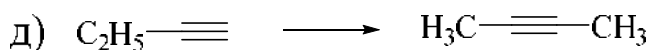
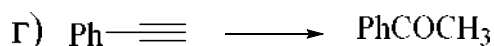
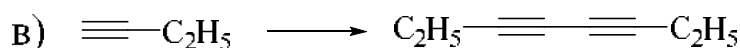
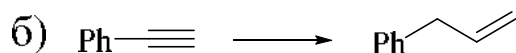
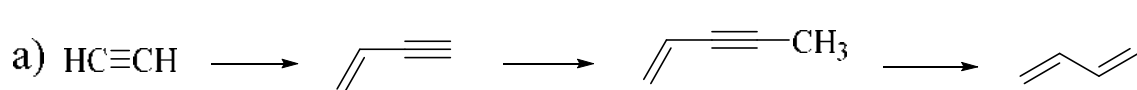
29. Используя бутин-1 в качестве единственного источника углерода, получите следующие соединения:

а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CD}_2\text{CD}_3$; б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CD}$; в) бутановую кислоту; г) октан; д) бутанон-2.

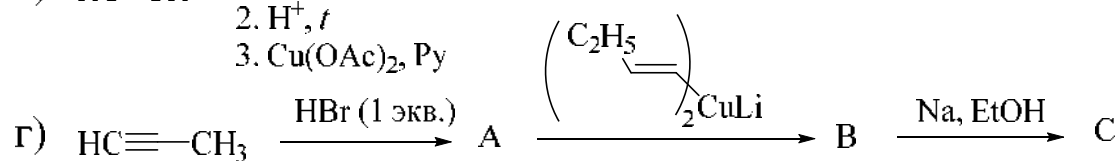
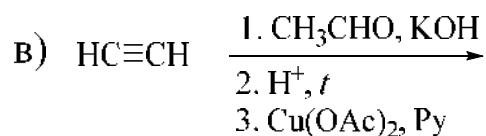
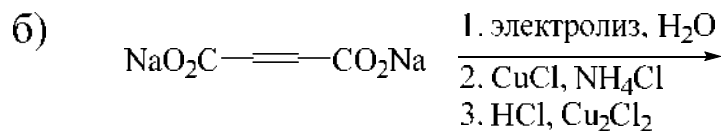
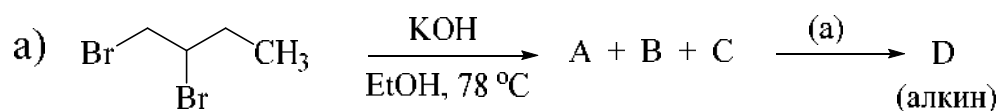
30. Из ацетилена и любых необходимых реагентов получите:

а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CD}_2\text{CD}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; б) 1-гексен; в) 3-гексанол; г) 1-гексин;
 д) *цис*-2-пентен; е) *транс*-2-пентен; ж) *мезо*-4,5-октандиол;
 з) (Z)-3-гексен-1-ол.

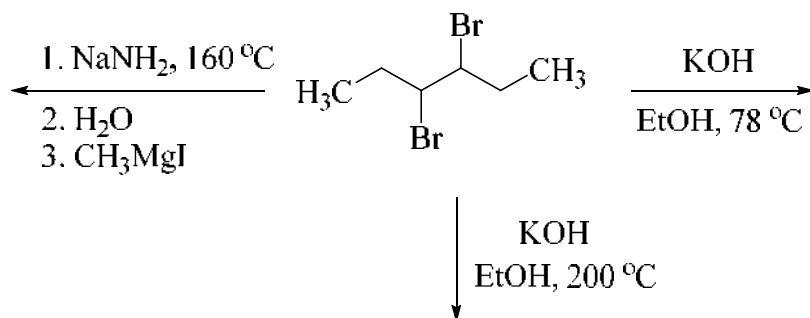
31. Укажите реагенты, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



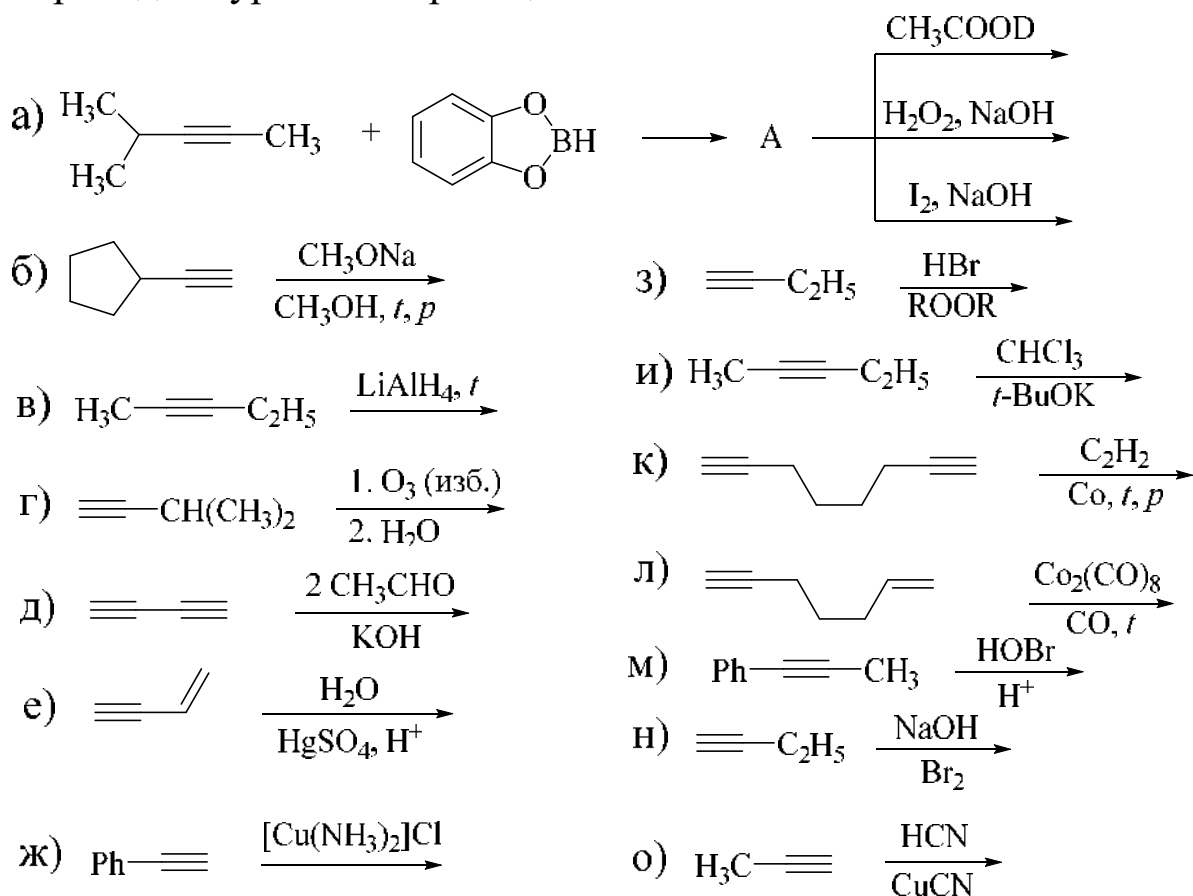
32. Расшифруйте схемы превращений:



33. Какие основные продукты образуются в результате следующих превращений:



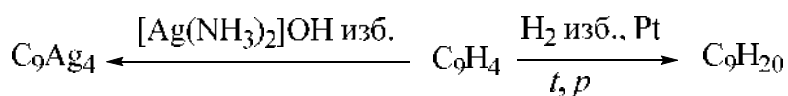
34. Приведите уравнения реакций:



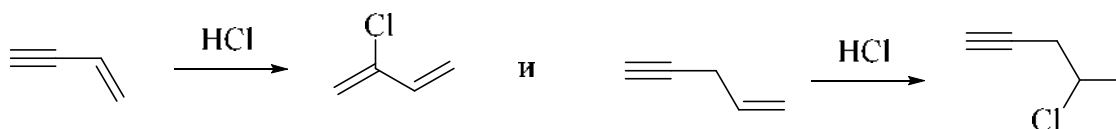
35. Из ацетилена получите:

а) (E)-2-гексен; б) мезо-2,3-бутандиол; в) (Z)-1-хлор-2-бутен.

36. На основании приведенных ниже превращений установите строение углеводорода C_9H_4 :



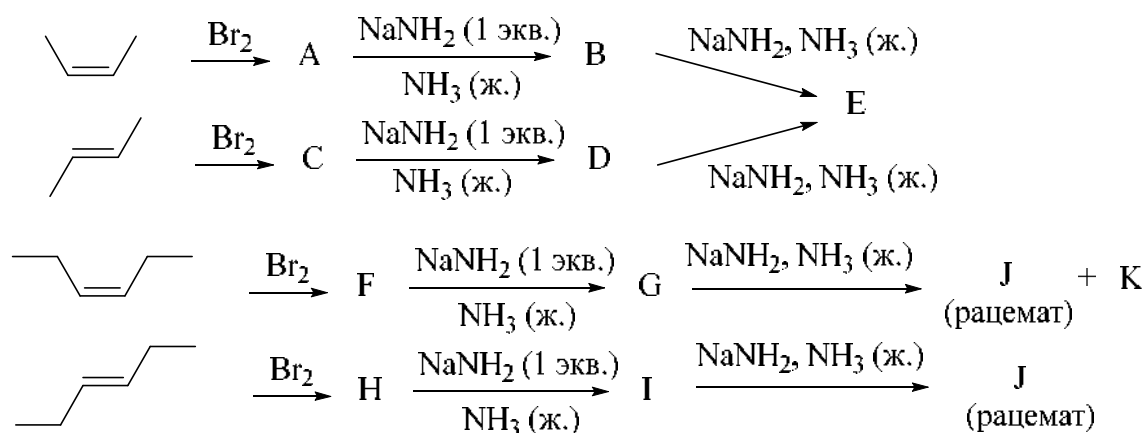
37. Как можно объяснить различное направление протекания следующих 2-х реакций:



38. Напишите основные продукты реакции 1-бутина с:

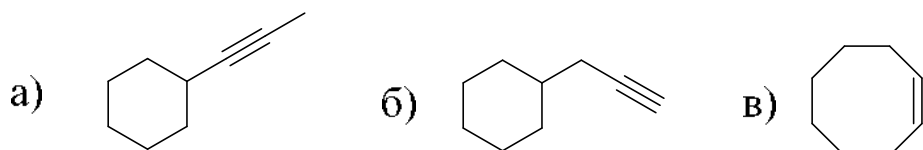
а) D_2 , Pd/CaCO_3 , $\text{Pb}(\text{OAc})_2$; б) 1 экв. ICl ; в) 2 экв. ICl ; г) Bu_2BH , затем H_2O_2 , NaOH ; д) Na , ND_3 (ж); е) 1 экв. Br_2 .

39. Расшифруйте схемы превращений диастереомерных 2-бутенов и 3-гексенов с указанием стереохимии продуктов:



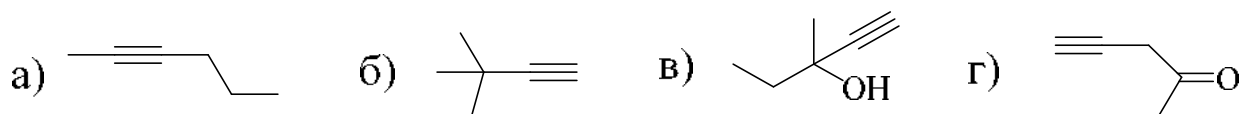
Учитывая, что дизамещенные алкины обычно стабильнее, чем монозамещенные аллены, а дизамещенные аллены стабильнее дизамещенных алкинов, объясните различное поведение 2-бутенов и 2-гексенов в указанных выше реакциях.

40. Расположите соединения в порядке увеличения термодинамической стабильности:

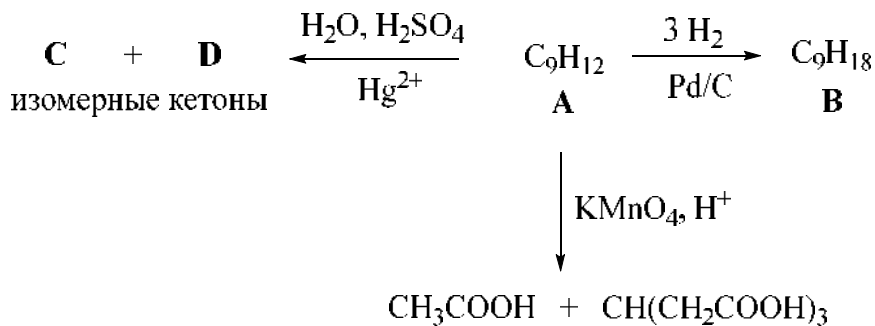


41. Объясните, почему терминальные алкины не восстанавливаются смесью натрия и амида натрия в жидком аммиаке.

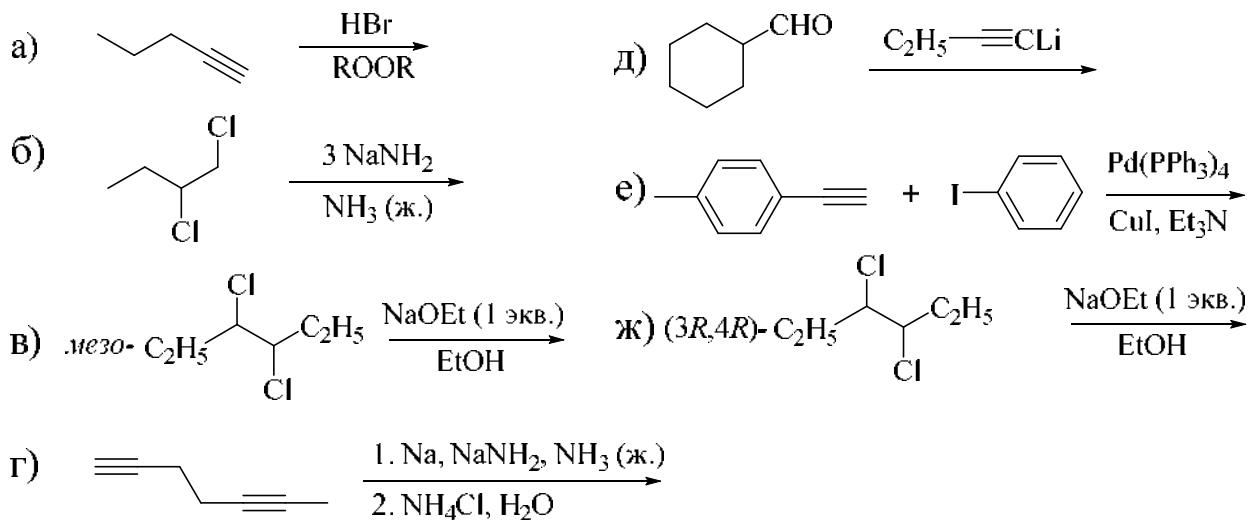
42. Из соединений, содержащих не более 2-х атомов углерода, получите:



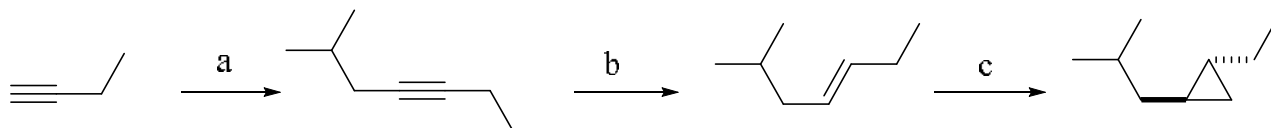
43. На основании приведенных превращений установите строение соединений А–D. Приведите уравнения реакций.



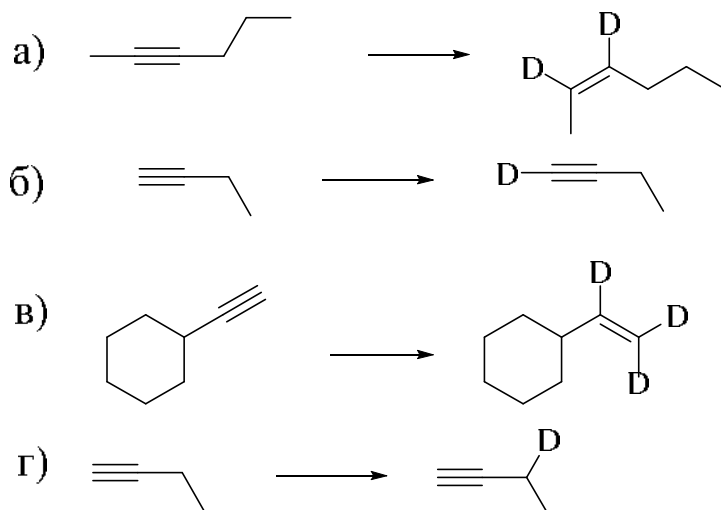
44. Приведите уравнения реакций:



45. Приведите формулы недостающих реагентов:



46. Предложите способы получения следующих дейтерированных соединений:



47. Из ацетилена было получено вещество состава C_4H_4 . При

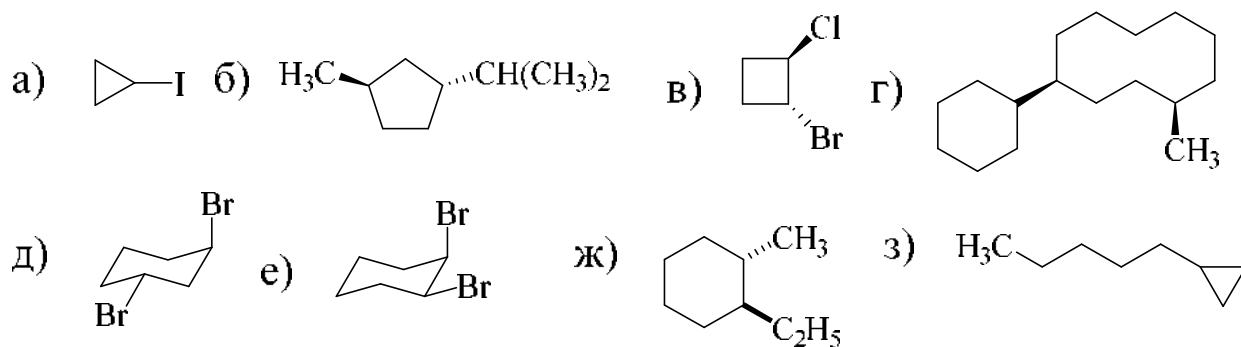
взаимодействии с аммиачным раствором оксида серебра оно давало C_4H_3Ag , при гидрировании – бутан, при гидрохлорировании 1 экв. HCl – C_4H_5Cl , полимеризующееся в $-(C_4H_5Cl)_n-$. Определите строение углеводорода. Приведите уравнения всех упомянутых реакций.

48. Углеводород состава C_6H_{10} дает при гидрировании 2-метилпентан, в условиях реакции Кучерова присоединяет одну молекулу воды с образованием смеси кетонов, не реагирует с аммиачным раствором хлорида одновалентной меди. Каково строение этого углеводорода? Напишите все указанные реакции.

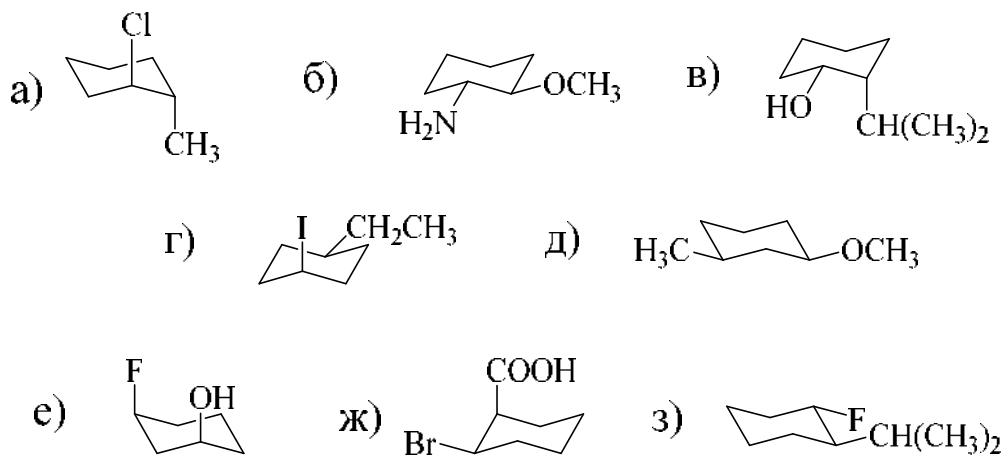
49. Оптически активный углеводород **A** состава C_7H_{12} , не содержащий циклов, при каталитическом гидрировании поглощает 2 экв. водорода с образованием соединения C_7H_{16} . Озонолиз углеводорода **A** с последующим окислительным расщеплением дает уксусную кислоту и оптически активную кислоту состава $C_5H_{10}O_2$. Установите строение исходного соединения, приведите уравнения реакций.

7. АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Назовите соединения по номенклатуре IUPAC:

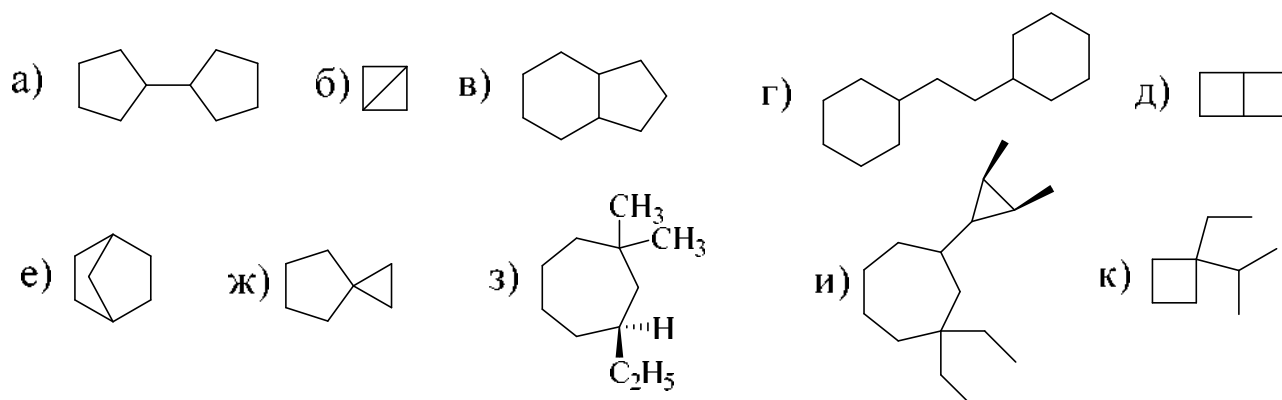


2. Определите конфигурацию и конформацию производных циклогексана:



Если представленная конформация не является самой стабильной, приведите наиболее устойчивую.

3. Назовите по номенклатуре IUPAC следующие углеводороды:



4. Приведите структурные формулы:

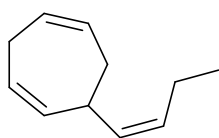
- а) *транс*-1,2-дихлорциклогексана; б) *цис*-1,2-дихлорциклогексана;
в) *цис*-1,3-дииодциклогексана.

5. Приведите структурные формулы следующих соединений:

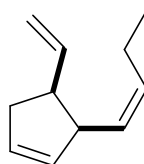
- а) спиро[4.5]декан; б) спиро[3.5]нон-6-ен; в) бицикло[5.2.0]нонан;
г) бицикло[5.4.1]додец-2-ен.

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

7. Эктокарпен и мультифиден – половые феромоны бурых водорослей. Назовите их по номенклатуре IUPAC.



эктокарпен



мультифиден

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

9. В какой конформации преимущественно находится *транс*-1,2-дибромциклогексан, если его дипольный момент составляет 2.1 D?

10. Как химическим путем очистить циклопропан от примеси пропилена? Как можно получить циклопропан из пропилена?

11. Каким образом можно различить:

- а) бутан и циклопропан; б) циклопентан и циклопропан; в) циклогексен и циклопентан; г) циклобутан и 2-пентен?

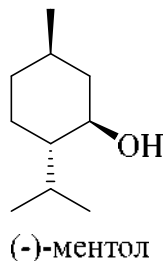
12. Сколько возможно геометрических изомеров для 1,3,5-триметилциклогексана?

13. Приведите наиболее стабильные конформации для:

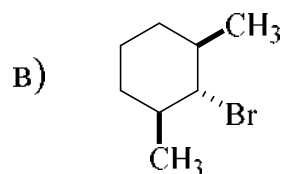
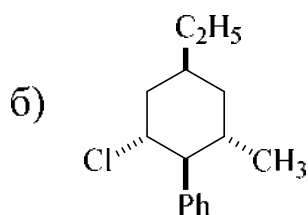
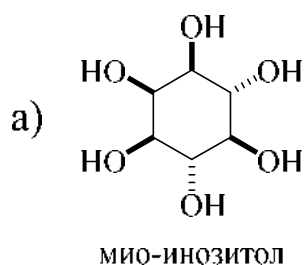
а) *транс*-1-метил-2-хлорциклогексана;

б) *цис*-1-изопропил-2-метилциклогексана.

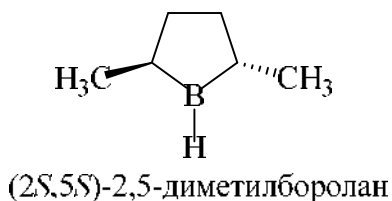
14. Нарисуйте все возможные геометрические изомеры (–)-ментола ((2*S*)-изопропил-(5*R*)-метил-(1*R*)-циклогексанола). Приведите для ментола наиболее стабильную кресловидную конформацию.



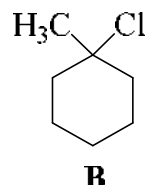
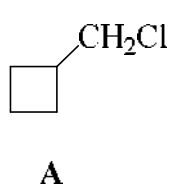
15. Приведите наиболее выгодные конформации для следующих соединений:



16. Какие стереоизомерные продукты могут образовываться при гидроборировании циклогексена энантимерно чистым (2*S*,5*S*)-2,5-диметилбороланом?



17. Метиленциклобутан реагирует с HCl, образуя соединение **A**, а метиленциклогексан дает соединение **B**. Каким образом можно объяснить различную регионаправленность указанных реакций.



18. Сколько конформаций возможно для 1,2,3,4,5,6-гексаметилциклогексана, в котором все заместители имеют *цис*-конфигурацию?

19. Из бутана-1 получите *цис*-1,2-диэтилциклопропан.

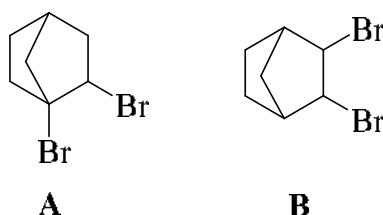
20. Какой из изомеров 1,2,3,4,5,6-циклогексангексаола может быть расщеплен на оптические антиподы?

21. Укажите термодинамически более стабильное соединение в каждой паре:

а) метилциклобутан и этилциклопропан; б) *цис*-1,3-диметилциклогексан и *транс*-1,3-диметилциклогексан; в) *цис*-1,4-дибромциклогексан и *транс*-1,4-дибромциклогексан; г) *транс*-1,2-диметилциклобутан и метилциклопентан.

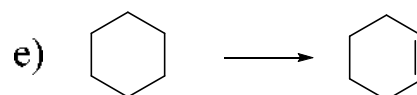
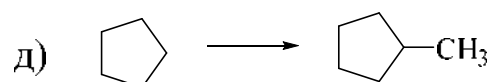
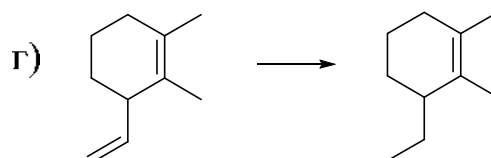
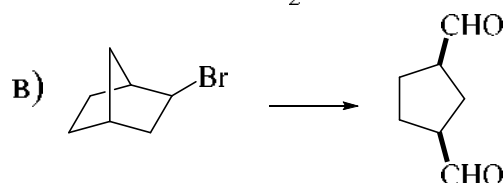
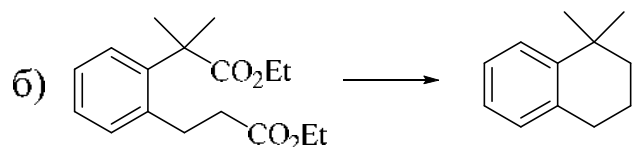
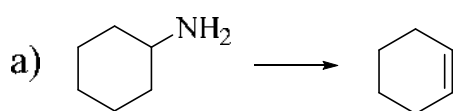
22. Для одного из изомерных 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексанов не наблюдается дегидрогалогенирование по *E2*-механизму. Приведите его структурную формулу.

23. Какое из представленных ниже соединений дает стабильный реактив Гриньяра:

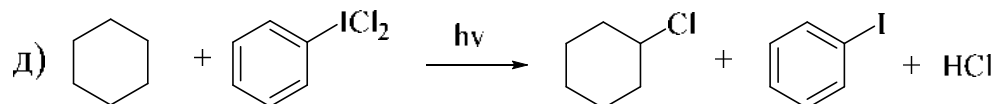
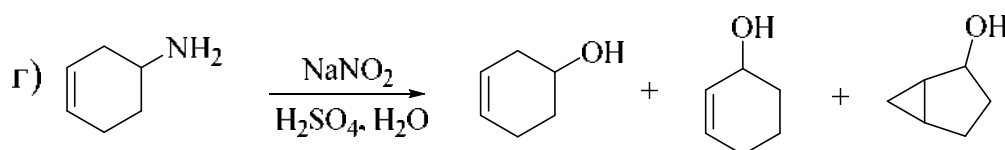
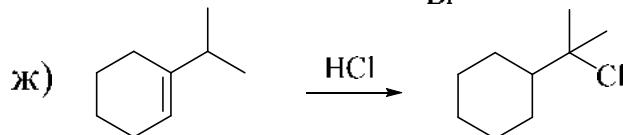
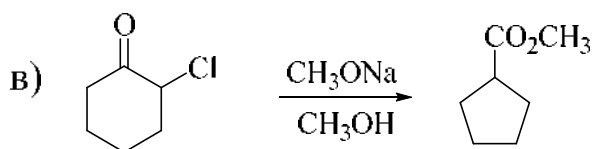
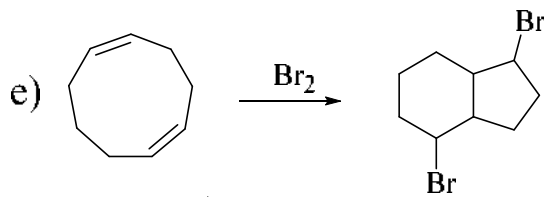
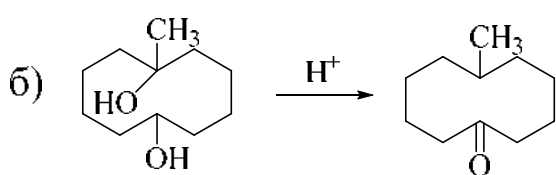
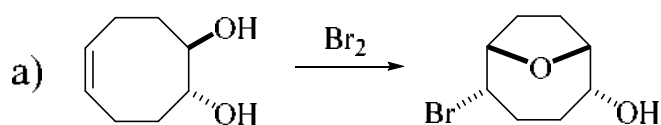


24. 2,2,6-Триметил-1-бромциклогексан легко подвергается дегидрогалогенированию в условиях *E2*-реакции. Какова его конфигурация и конформация?

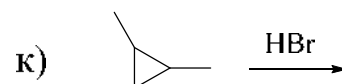
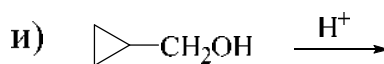
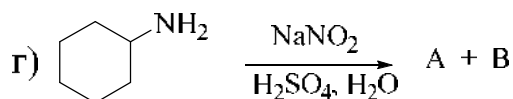
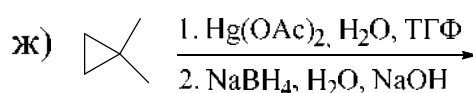
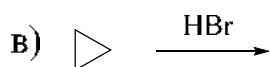
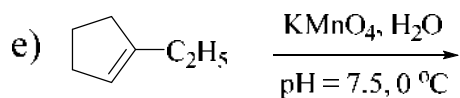
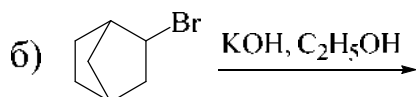
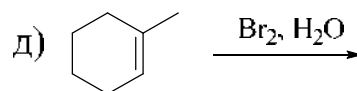
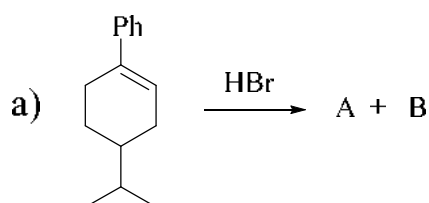
25. Осуществите превращения:



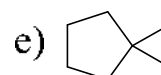
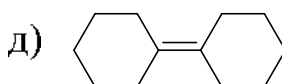
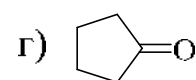
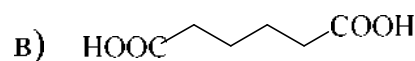
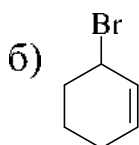
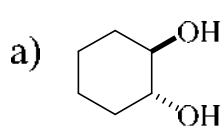
26. Приведите механизмы следующих реакций:



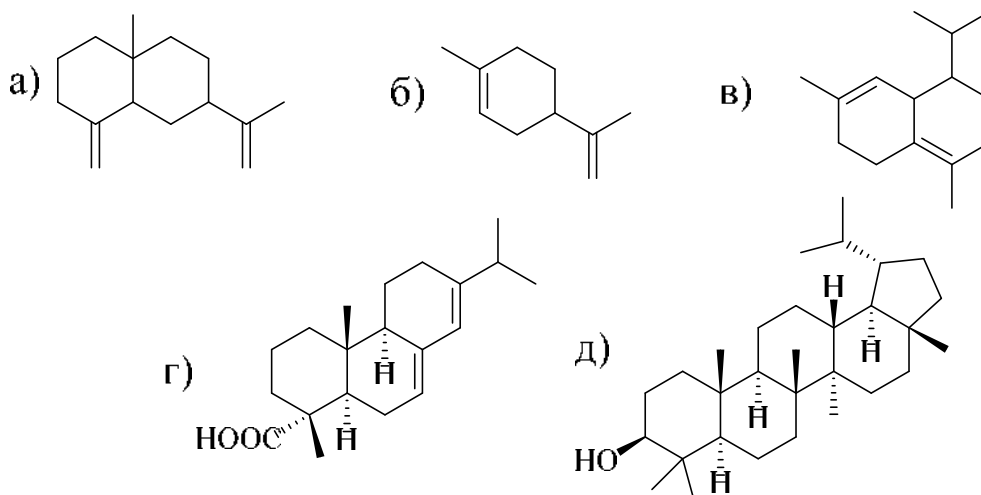
27. Приведите уравнения реакций:



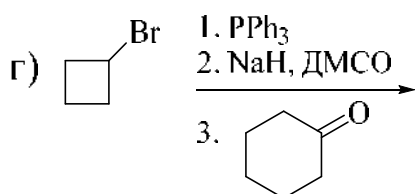
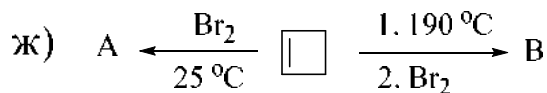
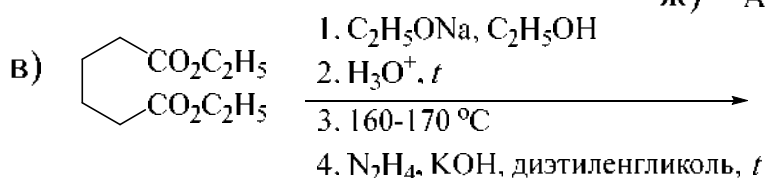
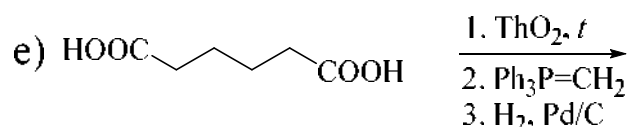
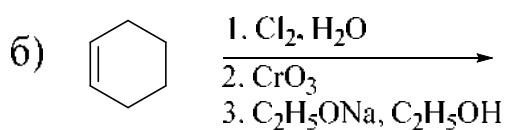
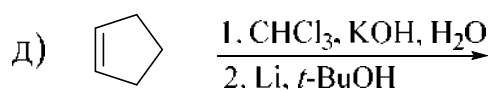
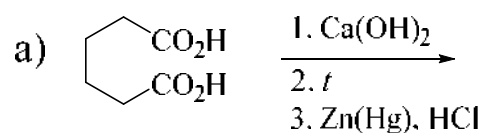
28. Получите из циклогексана представленные ниже соединения:



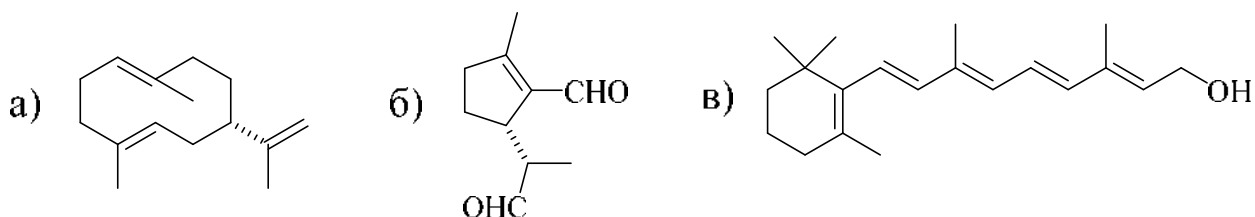
29. Идентифицируйте фрагменты изопрена в представленных ниже терпенах. К какому типу относится каждый из них?

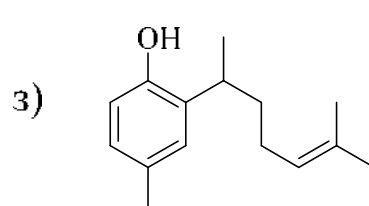
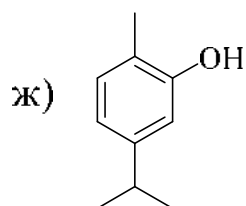
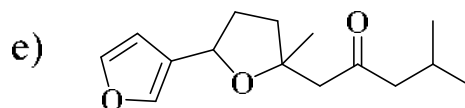
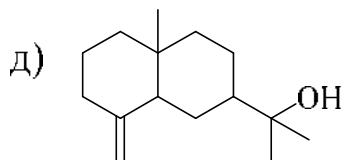
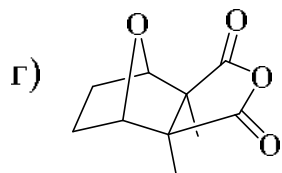


30. Расшифруйте схемы превращений:



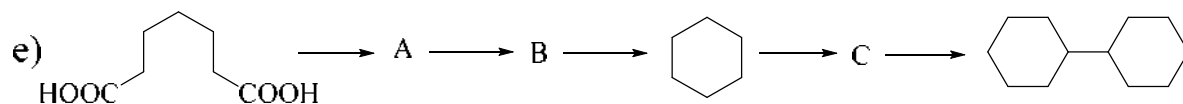
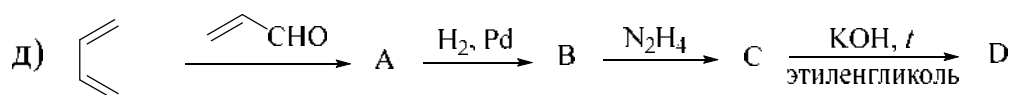
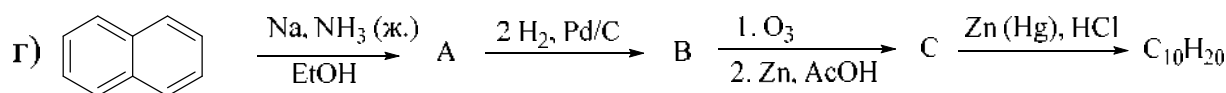
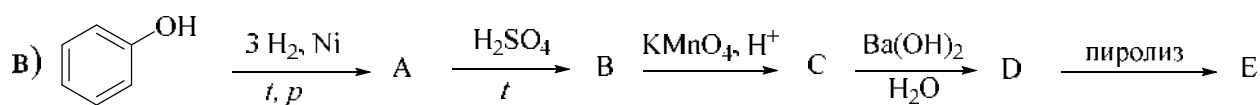
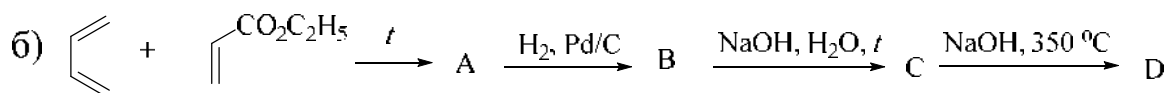
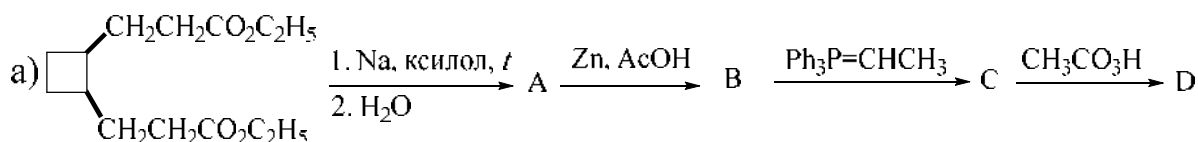
31. Классифицируйте представленные ниже соединения как моно-, сескви- или дитерпены. Идентифицируйте изопреновые звенья в каждом из них.



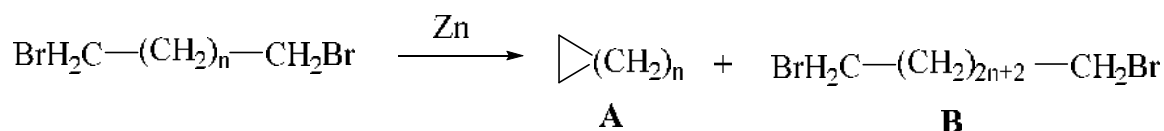


32. Из этилбензола получите циклопропилбензол.

33. Установите строение промежуточных и конечных продуктов:



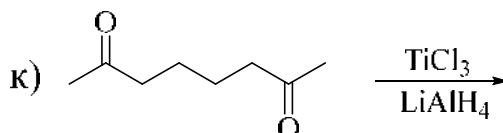
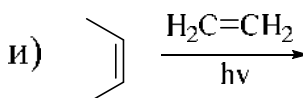
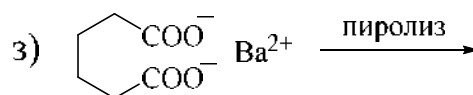
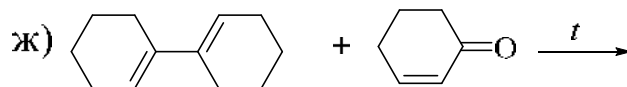
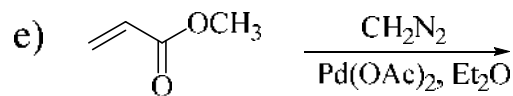
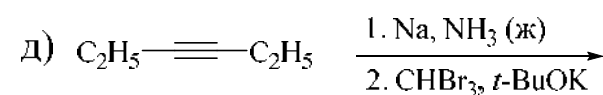
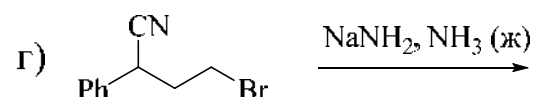
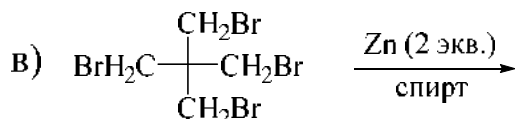
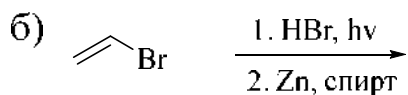
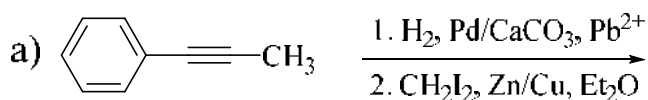
34. Как меняется соотношение продуктов А и В в реакции



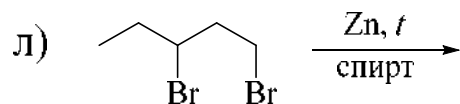
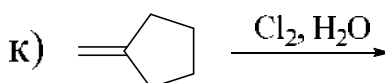
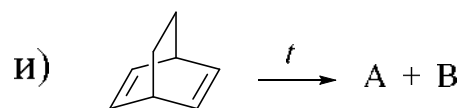
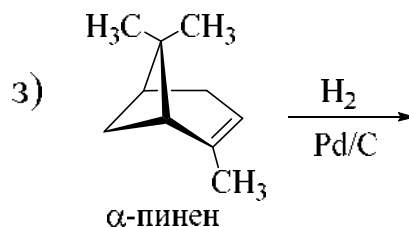
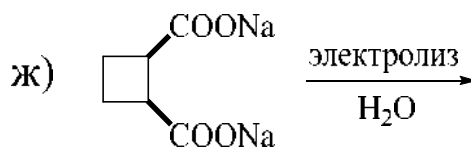
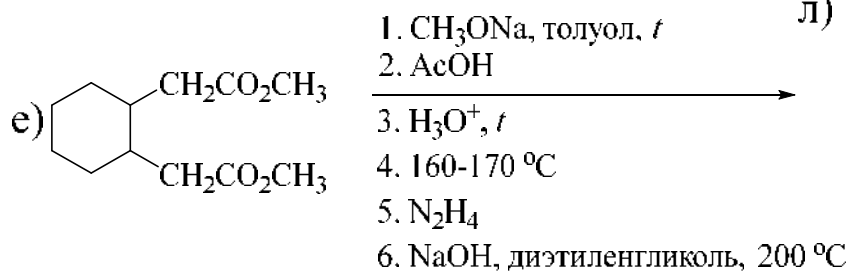
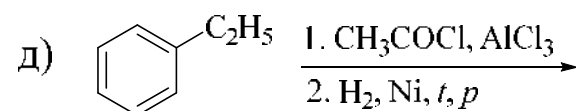
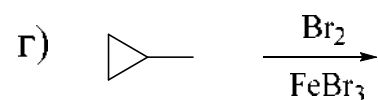
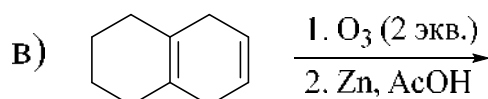
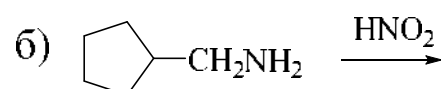
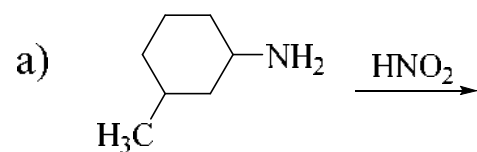
при:

а) разбавлении раствора; б) увеличении n ?

35. Приведите уравнения реакций, в ходе которых образуются циклические соединения:



36. Напишите уравнения реакций:



37. Из ацетона получите 1,1,2,2-тетраметилциклопропан.

38. На основе малонового эфира и любых необходимых реагентов получите:

а) цикlopентанкарбоновую кислоту; б) 1,1-циклопропандикарбоновую кислоту; в) циклобутан.

39. Из каких дигалогенпроизводных можно получить:

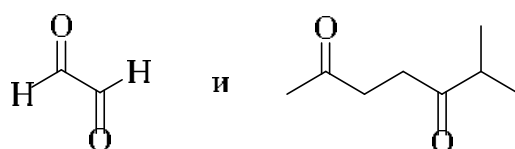
а) 1,2-диэтилциклобутан; б) этилциклопропан.

40. Осуществите следующие переходы:

а) цикlopентан $\rightarrow$ цикlopентадиен; б) циклогексан $\rightarrow$ цикlopентан; в) циклобутан $\rightarrow$ цикlopентан.

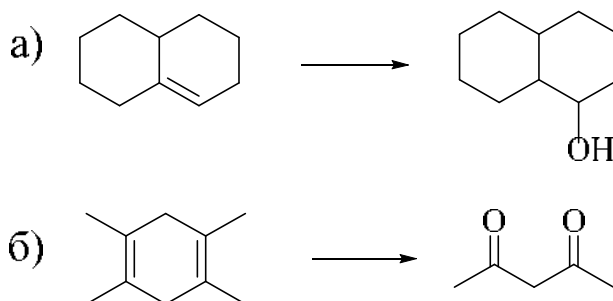
41. Получите метилциклогексан и 1,2-диэтилциклопентан пиролизом соответствующих бариевых солей дикарбоновых кислот с последующим восстановлением.

42. α -Терпинен $C_{10}H_{16}$ при гидрировании на палладиевом катализаторе присоединяет 2 экв. водорода, а при озоноллизе с последующим расщеплением цинком в уксусной кислоте дает



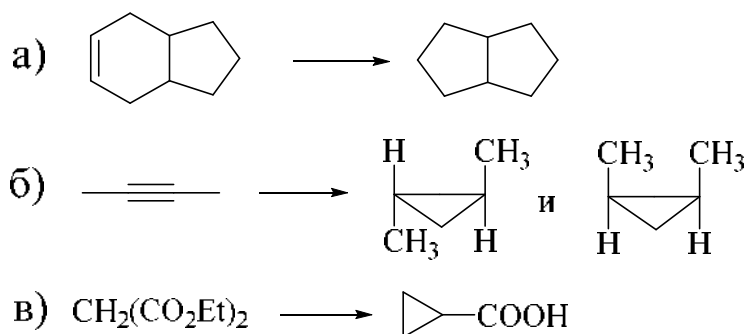
Установите его строение. Напишите уравнения реакций.

43. Каким образом можно осуществить следующие превращения:

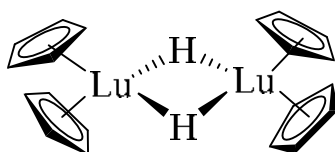


44. Из гептандиовой кислоты, циклопропилбромида и любых необходимых реагентов получите циклопропилиденциклогексан.

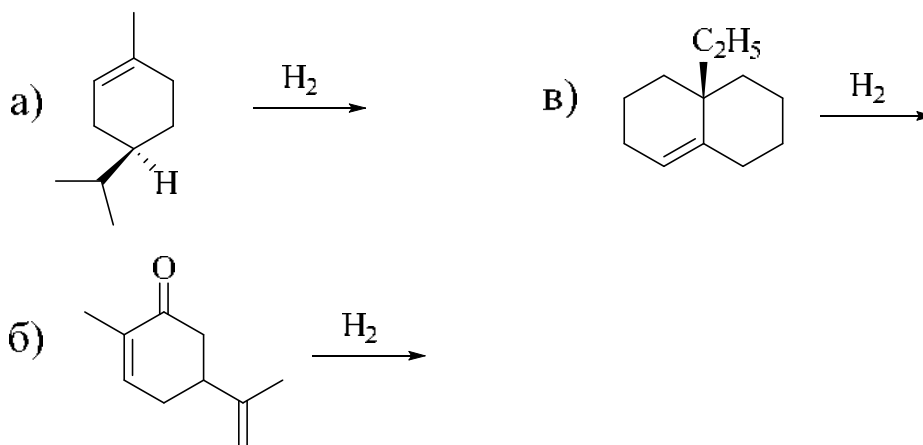
45. Каким образом можно осуществить следующие превращения:



46. Комплекс лютеция



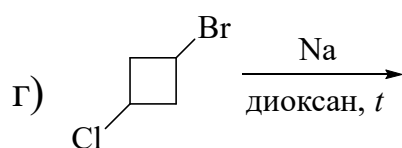
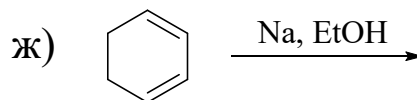
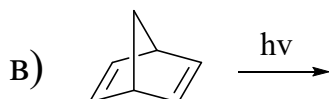
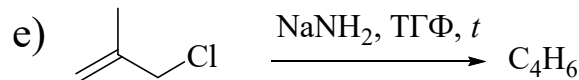
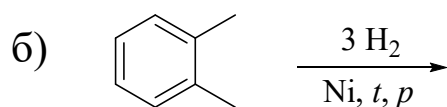
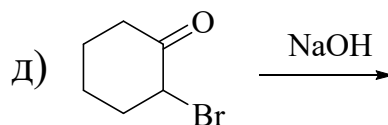
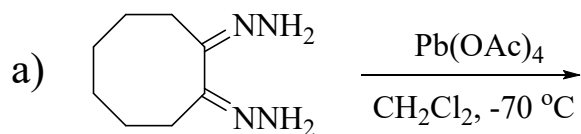
является одним из самых эффективных катализаторов гомогенного гидрирования. Например, 1 молекула катализатора способна превратить за 1 ч при комнатной температуре и давлении $1.2 \cdot 10^5$ молекул 1-гексена в гексан. Напишите продукты селективного гидрирования представленных ниже соединений в присутствии этого катализатора.



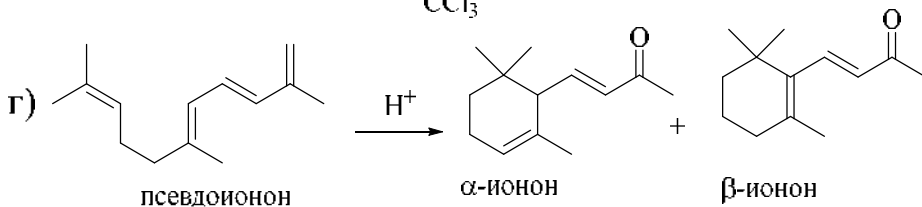
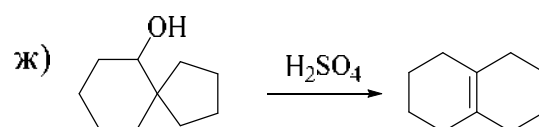
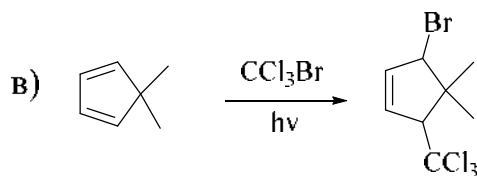
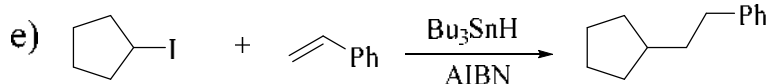
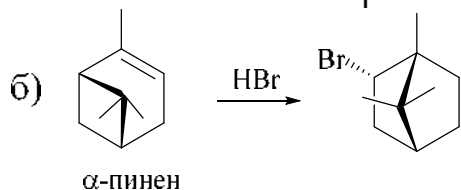
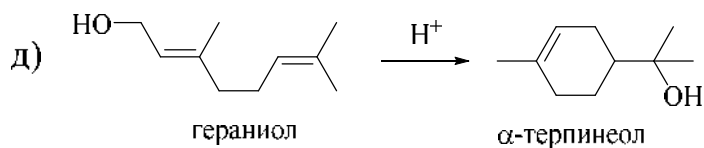
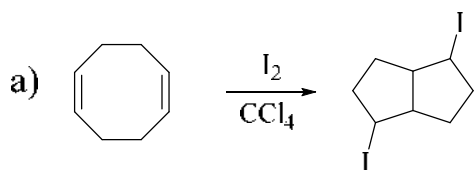
47. Объясните, почему при бромировании 1,3-циклогексадиена в условиях термодинамического контроля 3,6-дибромциклогексен и 3,4-дибромциклогексен образуются в сравнимых количествах.

48. Сколько продуктов образуется из 4,4-диметилциклогексена при бромировании N-бромсукцинимидом в присутствии перекиси?

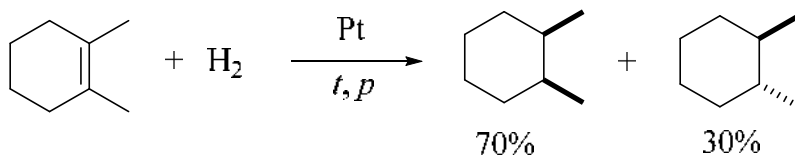
49. Какие алициклические соединения являются продуктами представленных ниже превращений:



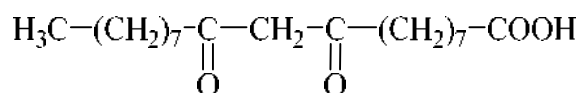
50. Приведите механизмы следующих реакций:



51. При гидрировании 1,2-диметилциклогексена образуется до 30 % *транс*-1,2-диметилциклогексана. Объясните факт образования *транс*-изомера.



52. Стрекуловая кислота обесцвечивает бромную воду, а при озоноллизе с последующим восстановительным расщеплением образует только 9,11-диоксононадекановую кислоту. Каково ее строение?

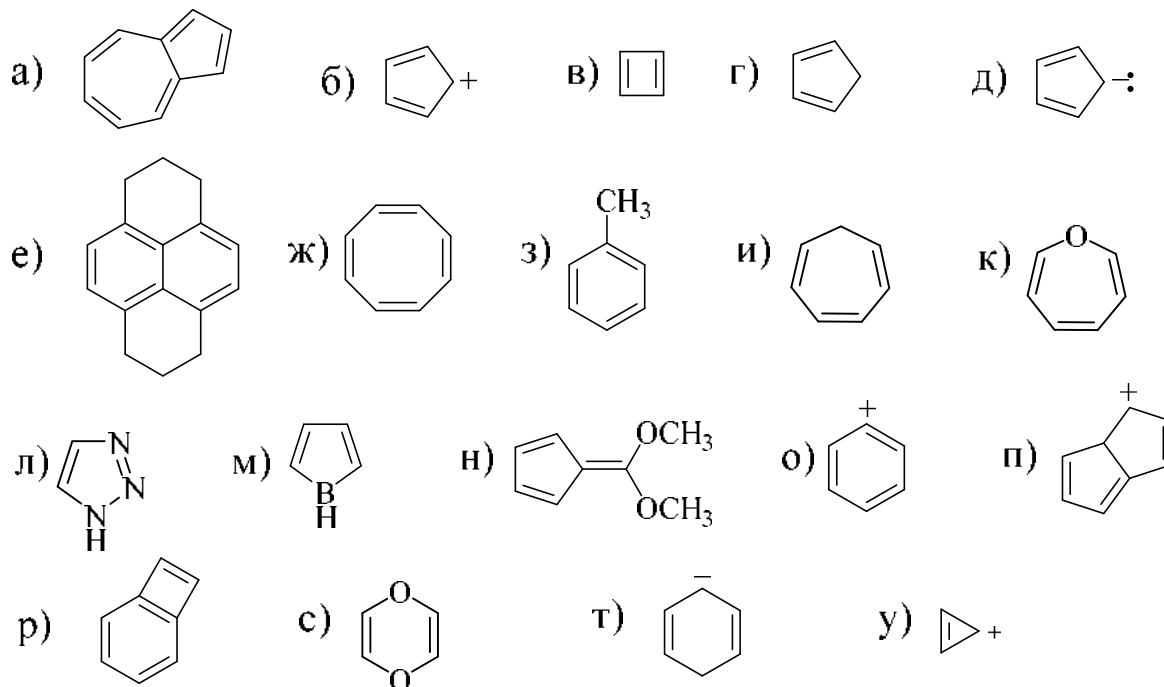


53. Соединение состава C₇H₁₄ присоединяет бром с образованием дибромида C₇H₁₄Br₂, но не реагирует с водным раствором KMnO₄ при комнатной температуре. Приведите структурную формулу исходного соединения, если известно также, что оно является *цис*-изомером, который нельзя разделить на энантиомеры.

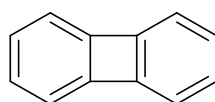
54. Определите структуру ненасыщенного углеводорода C₁₀H₁₆, который обесцвечивает бромную воду, гидрируется над платиновым катализатором, превращаясь в соединение C₁₀H₁₈, а в результате озонолиза с последующим восстановительным расщеплением превращается в 1,6-циклодекандион.

8. УГЛЕВОДОРОДЫ РЯДА БЕНЗОЛА

1. На основании правила Хюккеля определите, какие из приведенных структур являются ароматическими, антиароматическими, неароматическими?

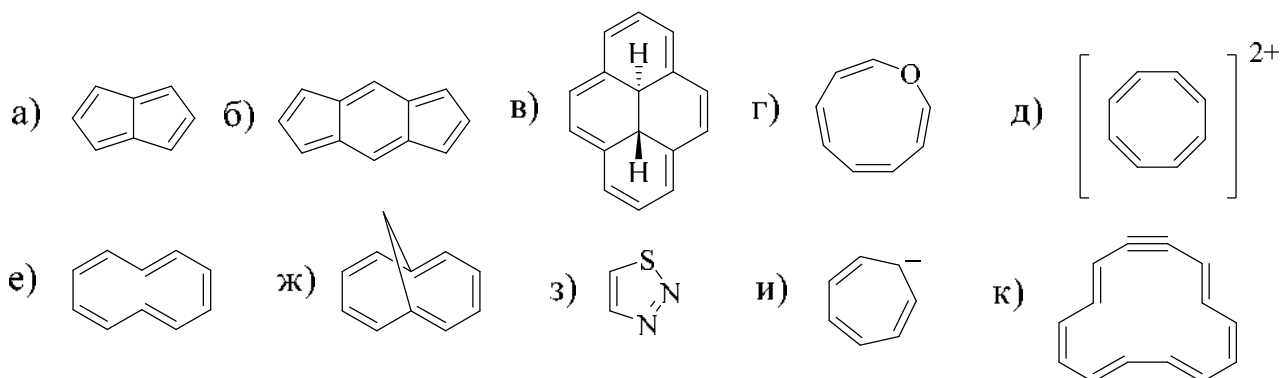


2. Одна из резонансных структур бифенилена, показанная ниже, не является наиболее стабильной для него. Напишите резонансную форму, которая вносит наибольший вклад в резонансный гибрид?

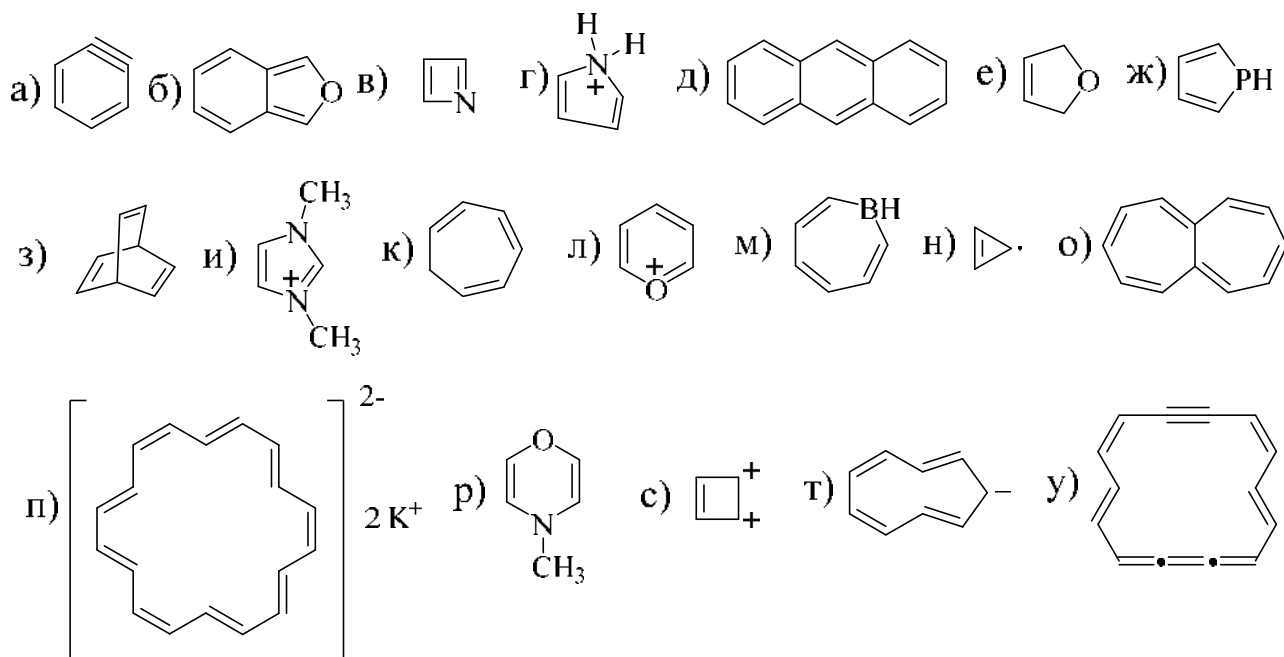


бифенилен

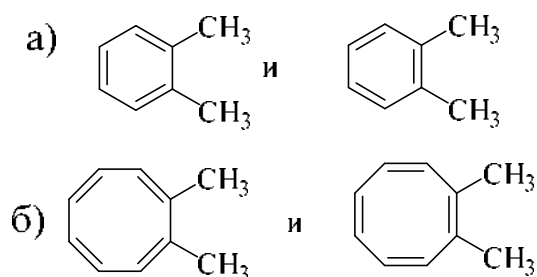
3. Выберите из представленных структур ароматические:



4. Какие из представленных структур являются ароматическими, неароматическими и антиароматическими?

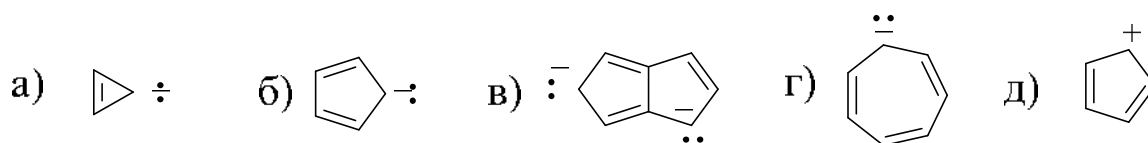


5. Как соотносятся между собой следующие структуры:



Сопряженными или локализованными являются двойные связи в них?

6. С помощью графического метода Фроста оцените устойчивость нижеприведенных соединений по относительной энергии молекулярных орбиталей в них.

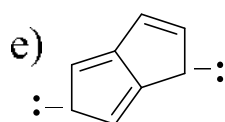
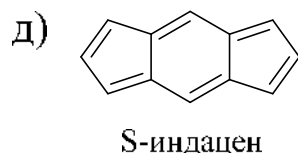
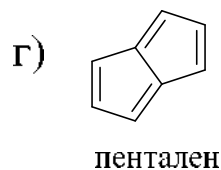


7. Какие из представленных структур являются ароматическими, а какие антиароматическими?

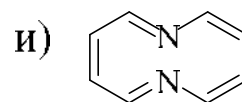
а) [16]-аннулен

б) [30]-аннулен

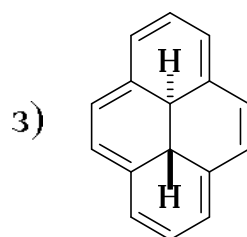
в) азулен



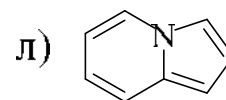
ж) циклононатетраенил-анион



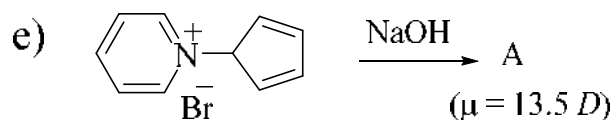
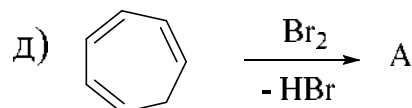
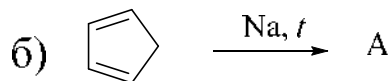
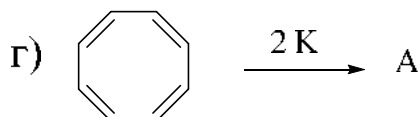
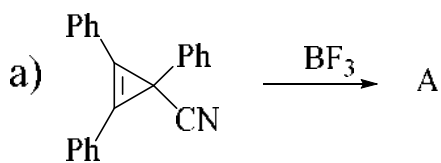
к) фуллерен (C₆₀)



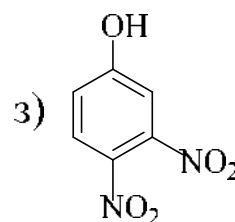
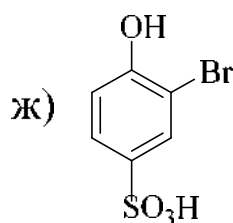
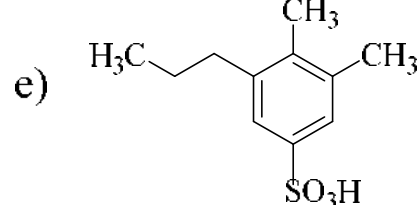
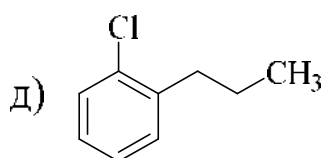
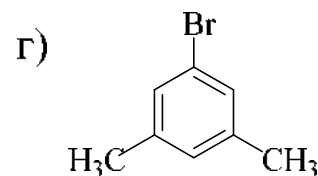
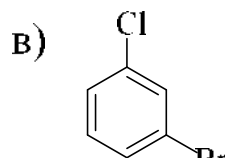
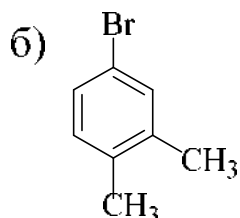
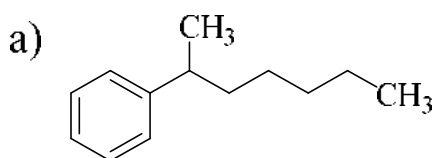
транс-15,16-дигидропирен



8. Продукты приведённых ниже реакций обладают свойствами солей. Каково строение этих соединений?



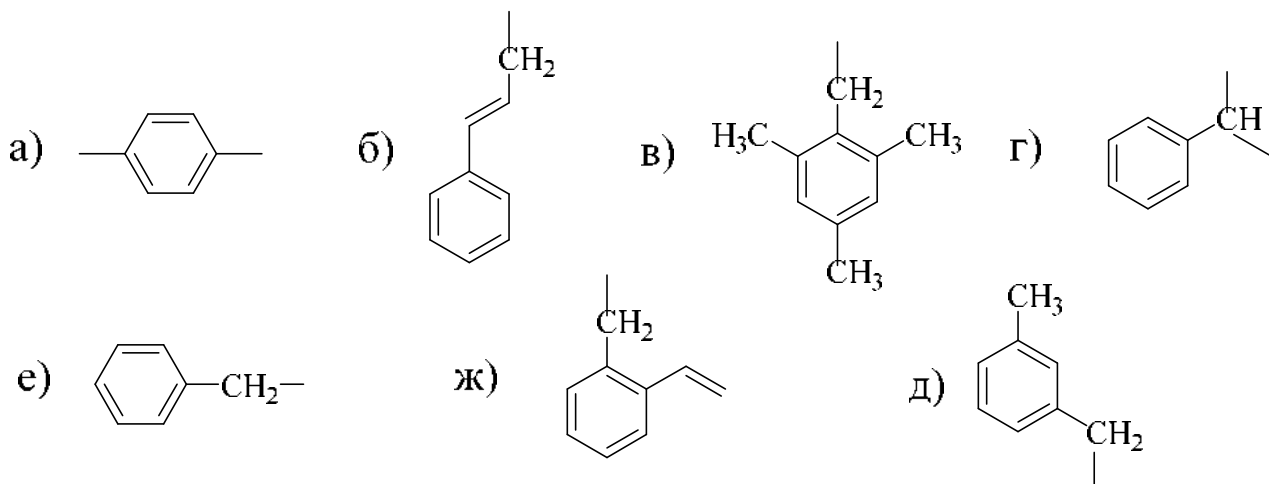
9. Назовите по номенклатуре ИУРАС следующие соединения:



10. Приведите структурные формулы радикалов:

а) бензил; б) *о*-толил; в) *м*-фенилен; г) α -фенилэтил; д) β -фенилэтил.

11. Назовите следующие радикалы:



12. Сравните механизмы взаимодействия бензола и этилена с бромом. В чем сходство реакций? На какой стадии наблюдается различие и почему?

13. Отнесите приведенные ниже заместители к ориентантам I или II рода:

а) $-F$; б) $-COOC_2H_5$; в) $-NO_2$; г) $-NO$; д) $-OPh$; е) $-OCOCH_3$; ж) $-CF_3$; з) $-NHPh$; и) $-CN$; к) $-N^+(CH_3)_3$; л) $-CHO$; м) $-SO_3H$; н) $-CH(CH_3)_2$; о) $-Ph$; п) $-O^-$; р) $-OH$; с) $-NHAc$; т) $-N_2^+$; у) $-B(OCH_3)_2$; ф) $-CONH_2$.

Какими эффектами и каким характером (донорным или акцепторным) они обладают, если они связаны с бензольным кольцом?

14. Приведите примеры акцепторных групп, являющихся ориентантами I рода.

15. Почему нитрогруппа является ориентантом I рода, тогда как нитрогруппа – *мета*-ориентант?

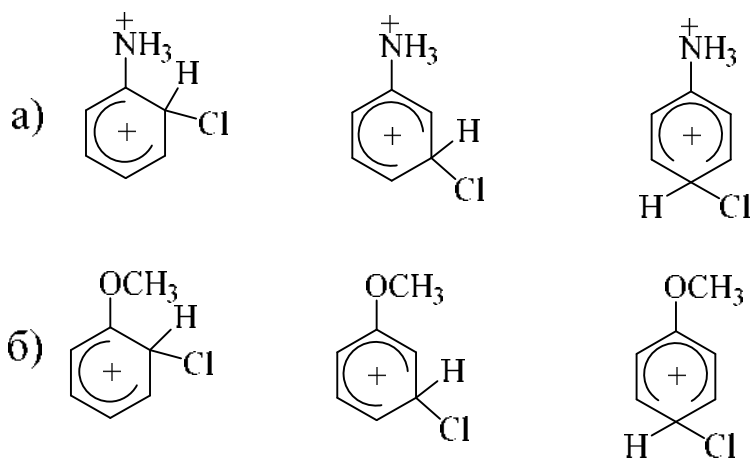
16. Теплоты сгорания бензола, циклогексана и циклогексена в газообразном состоянии равны 788, 944.5 и 904.5 ккал/моль соответственно. Рассчитайте энергию сопряжения бензола.

17. Объясните, почему электропроводность раствора мезитилена в жидком HF в 13000 раз больше, чем *n*-ксилола?

18. При взаимодействии мезитилена с HF в присутствии BF₃ образуется ярко-желтая соль, разлагающаяся выше -15 °С. Приведите формулу соли.

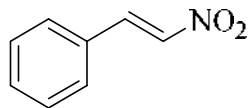
19. Приведите энергетическую диаграмму для нитрования хлорида фенилтриметиламмония в *мета*- и *пара*-положения.

20. Опишите строение σ -комплексов набором резонансных структур. В каждом ряду укажите наиболее устойчивый σ -комплекс. Сделайте вывод об ориентирующем характере заместителя и его влиянии на реакционную способность бензольного кольца к электрофильному замещению.



21. Приведите структуры четырех разных σ -комплексов, образующихся при протонировании *м*-ксилола. Какие из них наиболее устойчивы?

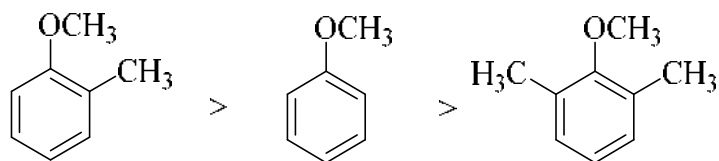
22. На основании резонансных структур предположите, в какое положение будет преимущественно нитроваться β -нитростирол.



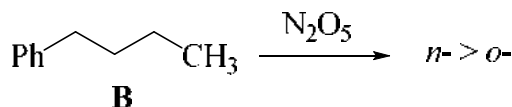
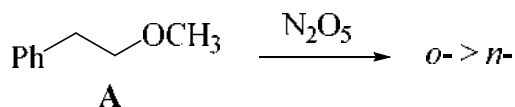
23. Расположите ароматические соединения в ряд по уменьшению реакционной способности в реакциях электрофильного замещения:

а) *m*-ксилол, хлорбензол, *m*-дихлорбензол, толуол; б) *m*-бензолдикарбоновая кислота, *m*-нитробензойная кислота, бензойная кислота, *n*-гидроксibenзойная кислота.

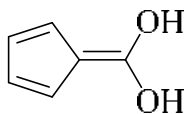
24. Как можно объяснить уменьшение скорости бромирования в ряду:



25. Как можно объяснить, что при нитровании соединения **A** образуется почти исключительно продукт *орто*-замещения, а при нитровании соединения **B** – больше продукта *пара*-замещения?



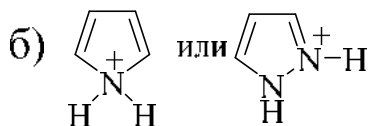
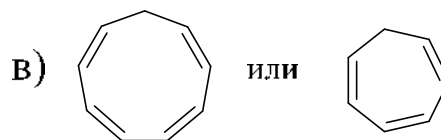
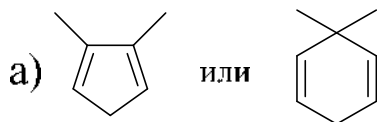
26. Соединение, формула которого представлена ниже, является сильной кислотой с $pK_a = 1.3$. Принимая во внимание, что большинство енолов имеют pK_a около 10, объясните повышенную кислотность данного соединения.



27. Какое соединение термодинамически более стабильно:



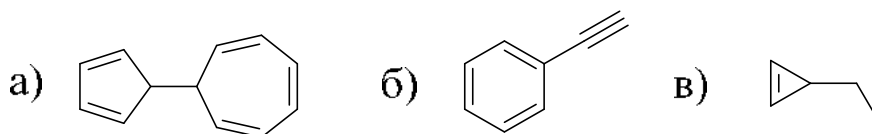
28. Какое соединение обладает большей кислотностью:



29. Объясните следующие факты:

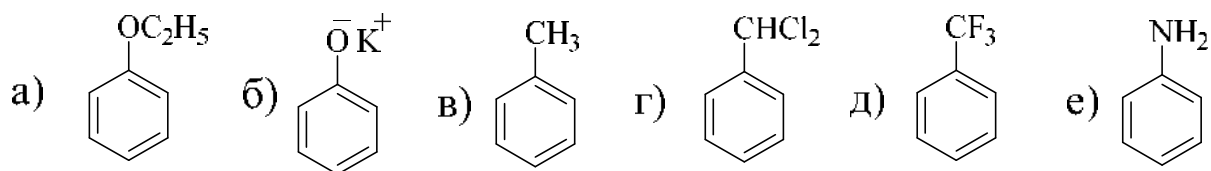
а) растворимость 7-бром-1,3,5-циклогептатриена в воде значительно выше, чем бромбензола; б) тетрахлоралюминат трихлорциклопропенилия $[\text{C}_3\text{Cl}_3]^+[\text{AlCl}_4]^-$ существует в виде стабильной соли при комнатной температуре; в) нитробензол часто используется в качестве растворителя в реакциях алкилирования и ацилирования по Фриделю – Крафтсу; г) при хлорировании хлорбензола *о*- и *п*-изомеры образуются в соотношении 7:9, а при бромировании – 1:9; д) хотя ферроцен и тропилийбромид $\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}$ являются ароматическими соединениями, только ферроцен ацилируется по Фриделю – Крафтсу, причем легче бензола; е) в реакции бензола с Cl_2 в присутствии AlBr_3 не образуется бромбензол; ж) при галогенировании *трет*-бутилбензола ICl образуется *п*-иод-*трет*-бутилбензол, а не *п*-хлор-*трет*-бутилбензол; з) при бромировании нитрозобензола образуется *п*-бромнитрозобензол.

30. Отметьте наиболее кислые атомы водорода в следующих соединениях:



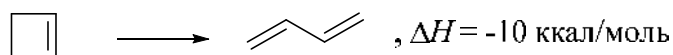
31. Какой из трех изомерных триметилбензолов легче всего вступает в реакции электрофильного замещения?

32. Расположите соединения в порядке увеличения легкости вступления в реакции электрофильного замещения:

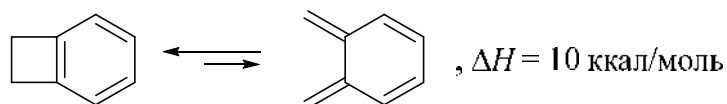


33. Теплота гидрирования циклооктена $\Delta H^\circ = -23$ ккал/моль, а 1,3,5,7-циклооктатетраена $\Delta H^\circ = -101$ ккал/моль. Согласуются ли эти данные с отсутствием ароматичности у 1,3,5,7-циклооктатетраена? Рассчитайте эмпирическую энергию резонанса для циклооктатетраена.

34. Термическое раскрытие циклобутена в 1,3-бутадиен является экзотермическим процессом:

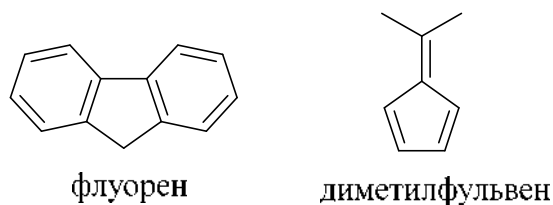


а раскрытие бензоциклобутена – эндотермический процесс.



Объясните данный факт.

35. Как можно объяснить повышенную СН-кислотность флуорена и диметилфульвена?



36. С помощью реакции Вюрца – Фиттига получите:

а) 1,3-дипропилбензол; б) *n*-этилкумол; в) циклогексилбензол.

37. Получите бензол из:

а) карбида кальция; б) бромбензола; в) бензоата натрия; г) бензальдегида; д) циклогексана.

38. Какие углеводороды образуются при каталитической ароматизации:

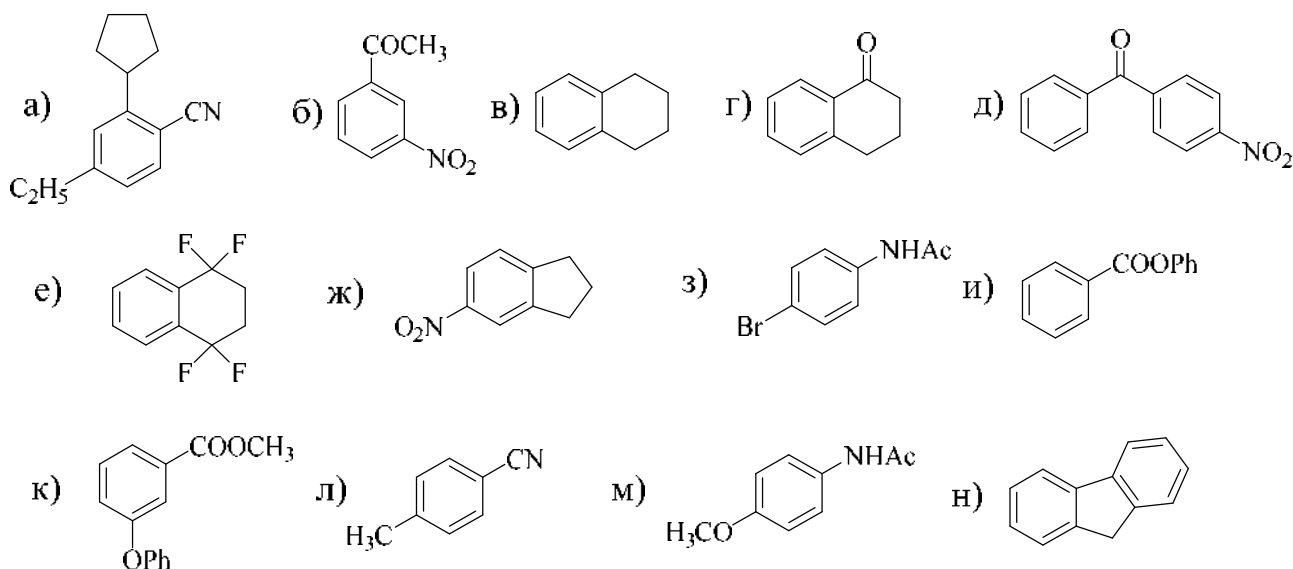
а) 3-метилгексана; б) гептана; в) *n*-октана?

39. Сравните отношение бензола и циклогексена по отношению к сле-

дующим реагентам:

а) O_3 , затем $Zn + AcOH$; б) $K_2Cr_2O_7, H^+$; в) $NBS, h\nu$; г) $Cl_2, FeCl_3$; д) $H_2, Pd/C, 25\text{ }^\circ C$; е) H_2O, H^+ .

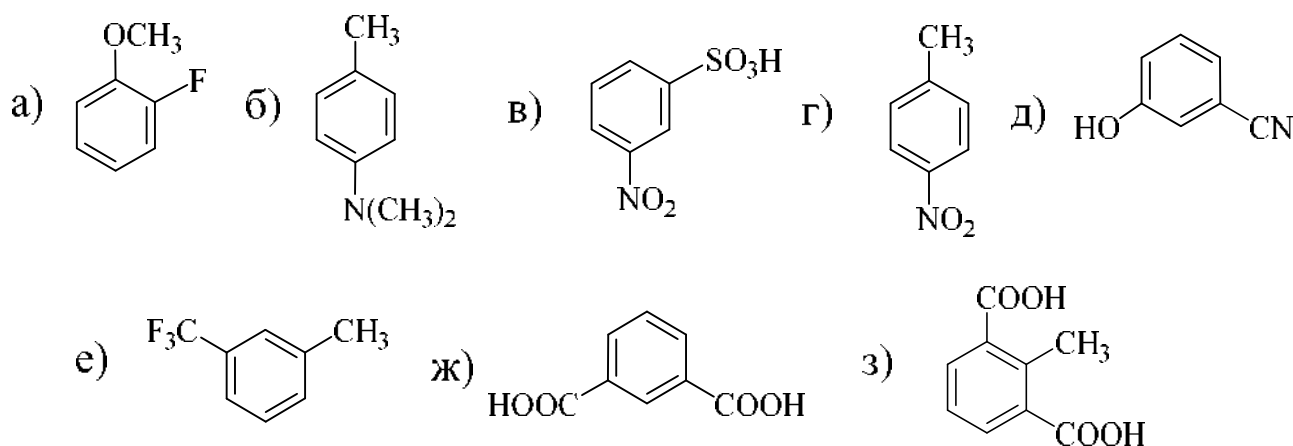
40. Какие продукты преимущественно образуются при мононитровании следующих соединений:



41. Какая реакция протекает с большей скоростью:



42. Отметьте преимущественное направление электрофильной атаки для следующих соединений:

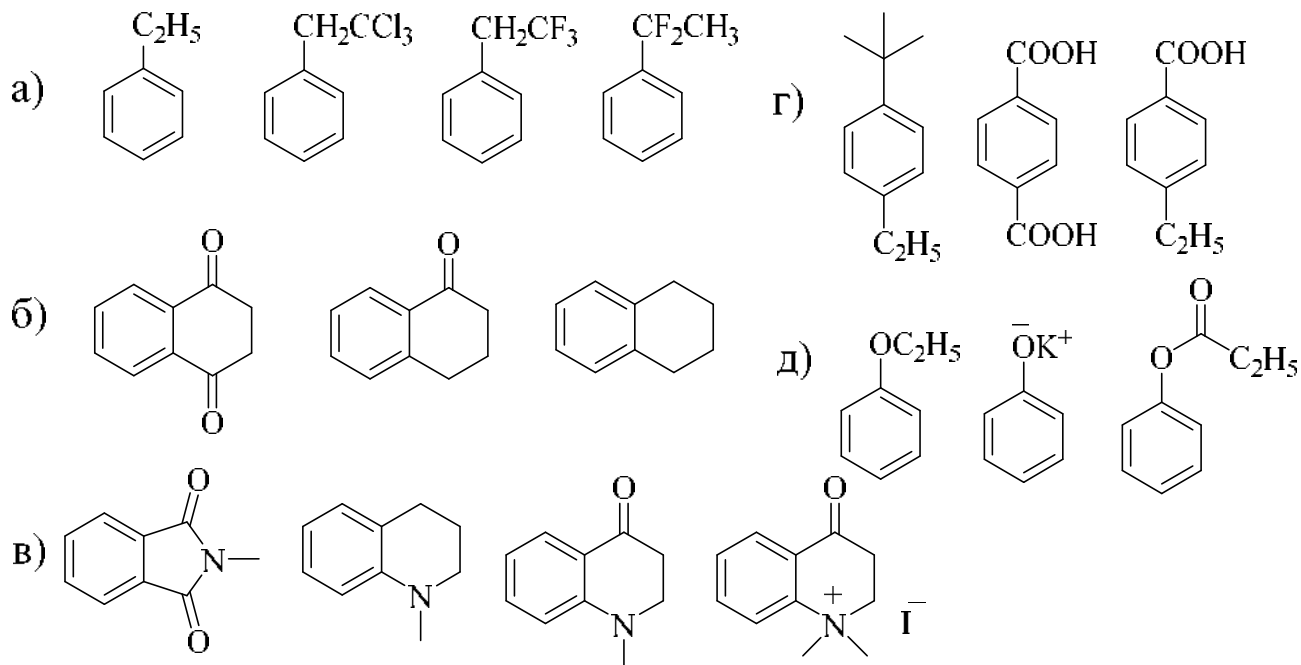


43. Расположите в ряд по убыванию лёгкости монохлорирования в ядро следующие соединения:

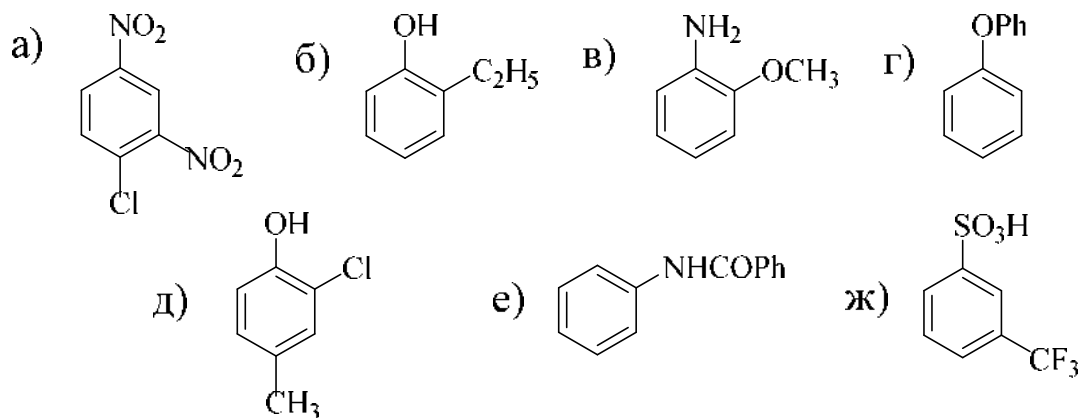
- 1) бензол; 2) *m*-динитробензол; 3) этилбензол; 4) *m*-ксилол;
5) *n*-нитротолуол.

Напишите формулы продуктов реакции.

44. Расположите соединения в порядке увеличения скорости реакций электрофильного замещения.

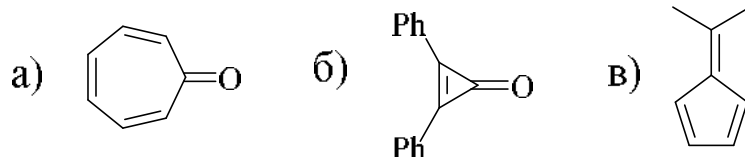


45. Определите, являются ли представленные ниже соединения активированными или дезактивированными к электрофильной атаке.

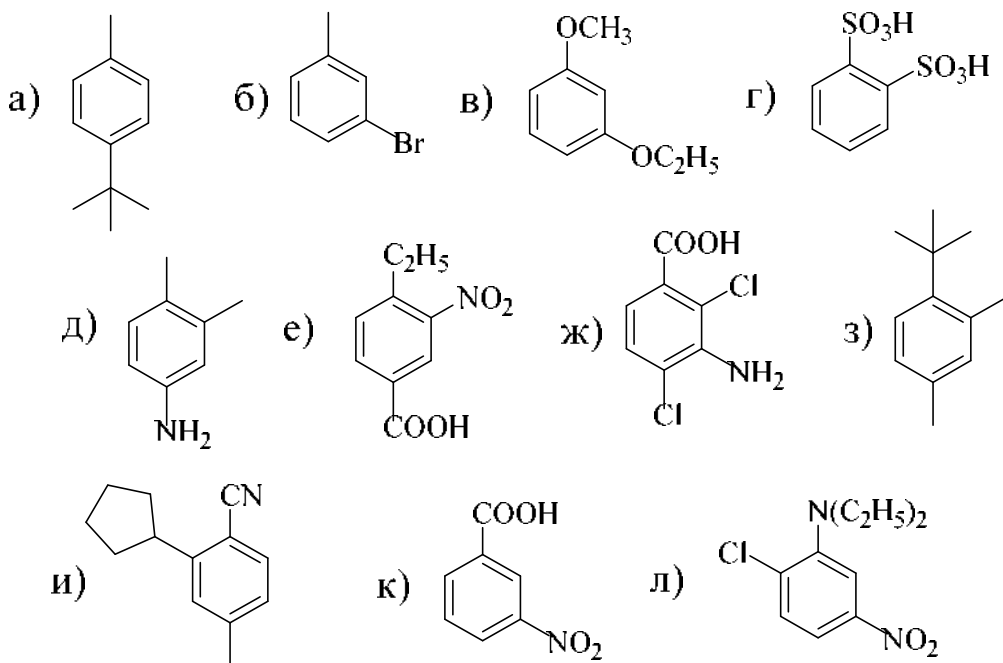


46. При монохлорировании эквимольной смеси 3-х изомерных триметилбензолов в присутствии кислоты Льюиса образуется практически только один изомер. Какой?

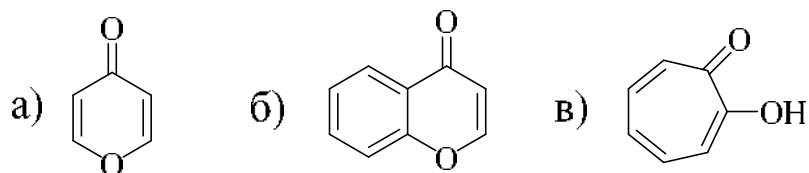
47. Объясните наличие значительных дипольных моментов у следующих соединений:



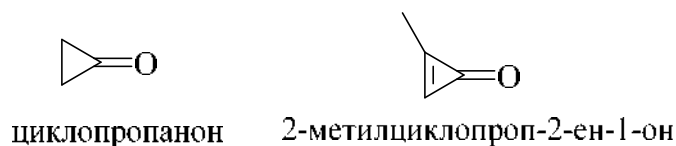
48. Укажите преимущественное(ые) направление(я) электрофильной атаки для следующих соединений:



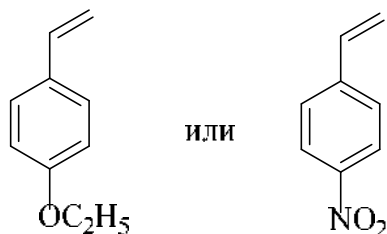
49. Объясните повышенную основность представленных ниже соединений по сравнению с обычными альдегидами и кетонами.



50. Циклопропанон является высоко реакционноспособным соединением из-за большого углового напряжения. Хотя метилциклопропенон является еще более напряженным соединением, он более стабилен и может быть даже перегнан. Объясните причину большей стабильности метилциклопропенона.



51. Какой из стиролов быстрее реагирует с HBr:

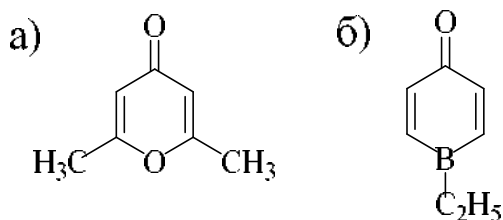


52. Объясните следующие факты:

а) региоселективность сульфирования толуола изменяется при повышении температуры, а региоселективность нитрования практически нет; б) добавление пиридина катализирует бромирование бензола; в) скорость нитрования бензола под действием концентрированной HNO_3 уменьшается при добавлении NaNO_3 ; г) хлорирование аренов катализируется добавкой иода; д) при бромировании метоксибензола бромом образуется смесь *о*- и *п*-изомеров, а при бромировании диоксандибромидом – только *п*-изомер; е) нитробензол не алкилируется по Фриделю – Крафтсу, а 1-метокси-2-нитробензол легко вступает в эту реакцию; ж) при нитровании солей тетрафениламмония Ph_4N^+ замещение протекает в *мета*-положение, а в случае солей трифенилоксония Ph_3O^+ – в *пара*-положение.

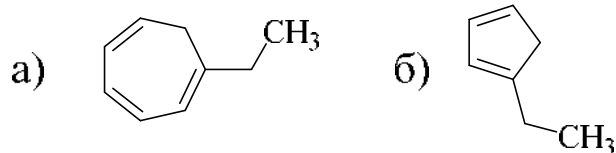
53. При окислении углеводорода состава $\text{C}_{22}\text{H}_{18}$ перманганатом калия в присутствии серной кислоты при нагревании образуется смесь бензойной кислоты и 1,4-бензолдикарбоновой (терефталевой) кислоты. Приведите возможные структуры для углеводорода $\text{C}_{22}\text{H}_{18}$. Предложите метод его синтеза из бензола.

54. У какого соединения выше основность:

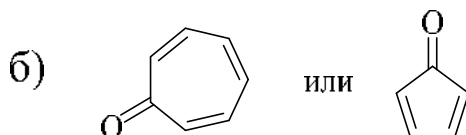


55. На каком атоме углерода в этоксибензоле наибольшая электронная плотность?

56. Каковы сопряженные основания для следующих соединений:



57. Какая из структур в каждой паре стабильнее:



58. Объясните наличие большого дипольного момента у азулена и калицена.



59. Фенилбороновая кислота $\text{PhB}(\text{OH})_2$ нитруется с образованием 15 % *орто*-замещенного продукта и 85 % продукта *мета*-замещения. Объясните *мета*-ориентирующее влияние группы $\text{B}(\text{OH})_2$.

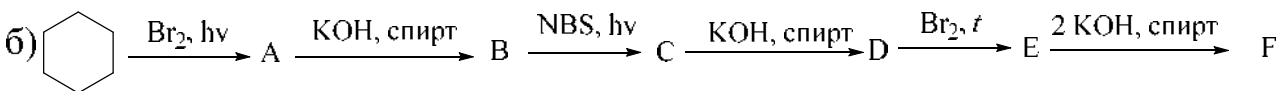
60. Объясните следующие факты:

а) в реакциях S_{E} группа $-\text{COOCH}_3$ является более дезактивирующей, чем $-\text{CONH}_2$, а группа $-\text{OCH}_3$ – более сильный донор, чем $-\text{OCOCH}_3$; б) в реакциях S_{E} реакционная способность галогенаренов уменьшается в ряду $\text{ArF} > \text{ArCl} > \text{ArBr} > \text{ArI}$; в) при нитровании фенола продукта *орто*-замещения образуется больше, чем при нитровании бромбензола.

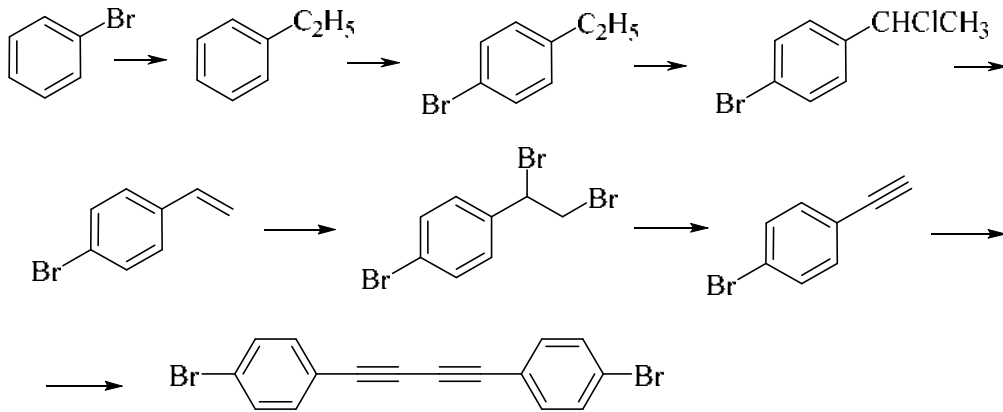
61. Какие продукты образуются при пропускании пропина через трубку с активированным углём, нагретую до 500 °С?

62. Объясните побочное образование *n*-нитротолуола при нитровании 4-изопропилтолуола.

63. Осуществите превращения:



64. Укажите, под действием каких реагентов можно осуществить следующие превращения:



65. Приведите продукты взаимодействия этилбензола со следующими реагентами:

а) $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$; б) $\text{HCl} + \text{CO}$, AlCl_3 ; в) $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$, AlBr_3 ; г) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$; д) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, BF_3 . Укажите механизмы этих реакций.

66. Укажите продукты окисления стирола и *o*-ксилола под действием:

а) O_3 (изб.), затем Zn в CH_3COOH ; б) $KMnO_4$ в присутствии разбавленной H_2SO_4 , t .

67. Осуществите превращения:

а) 1,3-циклогексадиен $\rightarrow$ бензол; б) стирол $\rightarrow$ фенилацетилен; в) бензойная кислота $\rightarrow$ бензол.

68. Предложите последовательность превращений бензола в *m*-хлорбензилхлорид и *m*-хлорбензойную кислоту. Укажите реагенты и условия протекания реакций.

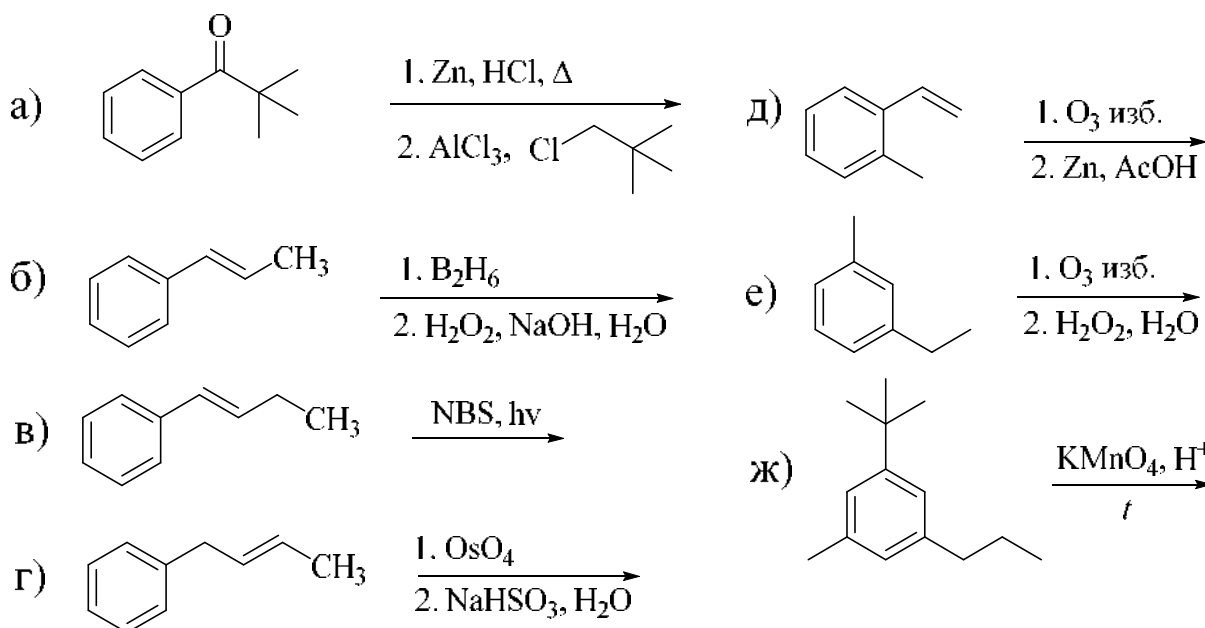
69. Алкилирование бензола 1-хлорпропаном приводит к смеси изомеров, в которой преобладает изопропилбензол. Предложите удобный метод получения пропилбензола, не содержащего примеси изомера.

70. Напишите структурные формулы озонидов изомерных триметилбензолов и схемы их разложения цинком в уксусной кислоте.

71. Предложите способ получения неопентилбензола из бензола.

72. При алкилировании бензола изобутилхлоридом в условиях реакции Фриделя – Крафтса образуется преимущественно *трет*-бутилбензол. Рассмотрите механизм этой реакции и причину изомеризации.

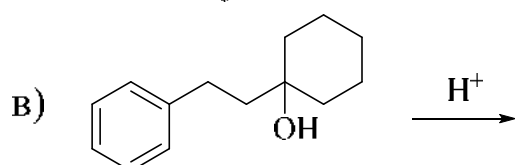
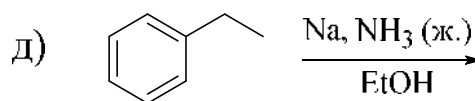
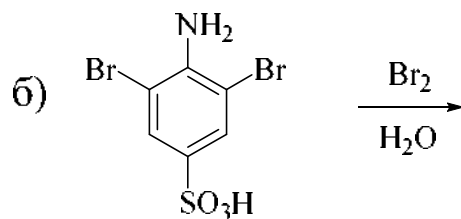
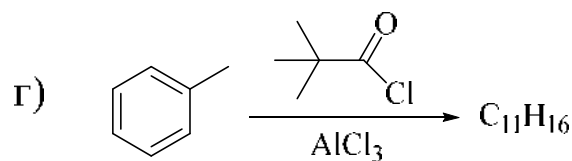
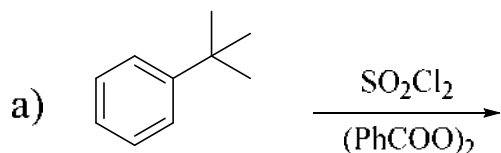
73. Приведите продукты следующих превращений:



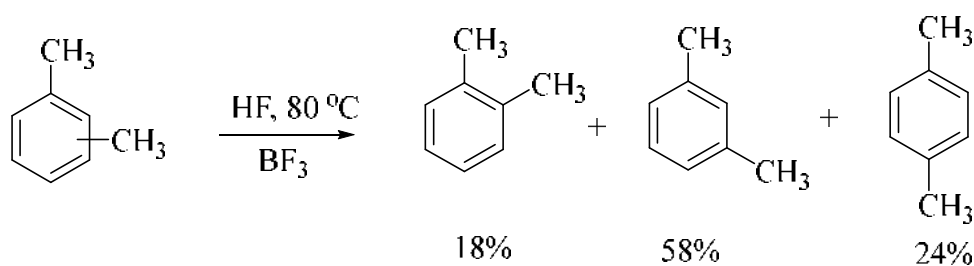
74. Получите из бензола:

а) 2-хлор-4-этилтолуол; б) *м*-бромацетофенон; в) *м*-хлорбензофенон;
г) 2-хлор-4-нитробензойную кислоту; д) 4-бромстирол;
е) 1,4-бис(бромметил)бензол; ж) 2-фенилэтанол; з) *п*-бромбензальдегид; и) *м*-хлорбензолсульфо кислоту.

75. Приведите продукты реакций и механизмы их образования:

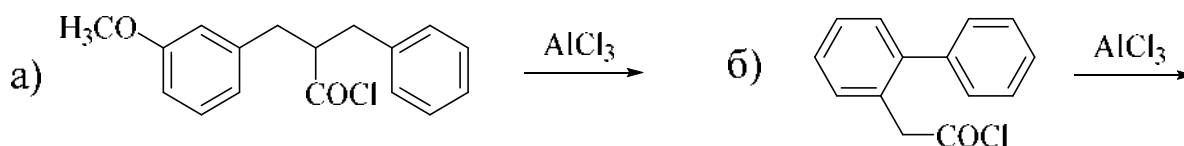


76. При действии на любой из изомерных ксилолов фтороводородом в присутствии BF_3 образуется одна и та же равновесная смесь следующего состава:

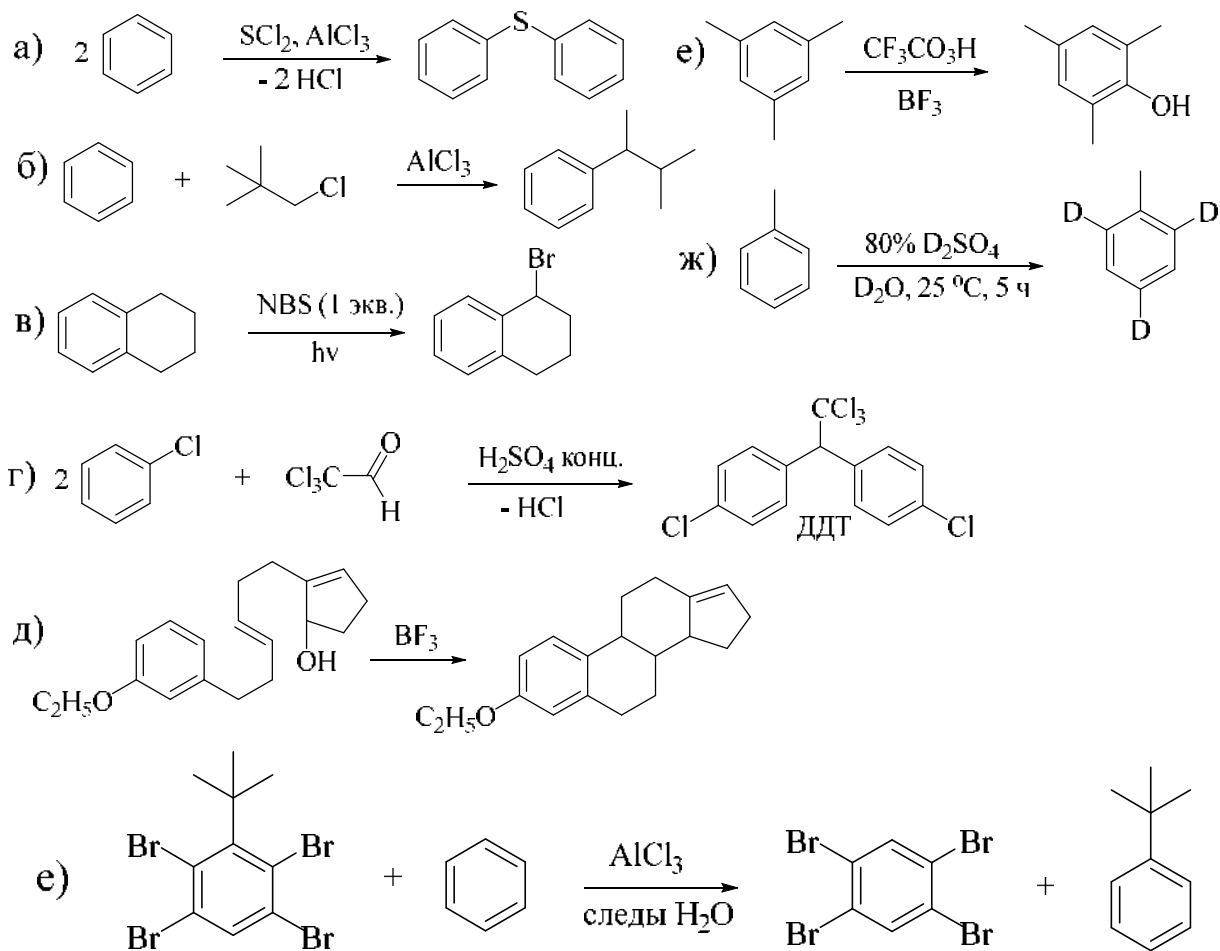


Предложите механизм изомеризации на примере *o*-ксилола.

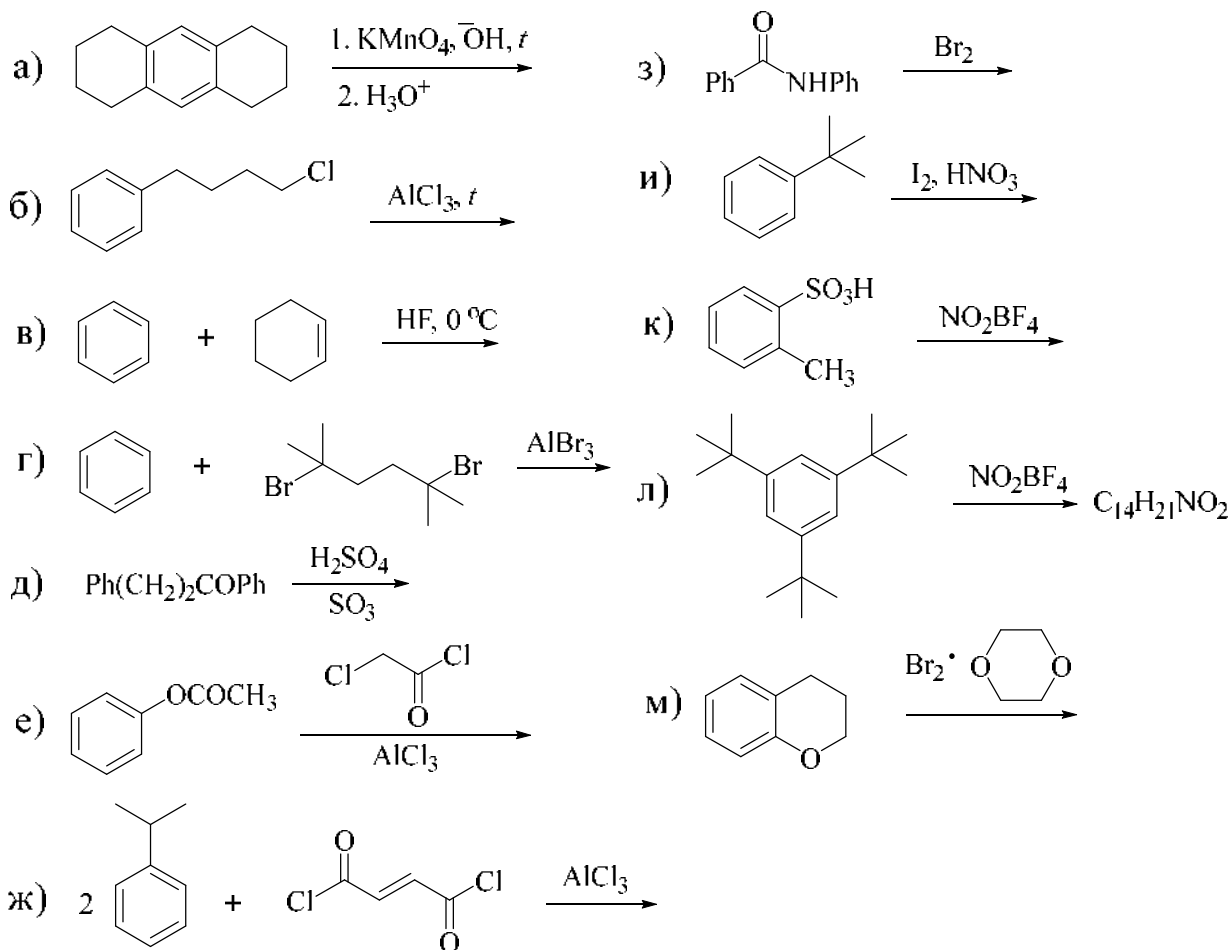
77. Напишите продукты внутримолекулярного ацилирования по Фриделю – Крафтсу для следующих соединений:



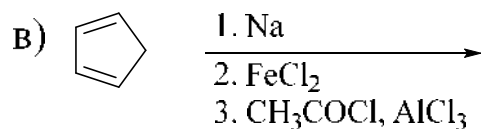
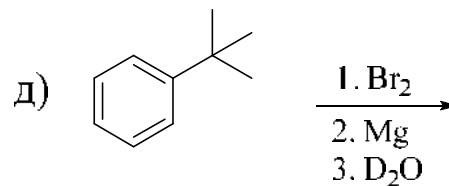
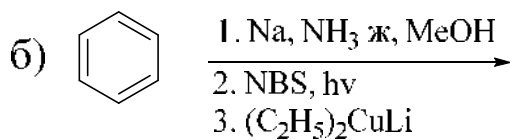
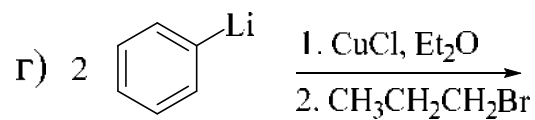
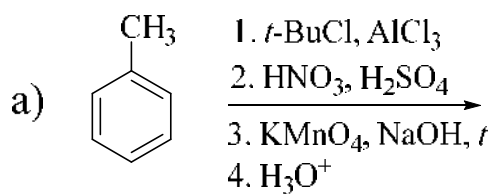
78. Приведите механизмы следующих реакций:



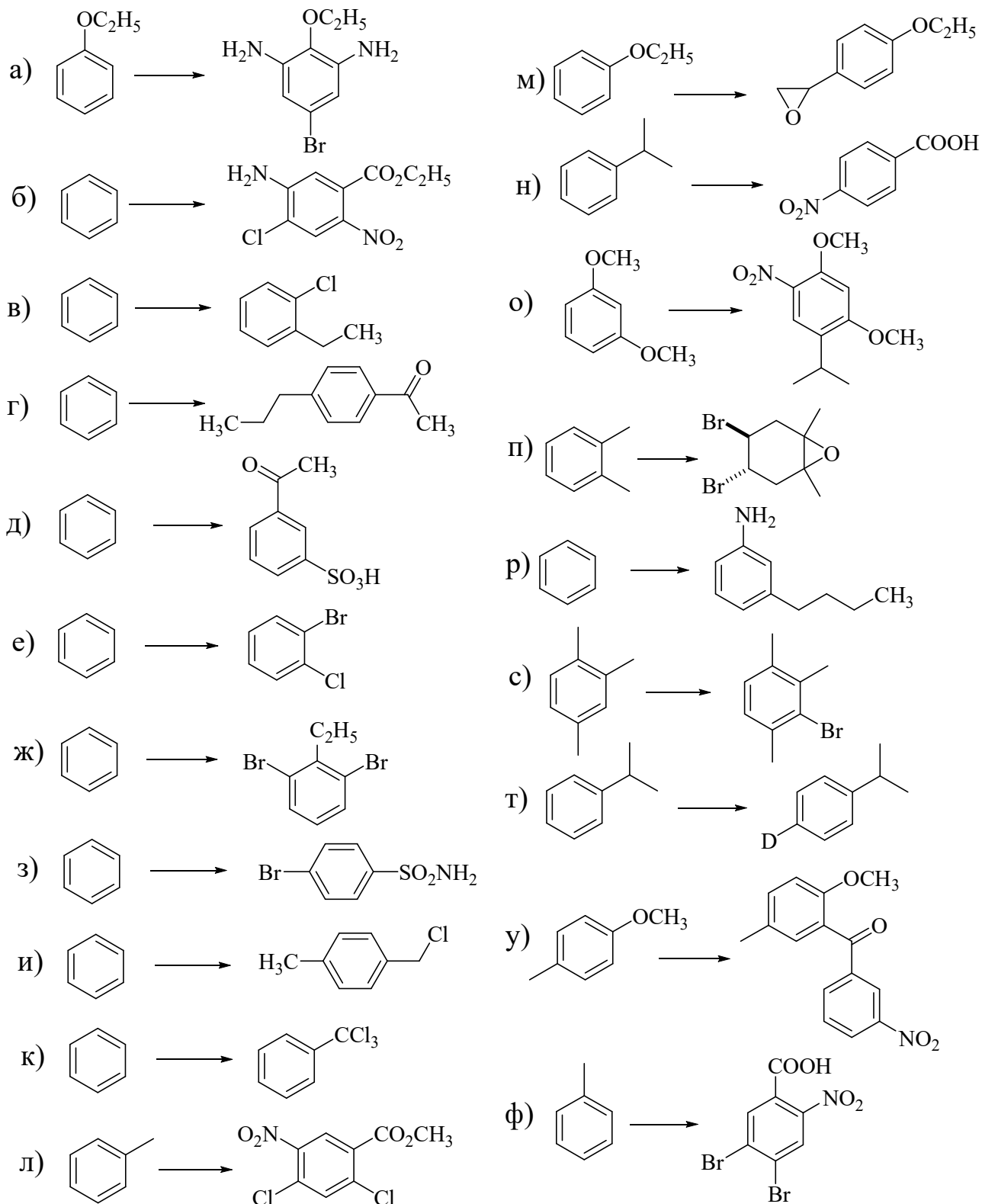
79. Напишите уравнения реакций:



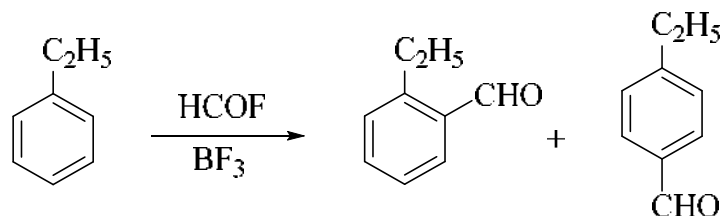
80. Расшифруйте схемы превращений:



81. Каким образом можно осуществить следующие превращения:

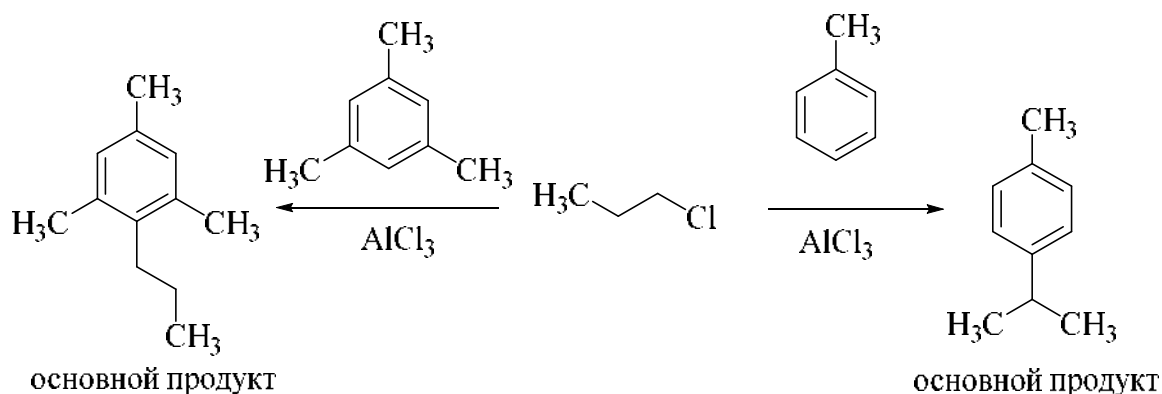


82. Формилирование по Фриделю – Крафтсу можно осуществить под действием фтористого формила в присутствии кислоты Льюиса, например:



Приведите механизм этой реакции.

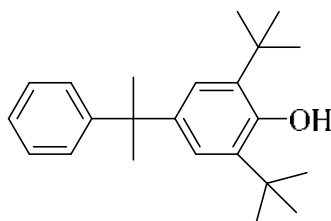
83. Объясните различное протекание следующих реакций:



84. Напишите продукты взаимодействия фенилацетилена с:

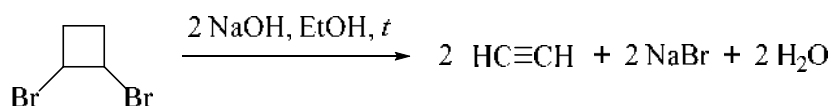
- а) Br_2 изб.; б) H_2 , Pd/CaCO_3 , Pb^{2+} ; в) HBr изб.; г) H_2O , Hg^{2+} , H^+ ; д) $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, Py ; е) PhI , $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, CuI ; ж) H_2 , Pd ; з) Br_2 , H_2O ; и) KMnO_4 , H^+ ; к) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.

85. Представленное ниже соединение является биоразлагаемым малотоксичным ларвицидом, применяемым против личинок комаров:

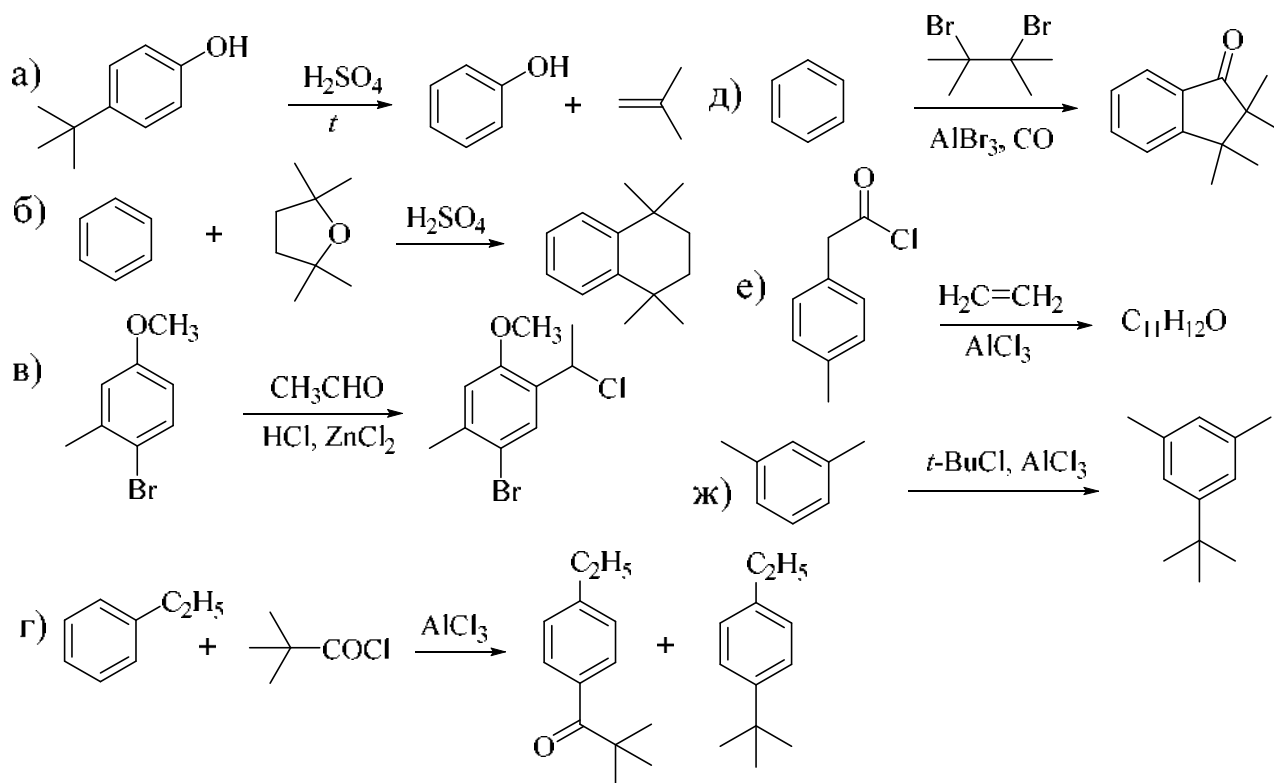


Предложите метод его получения из бензола, фенола и любых необходимых реагентов.

86. Почему при действии спиртового раствора щелочи на 1,2-дибромциклобутан происходит расщепление четырехчленного цикла?

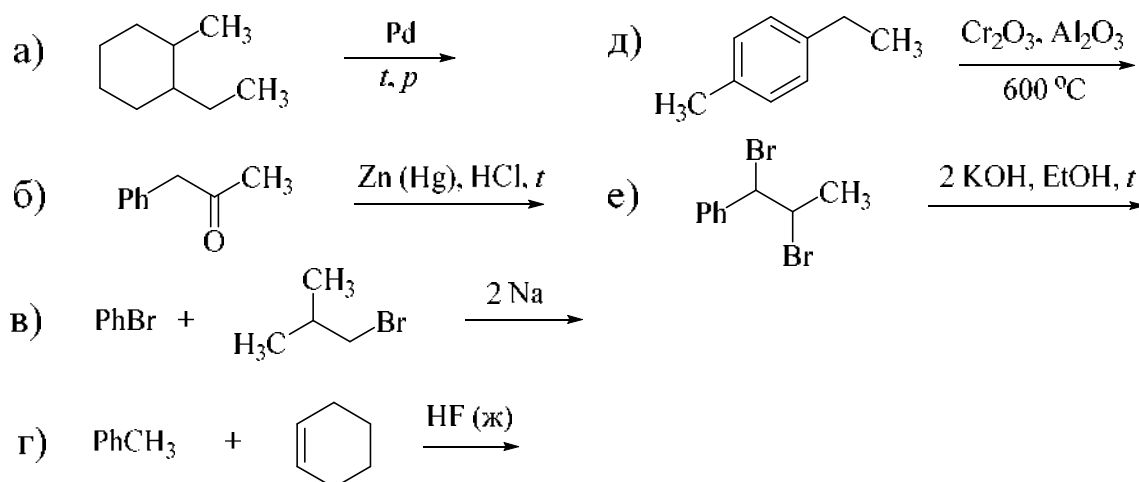


87. Приведите механизмы следующих реакций:

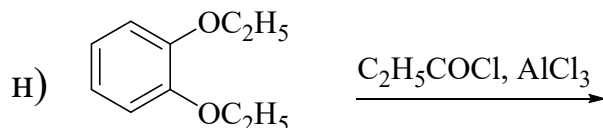
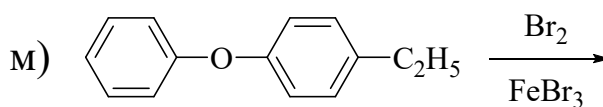
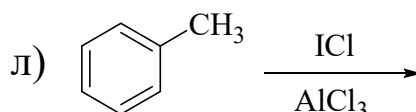
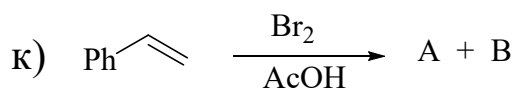
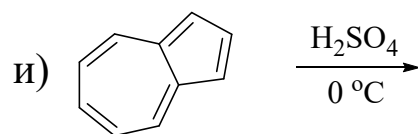
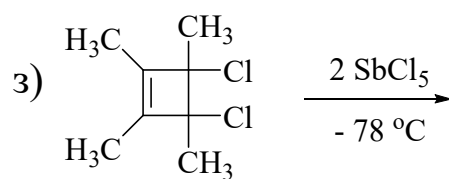
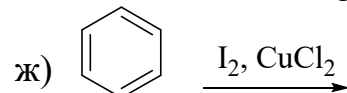
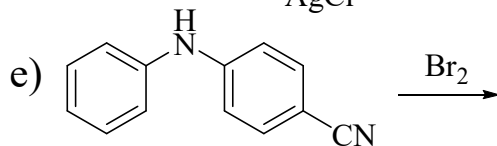
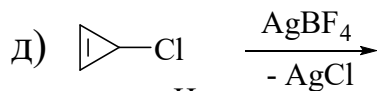
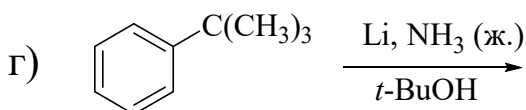
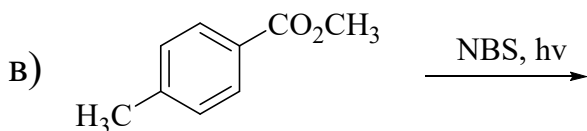
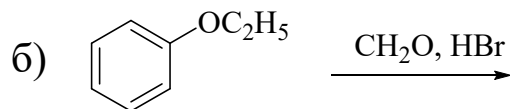
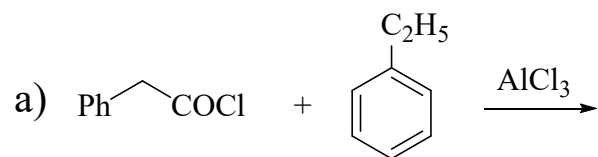


88. Фотохимическое хлорирование этилбензола приводит к образованию 91 % α -хлорзамещенного и 9 % β -хлорзамещенного продукта. Почему основным продуктом является 1-фенил-1-хлорэтан? Каким был бы состав смеси, если бы соотношение продуктов было полностью статистическим? Приведите механизм образования 1-фенил-1-хлорэтана.

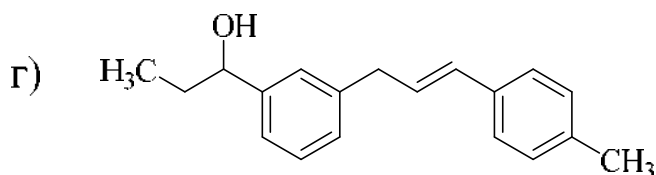
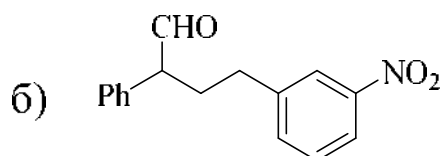
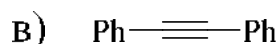
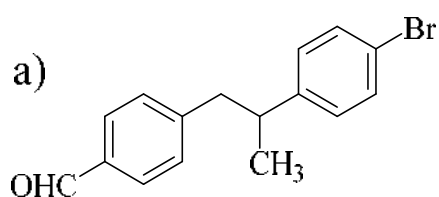
89. Какие углеводороды образуются в результате следующих превращений:



90. Напишите продукты превращений:



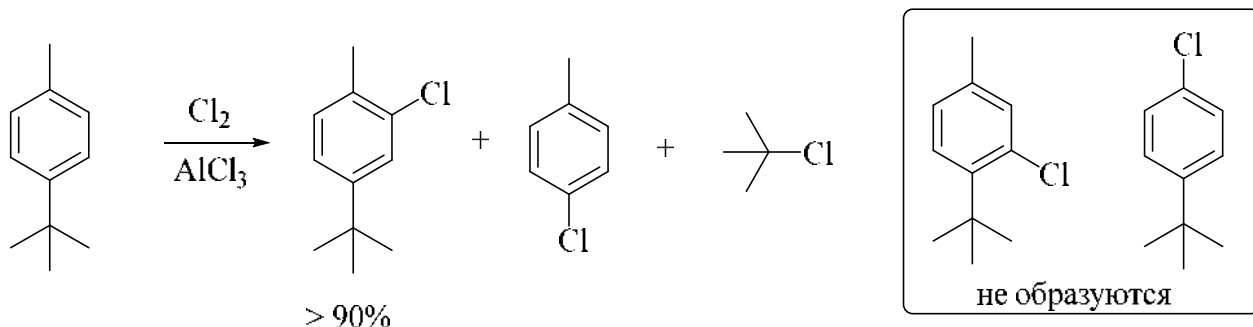
91. Напишите продукты окисления представленных ниже соединений раствором KMnO_4 в щелочной среде с последующим подкислением.



92. Из толуола получите изомерные бромбензойные кислоты.

93. Предложите три способа получения *n*-бутилбензола из бензола и любых необходимых реагентов.

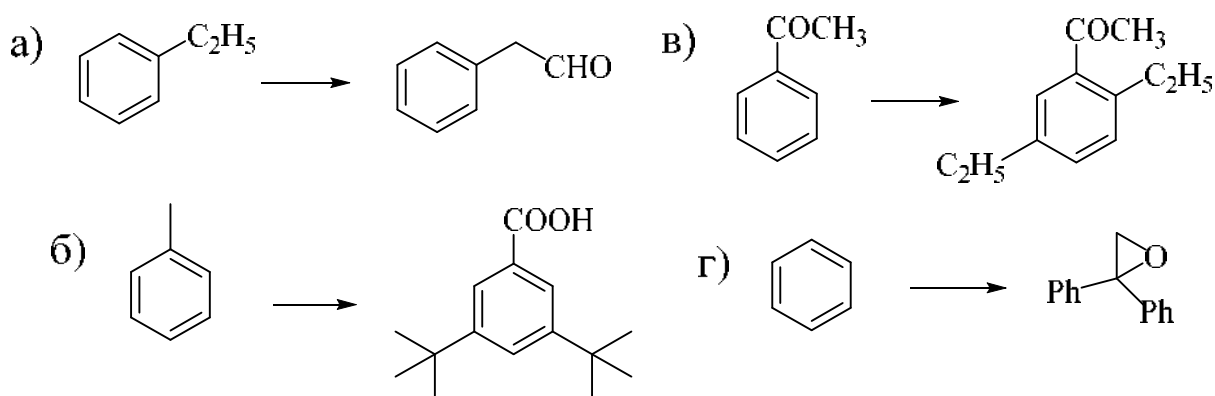
94. При хлорировании *n*-*трет*-бутилтолуола образуются следующие продукты:



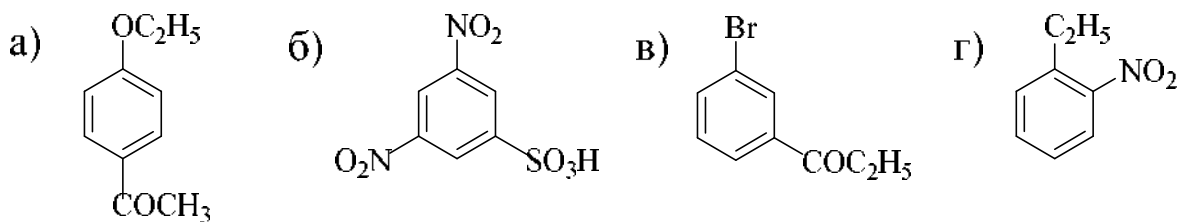
Прокомментируйте присутствие в реакционной смеси одних продуктов и отсутствие других.

95. Разбавление реакционной смеси при взаимодействии толуола с хлорангидридом 2,2-диметилпропановой кислоты (AlCl_3 , CS_2) приводит к увеличению доли *трет*-бутилтолуола по сравнению с *n*-толил-*трет*-бутилкетонем. Объясните данный факт.

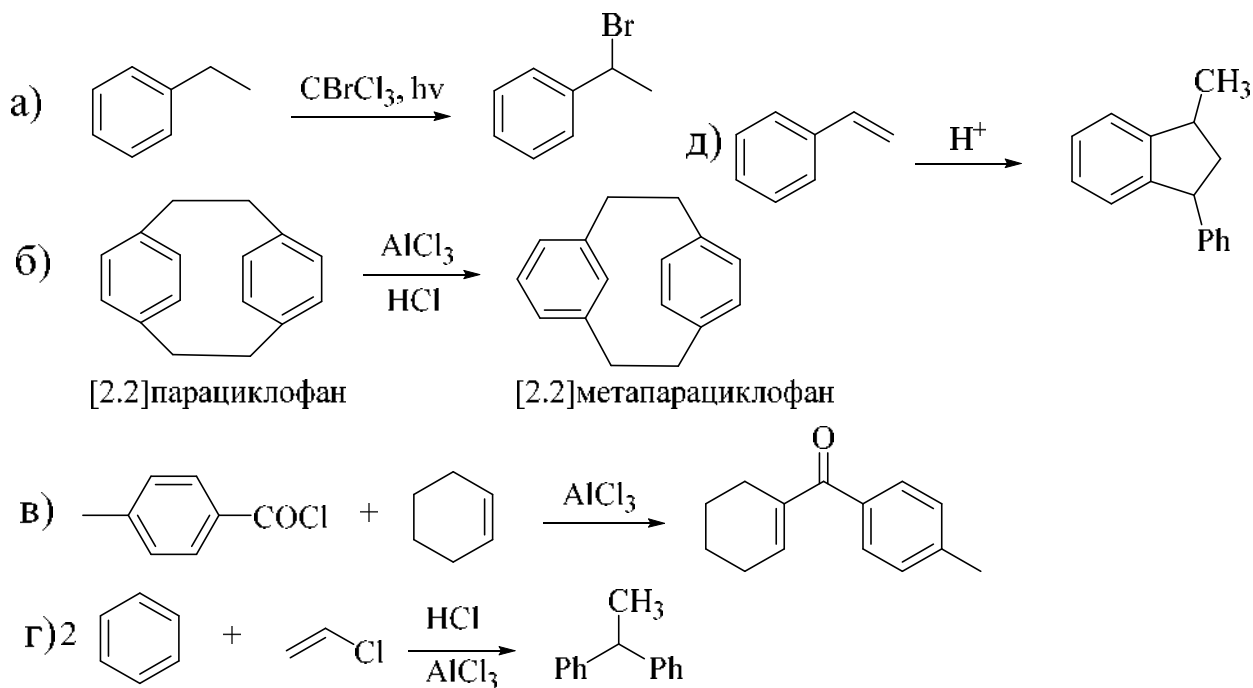
96. Каким образом можно осуществить следующие превращения:



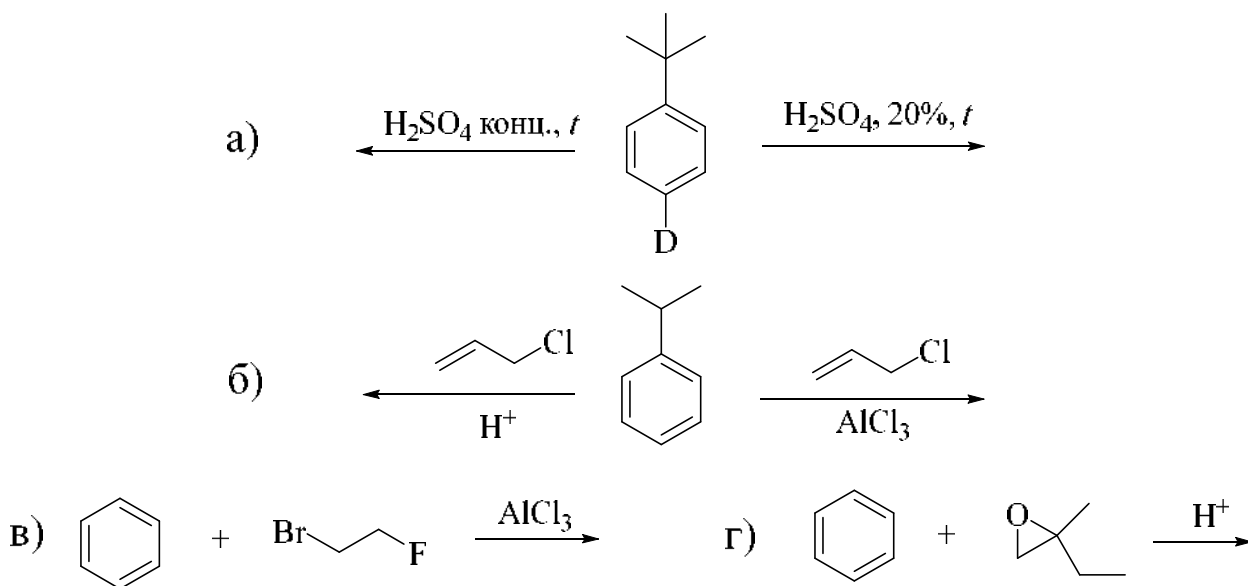
97. Предложите способы синтеза указанных ниже соединений из монозамещенных бензолов.



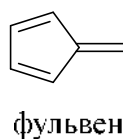
98. Приведите механизмы следующих реакций:



99. Приведите уравнения реакций:

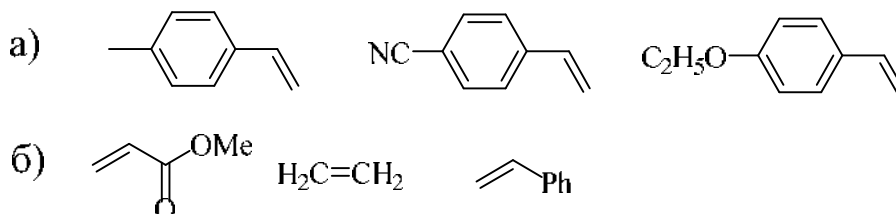


100. Для фульвена характерны реакции нуклеофильного присоединения. По какому атому углерода происходит присоединение нуклеофилов?

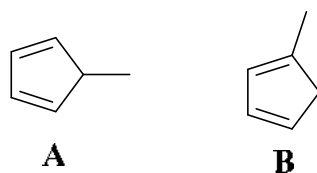


101. При добавлении в раствор бензола в диэтиловом эфире безводного AlCl_3 с выходом $>50\%$ образуется гексаэтилбензол. Приведите механизм реакции.

102. Расположите соединения в ряд по увеличению способности подвергаться катионной полимеризации:



103. При действии на соединение **A** гидридом натрия с последующим добавлением иодметана образуется несколько диметилциклопентадиенов. Приведите их структуры. Для каких из них возможна оптическая изомерия? Какие продукты будут получены, если вместо соединения **A** взять метилциклопентадиен **B**?

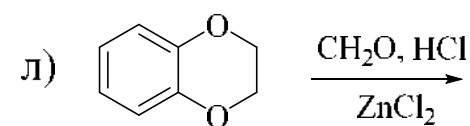
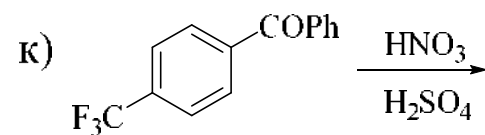
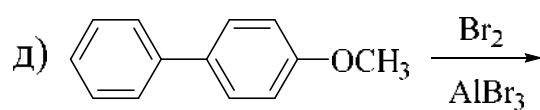
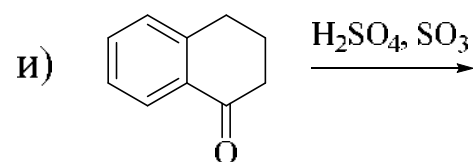
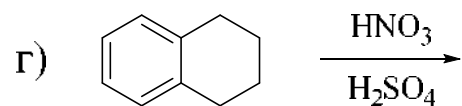
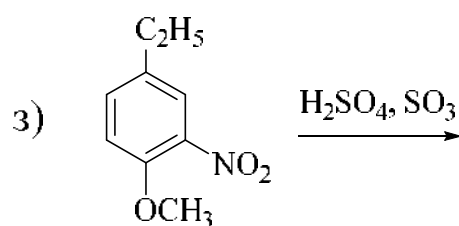
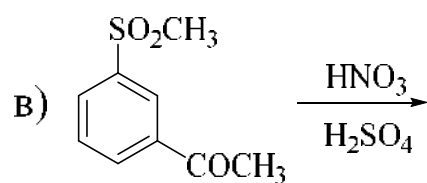
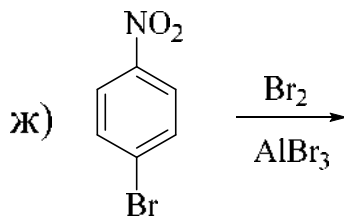
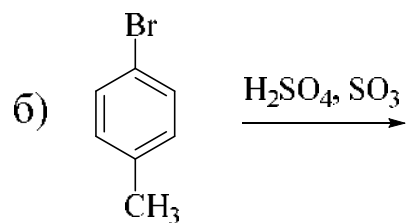
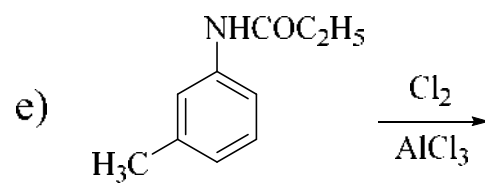
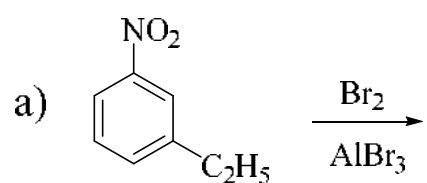


104. Оптически активный арен $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ при окислении дает карбоновую кислоту $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$. Установите его строение.

105. Углеводород состава $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ при окислении дает бензойную кислоту, при ацилировании по Фриделю – Крафтсу – два изомера в соотношении 50:1. Определите структурную формулу углеводорода, если известно, что он имеет асимметрический атом углерода.

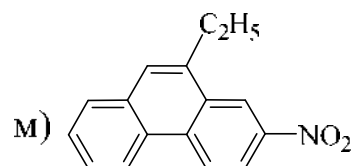
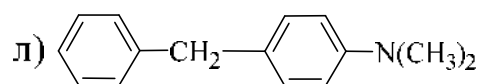
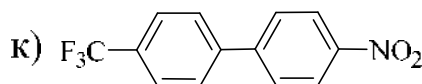
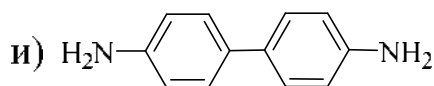
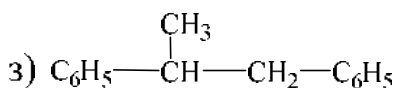
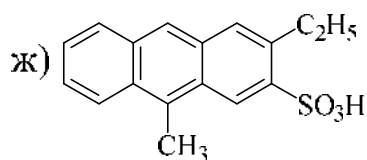
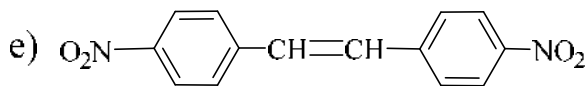
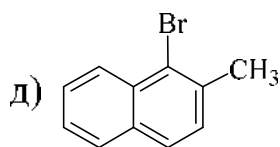
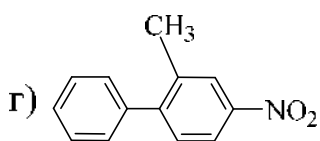
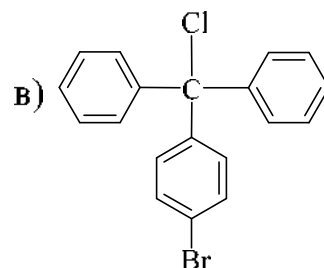
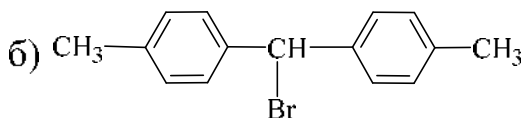
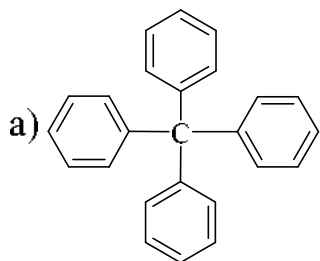
106. Вещество **A** состава C_9H_{12} реагирует с водородом при 80°C в присутствии Pt в качестве катализатора, образуя вещество **B** состава C_9H_{18} . Озонолиз вещества **A** с последующим восстановительным расщеплением приводит к метилглиоксалу ($\text{CH}_3\text{CO}-\text{CHO}$). Каково строение веществ **A** и **B**? Напишите уравнения реакций.

107. Напишите основные продукты реакций:



9. ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ С ИЗОЛИРОВАННЫМИ И КОНДЕНСИРОВАННЫМИ ЯДРАМИ

1. Назовите соединения:

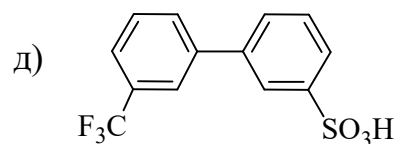
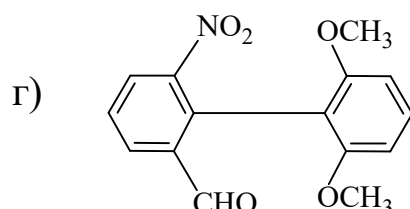
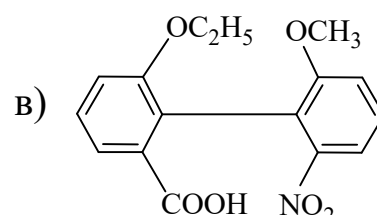
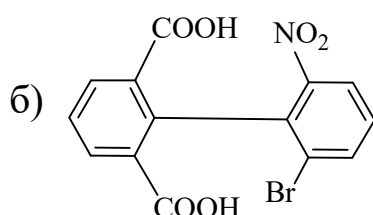
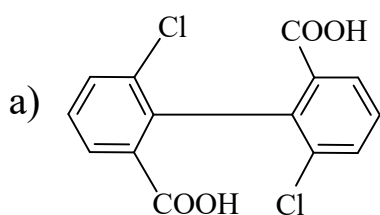


2. Приведите структурные формулы соединений:

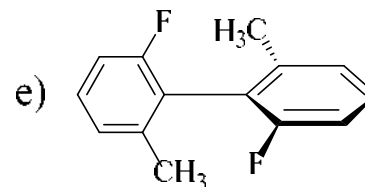
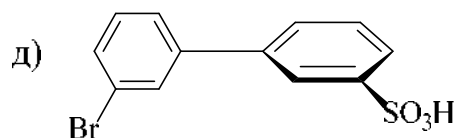
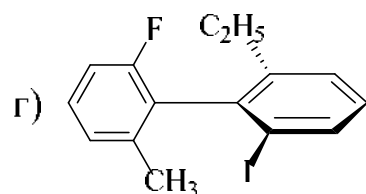
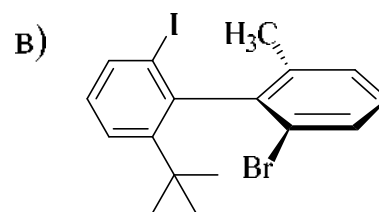
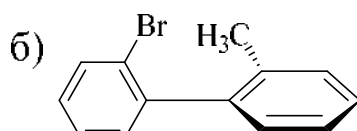
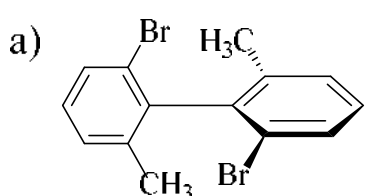
- а) 1-метилнафталина; б) 2-бромнафталина; в) α-нафтола;
г) β-нафтиламина; д) 1,8-динитронафталина; е) 1,4-дигидроксиафталина;
ж) 1,2,3,4-тетрагидронафталина (тетралина); з) 1-гидроксиантрацена;
и) 9-бромантрацена; к) антрахинона; л) 9,10-дигидрофенантрена;
м) 9-формилфенантрена; н) ализарина (1,2-дигидроксиантрахинона);
о) 4,4',4''-трихлортрифенилметана; п) м-терфенила; р) толана;
с) (E)-4,4'-дибромстильбена.

3. Молекула дифенила не является плоской, кольца расположены под углом ~40° (в газовой фазе). Приведите для дифенила две предельные конформации, возникающие при вращении вокруг σ-связи С–С. Почему они имеют более высокую энергию?

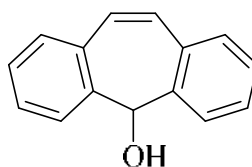
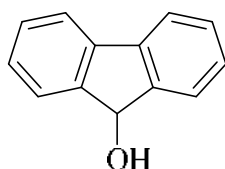
4. Какие из приведенных ниже соединений могут существовать в виде энантиомеров?



5. Расположите соединения в порядке увеличения скорости рацемизации:

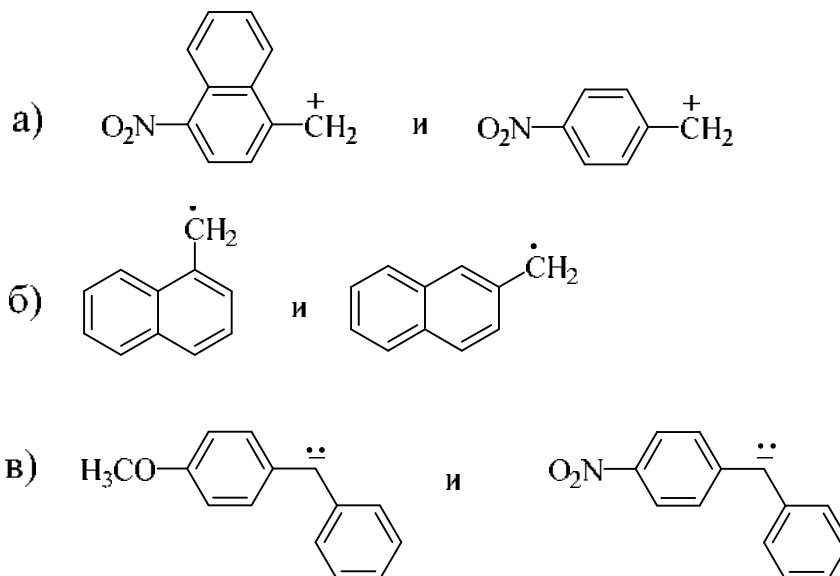


6. Флуоренол и 2,3,6,7-добензотропиловый спирт образуют при растворении в серной кислоте окрашенные карбокатионы. Какой из этих ионов более устойчив?

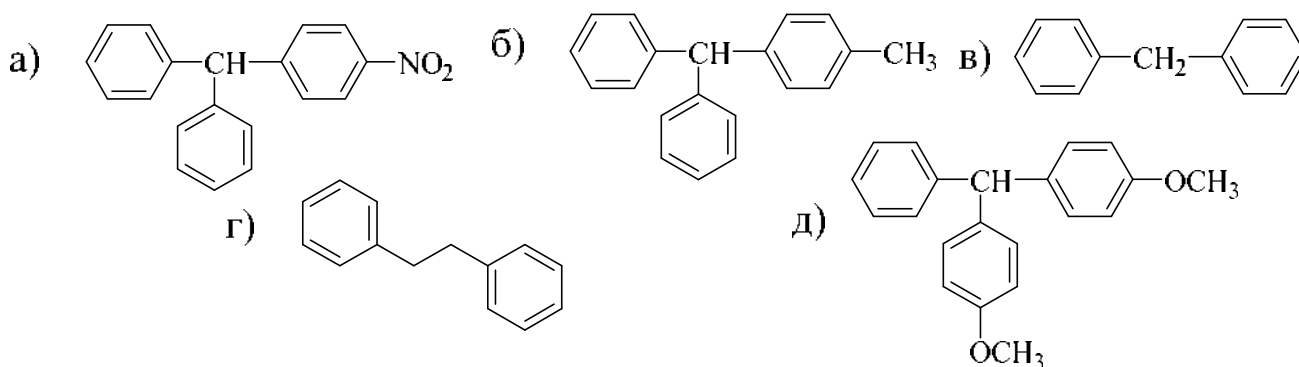


7. Какой из углеводородов – фенантрен или антрацен – обладает большей ароматичностью? Какое из этих соединений будет вступать в реакцию циклоприсоединения с *цис*-дицианоэтиленом?

8. Сравните стабильность следующих частиц:



9. Расположите соединения в порядке уменьшения кислотности:

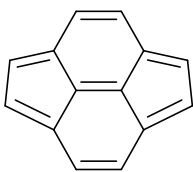


10. Объясните следующие факты:

а) флуорен реагирует с электрофилами значительно быстрее дифенила; б) раствор тритилхлорида в жидком SO_2 проводит электрический ток; в) трифенилметанол растворяется в конц. H_2SO_4 с образованием темно-красного раствора, а при добавлении воды происходит обесцвечивание; г) при перемешивании бензольного раствора тритилхлорида с металлическим серебром в отсутствие воздуха появляется желтая окраска, которая исчезает в присутствии кислорода.

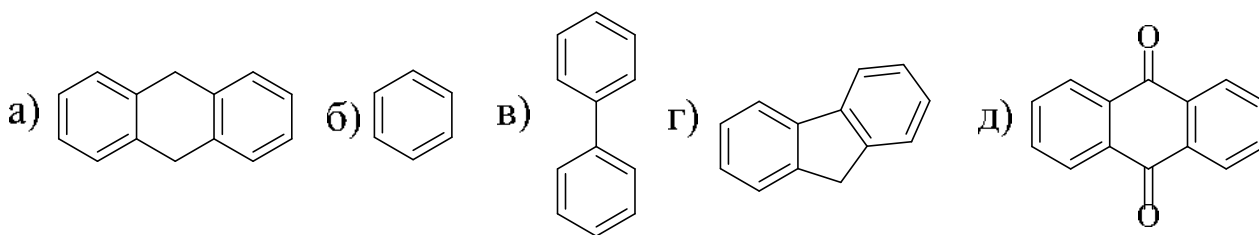
11. Почему в случае азулена атака электрофилами направлена в положение С-1, а нуклеофилами – в положение С-4?

12. Для представленного ниже углеводорода приведите наиболее выгодную резонансную структуру:

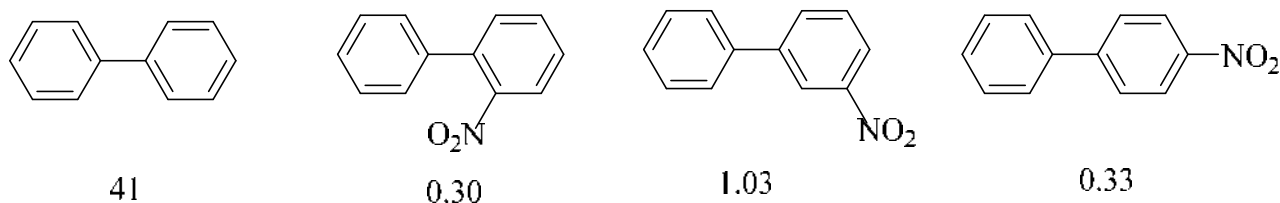


13. Смесь нафталина и азулена можно разделить экстракцией последнего 60 %-ной серной кислотой. На чем основано разделение?

14. Расставьте соединения в порядке увеличения скорости реакций электрофильного замещения:



15. Относительно бензола скорости нитрования ацетилнитратом представленных ниже производных дифенила изменяются в ряду:



Объясните данный факт.

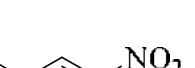
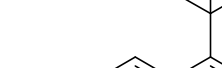
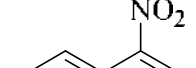
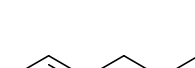
16. Скорости протонирования антрацена по положениям 9, 1 и 2 относятся как 11000:7:1. Объясните данный факт.

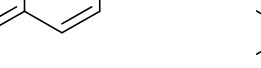
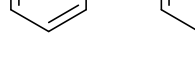
17. Приведите продукты реакций нафталина с:

а) Na, C_2H_5OH , 78 °C; б) Na, $i-C_5H_{11}OH$, 132 °C; в) $5H_2$, Ni, 300 °C, p ; г) CrO_3 , CH_3COOH ; д) O_2 , V_2O_5 , 400 °C; е) $KMnO_4$, H_2SO_4 , t .

18. Для антрацена и фенантрена напишите уравнения реакций с:

а) Na, C_2H_5OH , t ; б) $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 ; в) Br_2 (CCl_4). Объясните повышенную реакционную способность положений 9 и 10 в реакциях окисления и присоединения.

а)  б)  в)  г) 

д)  е)  ж) 

а) 1,7-диметилнафталин; б) Ph_3CH ; в) *n*-терфенил; г) 2-пропилнафталин.

а) CC1=CC=C(I)C=C1 $\xrightarrow[t]{\text{Cu}}$

б) c1ccccc1-c2ccc(I)cc2 $\xrightarrow[t]{\text{Cu}}$

в) c1ccccc1-c2ccccc2CCl $\xrightarrow[t]{\text{AlCl}_3}$

г) $2 \text{ PhH} + \text{CH}_2\text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{AlCl}_3}$

д) c1ccccc1CCl $\xrightarrow{\text{Na}}$

е) c1ccccc1CCl + c1ccccc1[Mg]Br $\xrightarrow{\text{TT}\Phi}$

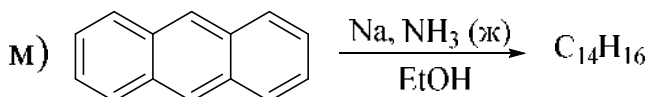
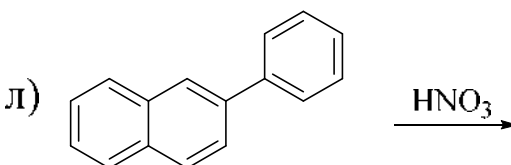
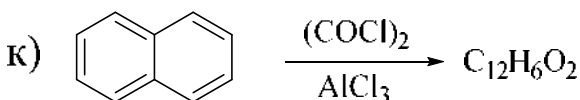
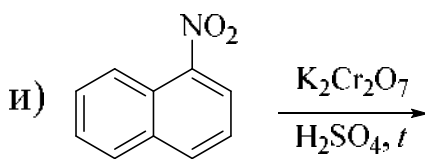
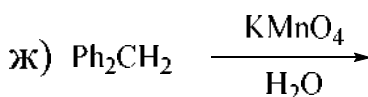
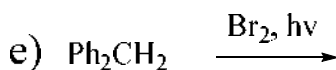
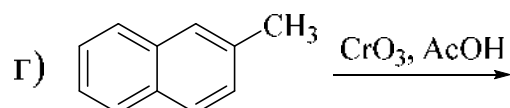
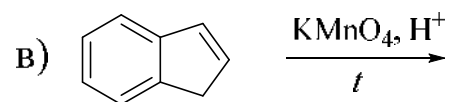
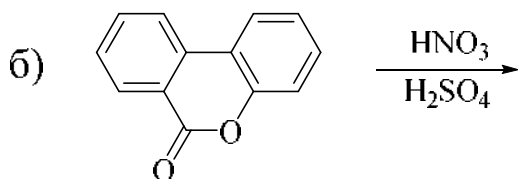
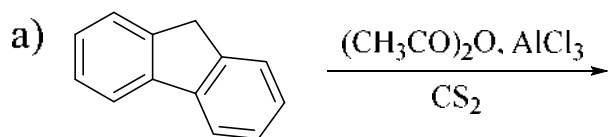
ж) c1ccccc1CCl $\xrightarrow{\text{AlCl}_3}$

з) c1ccccc1CCl $\xrightarrow[300^\circ\text{C}]{\text{Br}_2}$

а) нафталина с хлором (CCl_4 , t);
б) нафталина с ацетилхлоридом (AlCl_3 , CS_2); в) 2-метоксинафталина

с азотной кислотой; г) 1-этилнафталина с конц. H_2SO_4 ; д) 2-нитронафталина с бромом (FeBr_3); е) антрацена с тетрацианоэтиленом; ж) нафталина с натрием и этанолом.

24. Приведите уравнения реакций:



25. Предскажите основной продукт монобромирования дизамещенных нафталинов:

а) 1,3-диметилнафталина;

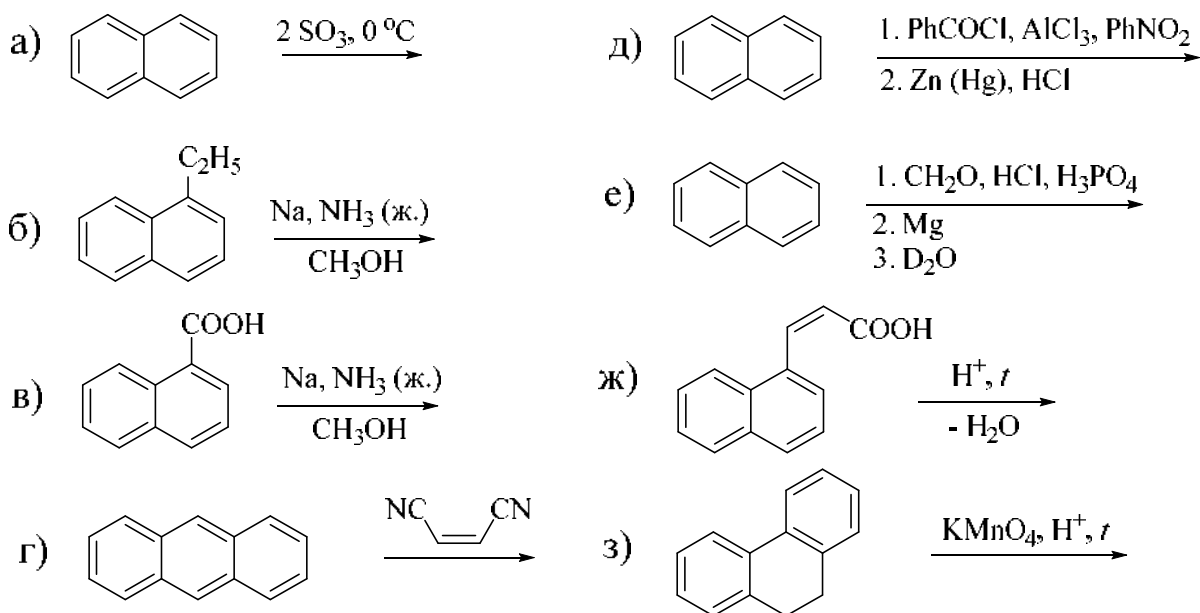
б) 1-бром-5-метоксинафталина;

в) 1,6-дихлорнафталина.

26. Получите:

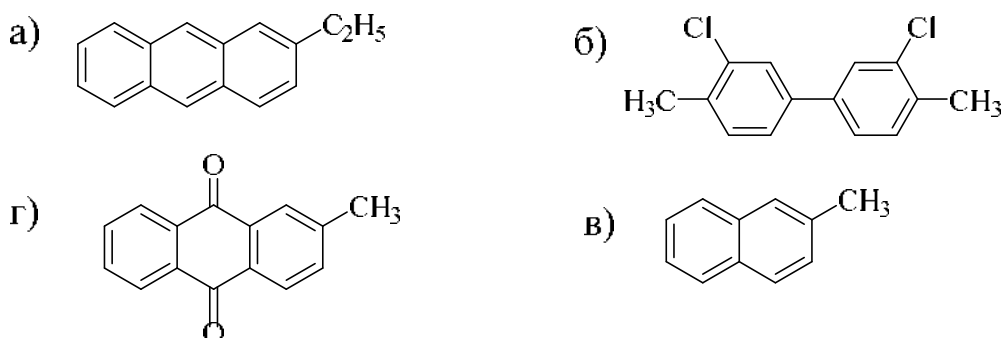
а) 2-метилантрацен из толуола и фталевого ангидрида; б) ализарин из пирокатехина (1,2-дигидроксибензола) и фталевого ангидрида; в) 1-изобутилнафталин из нафталина; г) антрацен из 2-бромбензилбромида; д) 2-ацетилантрацен из антрацена; е) 2-бутилантрацен из бензола и нафталина; ж) 2-фенилнафталин из дифенила и бензола.

27. Приведите уравнения реакций:

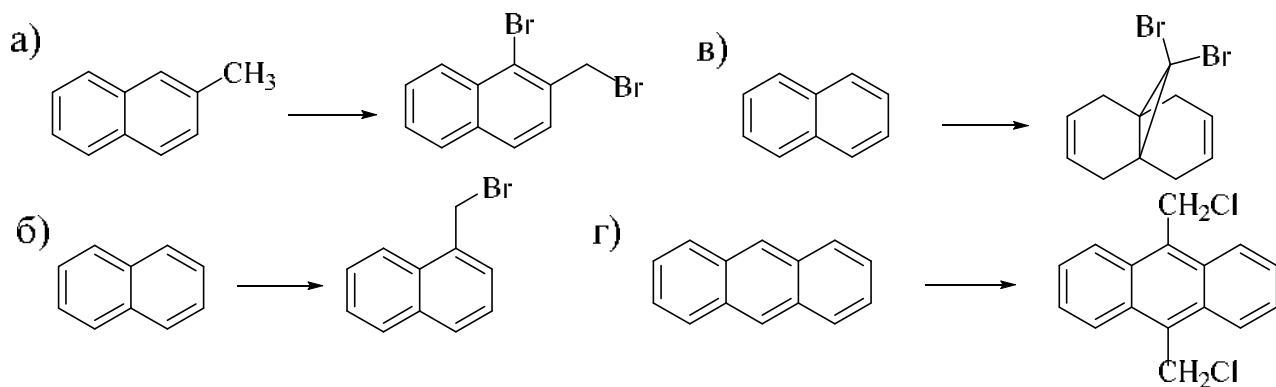


28. Объясните, почему реакция 2-нафтола с *трет*-бутанолом в среде трифторуксусной кислоты протекает в положение 6.

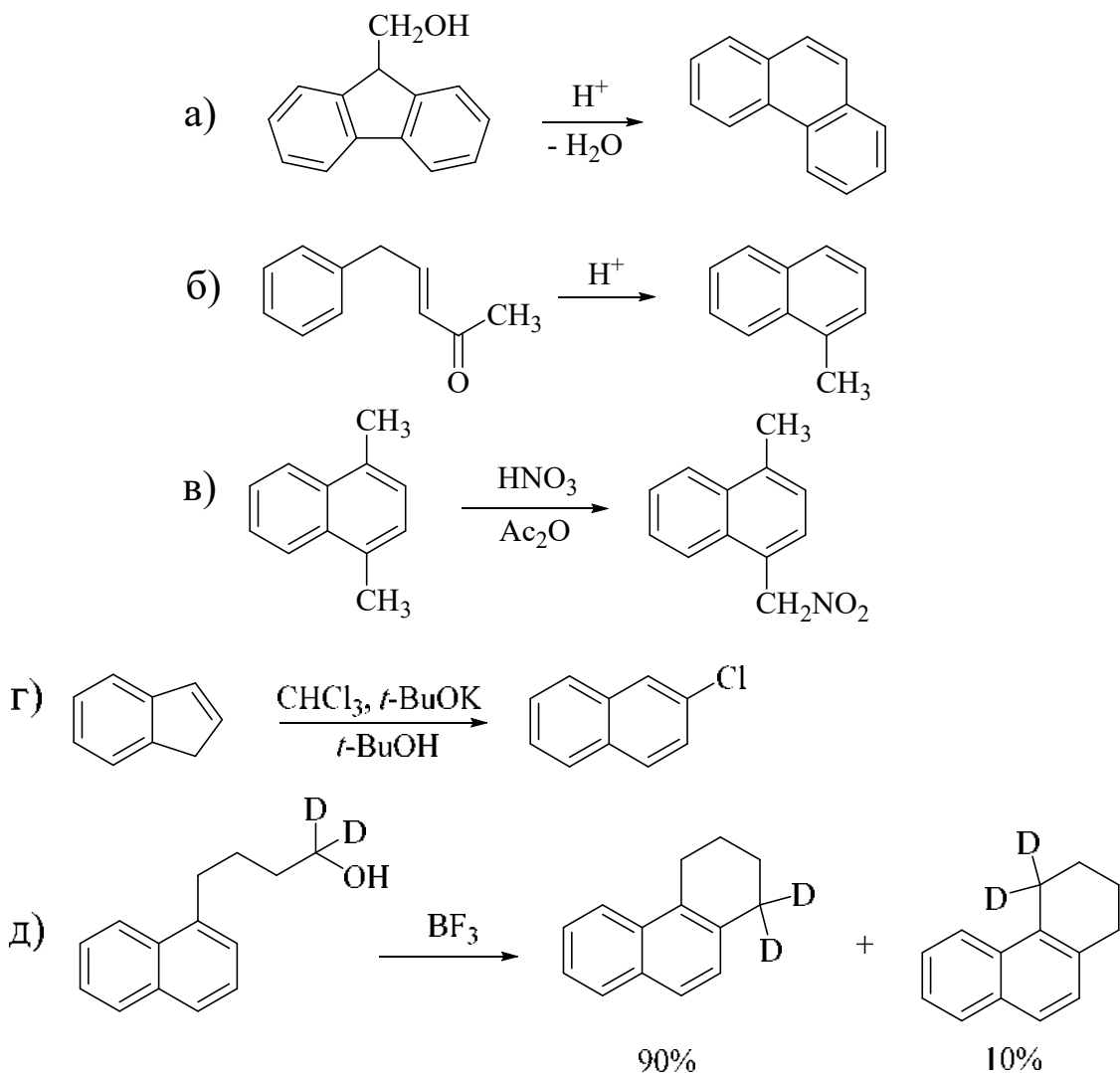
29. Из соединений, содержащих не более 6 атомов углерода, получите следующие продукты:



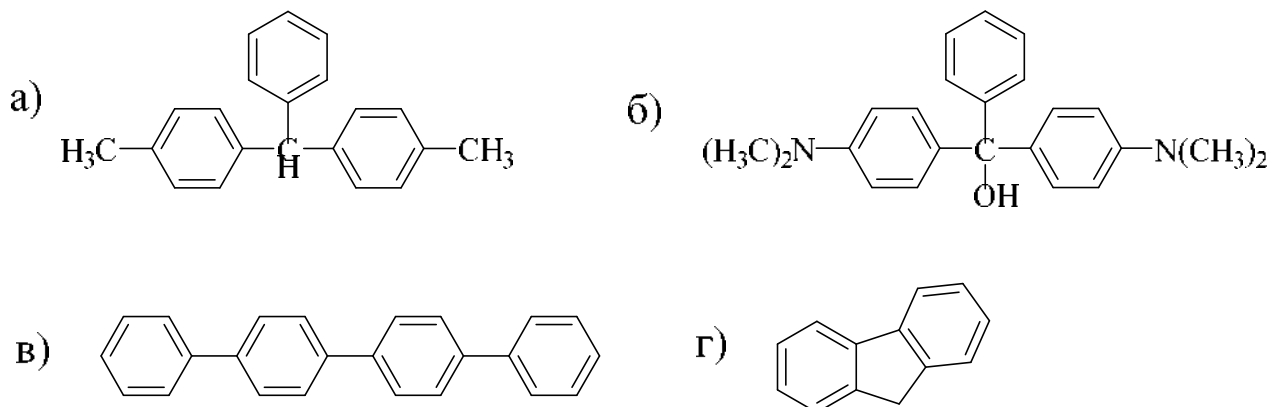
30. Каким образом можно осуществить следующие превращения:



31. Приведите механизмы реакций:



32. Предложите способы получения следующих продуктов из соединений, содержащих не более 8 атомов углерода:



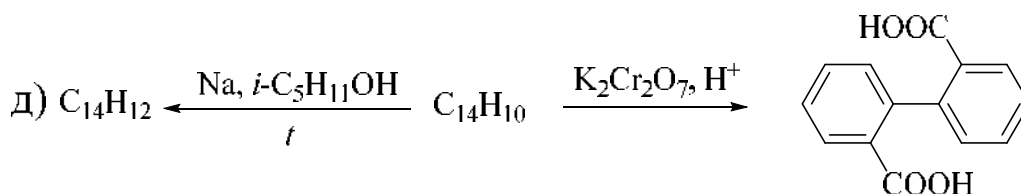
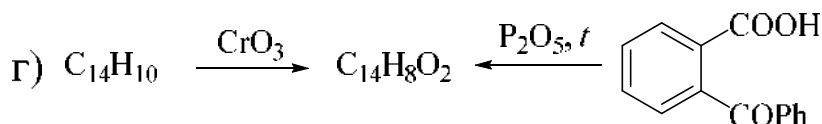
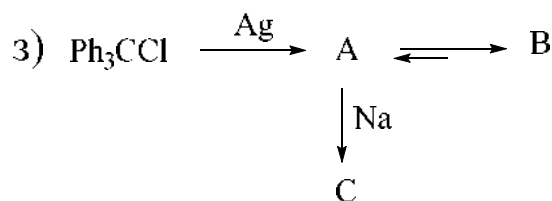
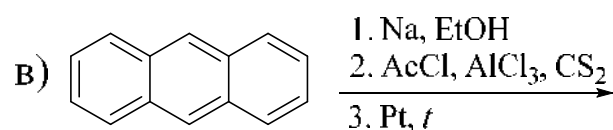
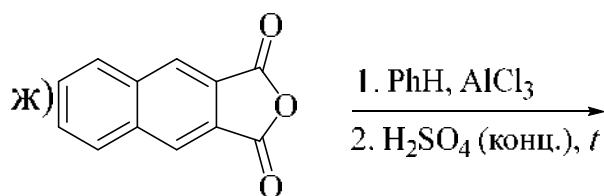
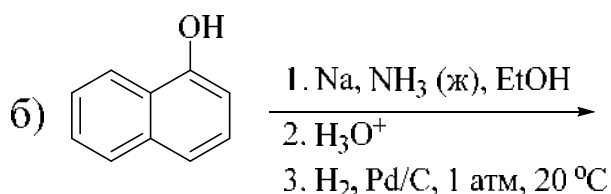
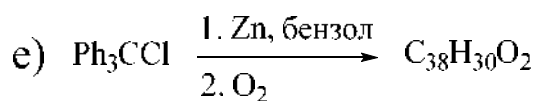
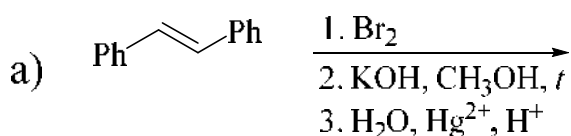
33. С помощью алкилирования по Фриделю – Крафтсу получите:

а) ди-*n*-толилметан; б) *n*-этоксифенилметан.

34. При алкилировании бензола по Фриделю – Крафтсу бензилхлоридом в качестве побочного продукта образуется углеводород состава $C_{20}H_{18}$, который при гидрировании превращается в соединение с брутто-формулой $C_{20}H_{36}$. Установите строение побочного продукта.

35. Из нафталина и любых необходимых реагентов получите 9-пропилфенантрен.

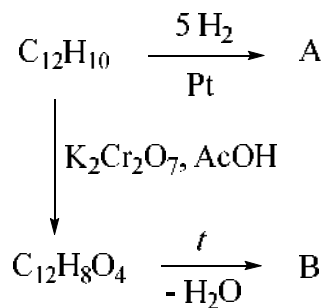
36. Расшифруйте схемы превращений:



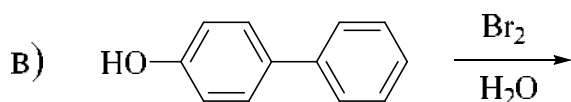
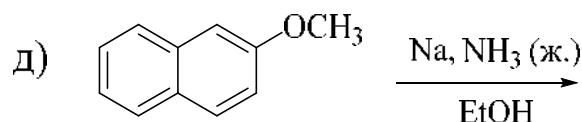
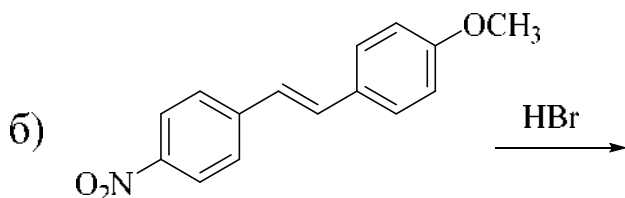
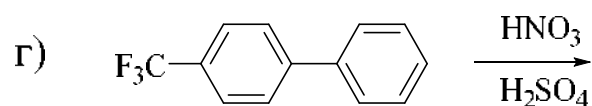
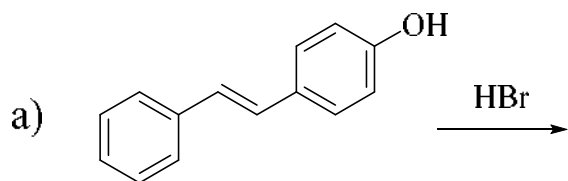
37. Учитывая, что ацилирование фенантрена в положение 2 протекает с низким выходом, как можно получить 2-ацетилфенантрен из фенантрена?

38. При окислении хромовой смесью углеводорода с брутто-формулой $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$ была выделена только бензойная кислота. Каково его строение?

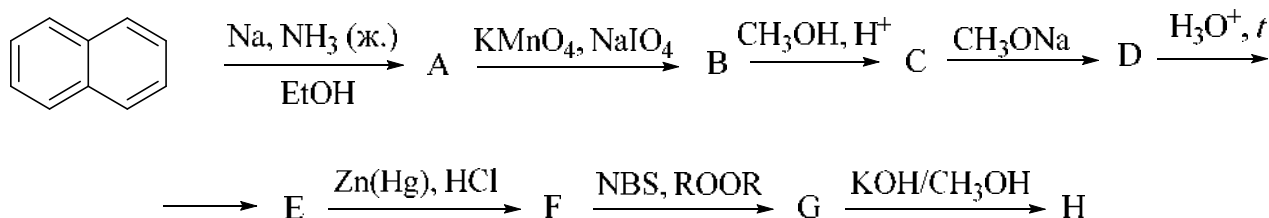
39. Расшифруйте схему превращений:



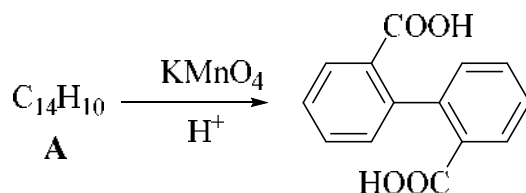
40. Приведите уравнения реакций:



41. Расшифруйте схему превращений:



42. Установите строение углеводорода А.



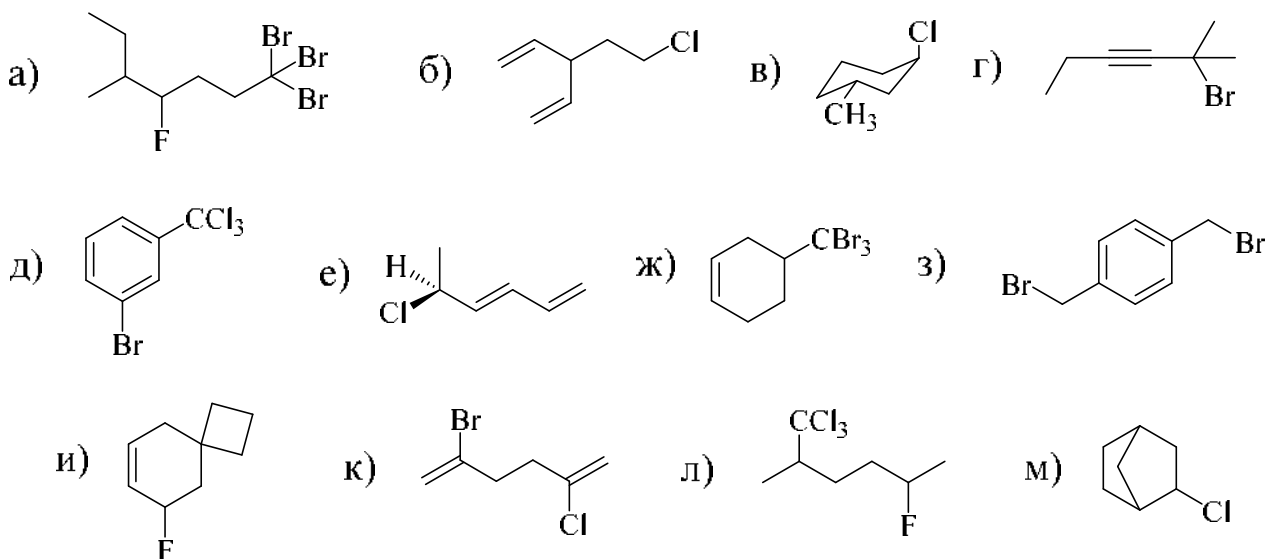
43. При обработке углеводорода $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ озоном, а затем цинком в уксусной кислоте получены бензальдегид и глиоксаль (этандиаль). Каково строение этого углеводорода?

10. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ И НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

1. Напишите структурные и пространственные изомеры всех соединений с брутто-формулой C_3H_6BrCl . Назовите их по номенклатуре IUPAC.

2. Напишите структурные формулы и назовите по номенклатуре IUPAC все дифторзамещенные производные бутена-1. Какие из соединений могут существовать в виде геометрических и оптических изомеров?

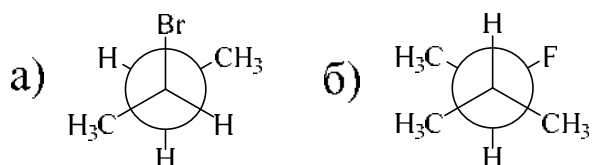
3. Назовите галогенпроизводные углеводородов по систематической номенклатуре:



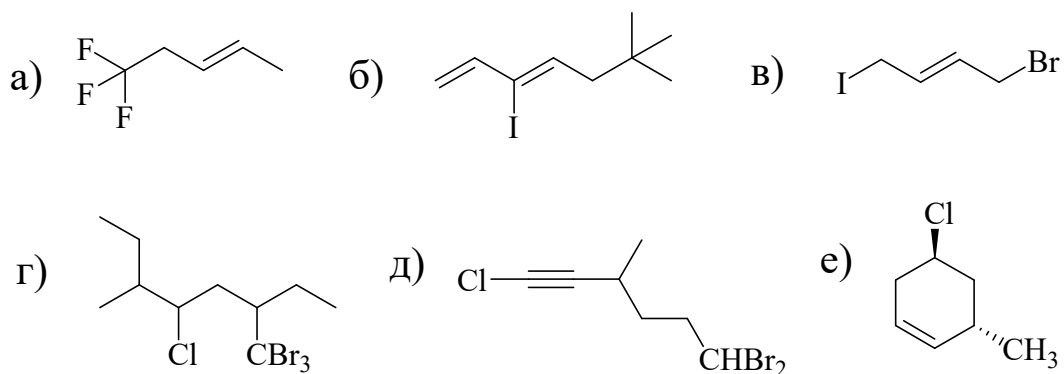
4. Напишите структурные формулы следующих соединений:

а) 3-бром-1,1-дихлорпентан; б) 2-метил-1,2,3-трихлорпентан;
в) 2-иод-3-этилгексан; г) (трибромметил)циклобутан; д) *транс*-1-(бромметил)-2-(2-хлорэтил)циклопентан.

5. По проекциям Ньюмена установите конфигурацию галогенпроизводных углеводородов. Назовите их по систематической номенклатуре.

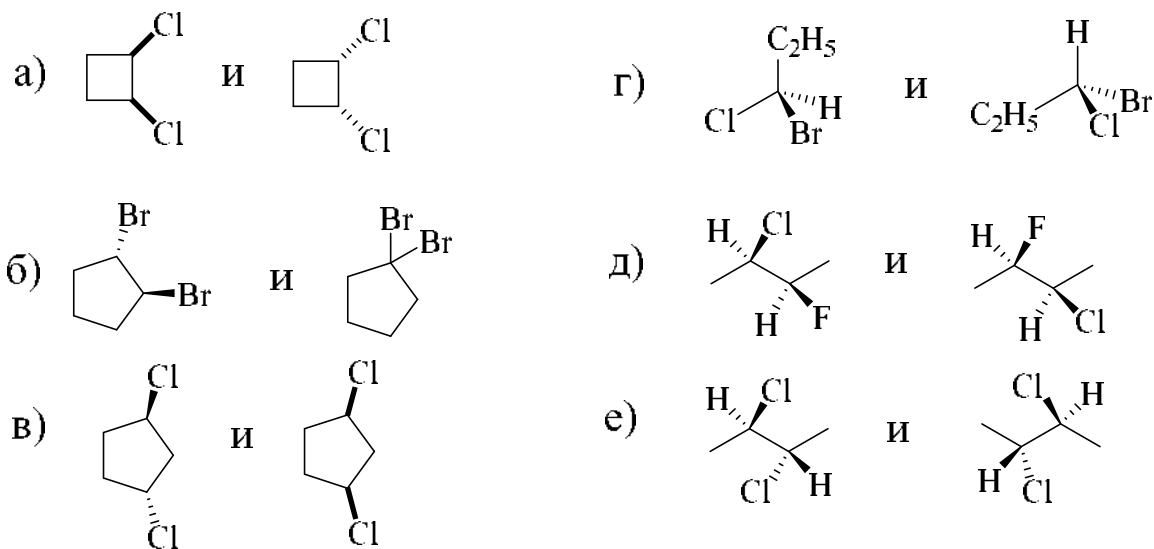


6. Назовите по IUPAC следующие соединения (с указанием стереохимии):



7. Для чистого (+)-2-бромбутана $[\alpha]_D^{25} = +23.1^\circ$. Какой угол будет наблюдаться для образца (+)-2-бромбутана с оптической чистотой 75 %? Каково % содержание (–) - и (+)-энантиомеров в этом образце?

8. Укажите для следующих пар структур, являются ли они энантиомерами, диастереомерами, структурными изомерами или одним и тем же соединением:



Назовите галогенпроизводные по номенклатуре IUPAC.

9. Приведите клиновидные проекции для:

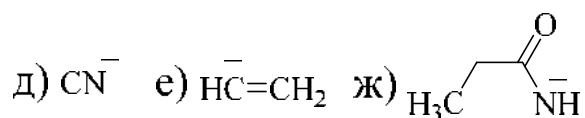
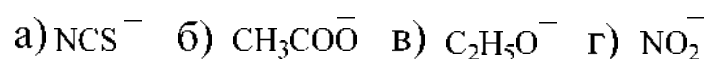
а) (1*S*,2*S*,3*R*)-1,2-дихлор-3-этилциклогексана; б) (2*R*,3*S*)-3-метил-2-хлорпентана.

10. Приведите схемы синтеза 2-бромпропана из пропилена, пропана, пропина, 1-пропанола, изопропанола и получите из него:
- а) пентан; б) 1-бромпропан; в) изопропилацетат; г) 2,2-дихлорпропан; д) 2-иодпропан.
11. Получите из ацетилен:
- а) винилбромид; б) хлористый этилиден; в) трибромэтилен; г) пентахлорэтан.
12. Каким образом можно осуществить следующие превращения:
- а) метилацетилен $\rightarrow$ 2,2-дибромпропан;
б) ацетилен $\rightarrow$ 1,1-дибромэтан;
в) *n*-пропилхлорид $\rightarrow$ изопропилбромид;
г) 4-метилпентанол-2 $\rightarrow$ 2,3-дихлор-4-метилпентан.
13. Охарактеризуйте полярность и поляризуемость связей C–H, C–Cl, C–Br, C–I. Почему иодиды обладают наибольшей реакционной способностью в реакциях нуклеофильного замещения?
14. Предскажите более сильный нуклеофил в каждой паре:
- а) HS^- и H_2S ; б) CH_3NH^- и CH_3NH_2 ; в) Cl^- и CH_3S^- ; г) PMe_3 и SMe_2 ; д) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Se}^-$ и Br^- ; е) CH_3SH и CH_3SeH ; ж) Me_2NH и Me_2PH ; з) CH_3S^- и *i*- PrS^- ; и) CH_3O^- и *t*- BuO^- ; к) AcO^- и H_2O ; л) CN^- и CH_3O^- .
15. Расположите частицы в порядке увеличения основности и нуклеофильности в протонном растворителе:
- а) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, H_2O , OH^- ; б) Cl^- , Br^- , HSe^- , I^- ; в) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, NH_2^- , $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{N}^-$, NH_3 .
16. Расположите приведенные ионы в ряд по увеличению нуклеофильности:
- а) F^- , OH^- , C_2H_5^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, CH_3NH^- , NH_2^- ;
б) CH_3COO^- , NO_3^- , CH_3O^- , PhO^- .

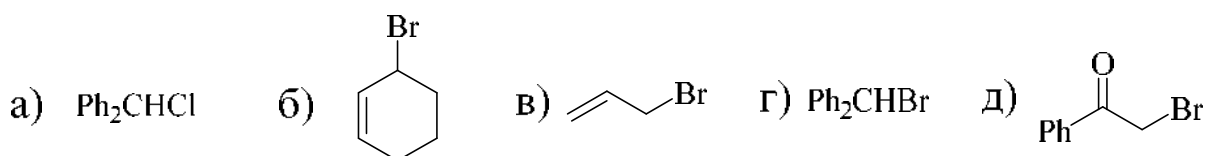
17. Расположите изомерные бутилхлориды в ряд по увеличению реакционной способности в реакциях S_N1 и S_N2 .

18. Представьте механизм взаимодействия 1-бромпропана с метилатом натрия. Какова геометрия переходного состояния? Приведите энергетический профиль реакции. Какие факторы благоприятствуют протеканию реакции по указанному механизму?

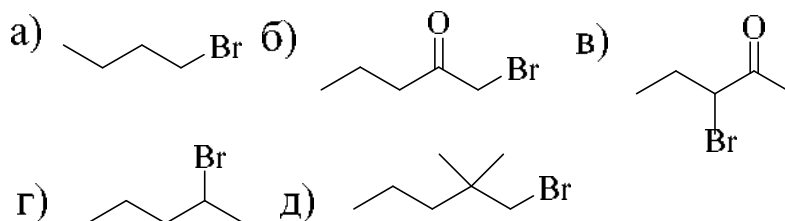
19. Какие нуклеофилы называются амбидентными? Укажите среди приведенных анионов амбидентные. Классифицируйте в них нуклеофильные центры по жесткости и мягкости.



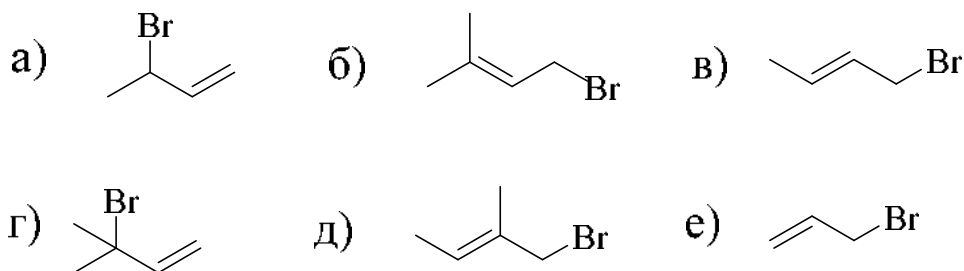
20. Расположите соединения в порядке увеличения скорости гидролиза по механизму S_N1 :



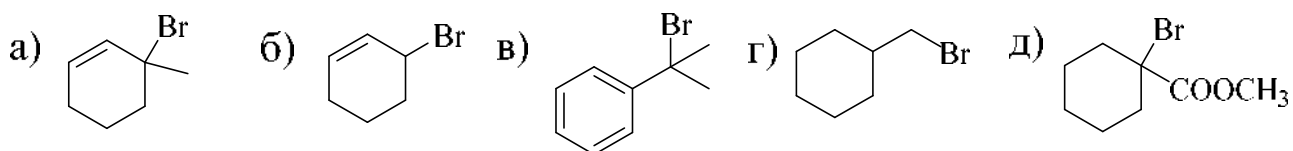
21. Расположите соединения в порядке увеличения скорости реакций по механизму S_N2 :



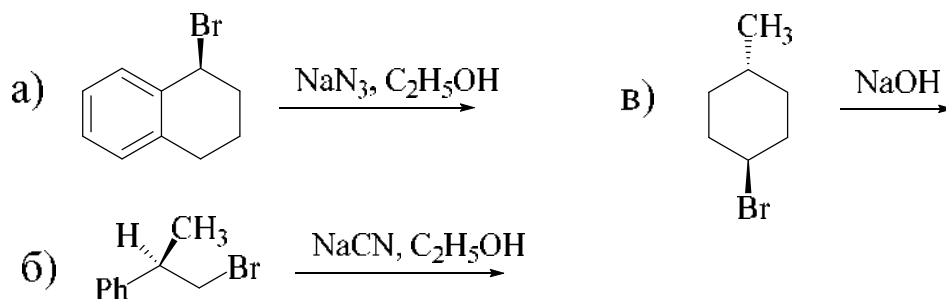
22. Расположите соединения в порядке увеличения реакционной способности в реакциях S_N1 и уменьшения в реакциях S_N2 :



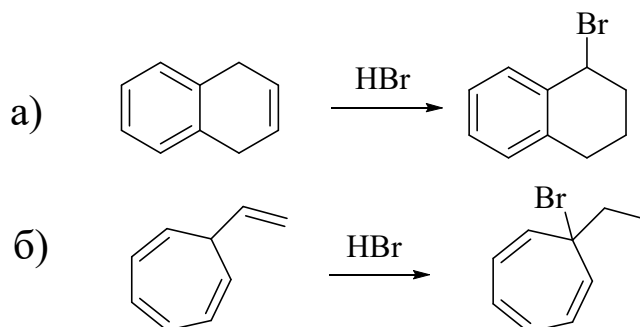
23. Расположите соединения в порядке увеличения скорости реакций по механизму S_N1 :



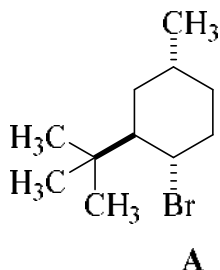
24. Предполагая, что следующие реакции замещения протекают по механизму S_N2 , предскажите строение продуктов с указанием их стереохимии:



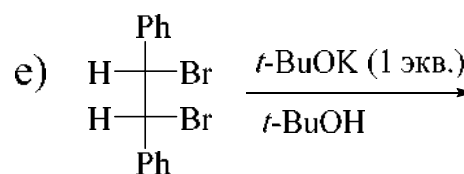
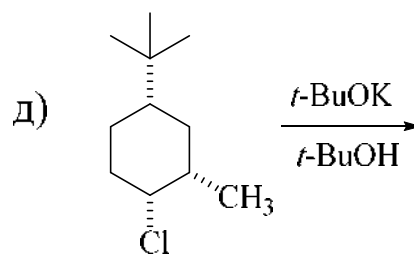
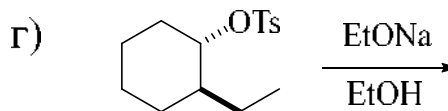
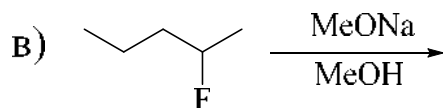
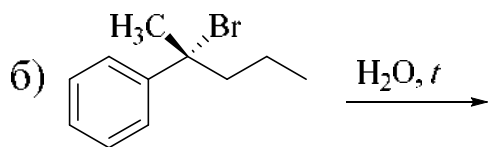
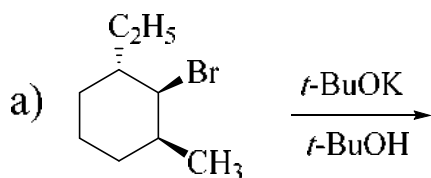
25. Объясните протекание следующих реакций:



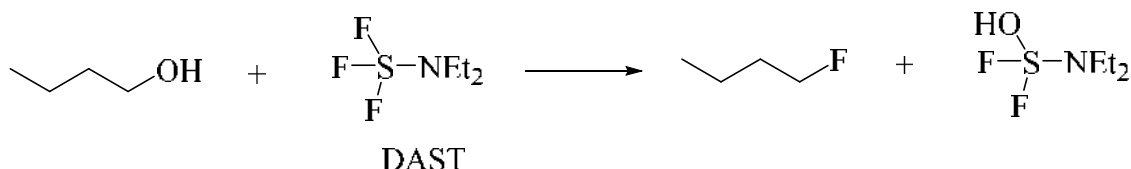
26. Для бромида А нарисуйте две возможные конформации кресла. Какая из них наиболее стабильна? При взаимодействии бромиды А с *трет*-бутилатом калия в *трет*-бутаноле медленно образуется один продукт. Какова его структура? Почему реакция протекает медленно?



27. Напишите продукты реакций:



28. Спирты могут быть превращены в соответствующие алкилфториды под действием диэтиламинотрифторида (DAST). Приведите механизм реакции.



Какой продукт образуется при взаимодействии DAST с (*S*)-1-фенилпропан-1-олом?

29. Напишите продукты взаимодействия 1-бромбутана с:

а) NaI; б) Me₂Se в) NaN₃; г) Me₃As; д) CH₃NH₂; е) CH₃CH₂SNa; ж) CH₃COOAg.

30. С учетом стереохимии напишите продукты следующих реакций S_N2:

а) (R)-2-хлоргексан + NaSH; б) (S)-2-бромгексан + NEt₃; в) (3R,4R)-4-иод-3-метилгептан + C₂H₅SeK; г) *мезо*-2,4-дибромпентан + NaCN (2 экв.); д) *транс*-1-бром-4-метилциклогексан + NaCN.

31. Предложите способ превращения (R)-2-бромоктана в (R)-2-октан-тиол.

32. Объясните следующие факты:

а) При обработке (S)-2-иодгексана раствором NaI оптическая активность исходного соединения исчезает.

б) При обработке (2S,3R)-2-бром-4-хлорпентана избытком NaCN оптическая активность исчезает, а при обработке (2S,3R)-2-бром-3-метилпентана раствором NaI в ацетоне сохраняется.

в) При обработке 1-иод-5-хлорпентана 1 экв. метилселенида натрия CH₃SeNa замещается только один атом галогена (какой?).

г) (R)-3-Бром-3-метилгексан рацемизируется при растворении в нитрометане.

д) При нагревании (2R,3R)-2-иод-3-метилгексана в метаноле образуется смесь двух стереоизомерных метиловых эфиров.

е) При взаимодействии *трет*-бутилового эфира метансульфокислоты с эквимольными количествами NaF и NaBr в полярном апротонном растворителе образуется 75 % 2-метил-2-фторпропана и только 25 % 2-бром-2-метилпропана.

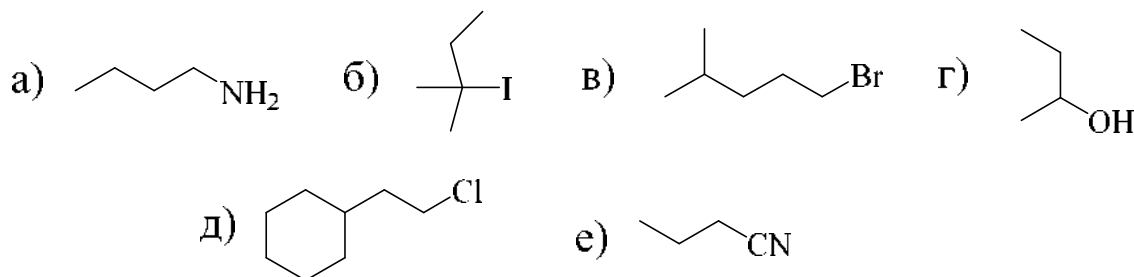
ж) Скорость элиминирования *цис*-1-бром-4-*трет*-бутилциклогексана пропорциональна концентрации как субстрата, так и основания, тогда как для *транс*-изомера скорость реакции пропорциональна только концентрации субстрата.

33. При обработке 4-хлор-1-бутанола гидроксидом натрия в ДМФА образуется соединение с брутто-формулой C_4H_8O . Предложите его структуру и механизм образования.

34. Напишите механизм реакции между бромэтаном и этилатом натрия в этаноле. Как скажется на скорости протекания реакции замена:

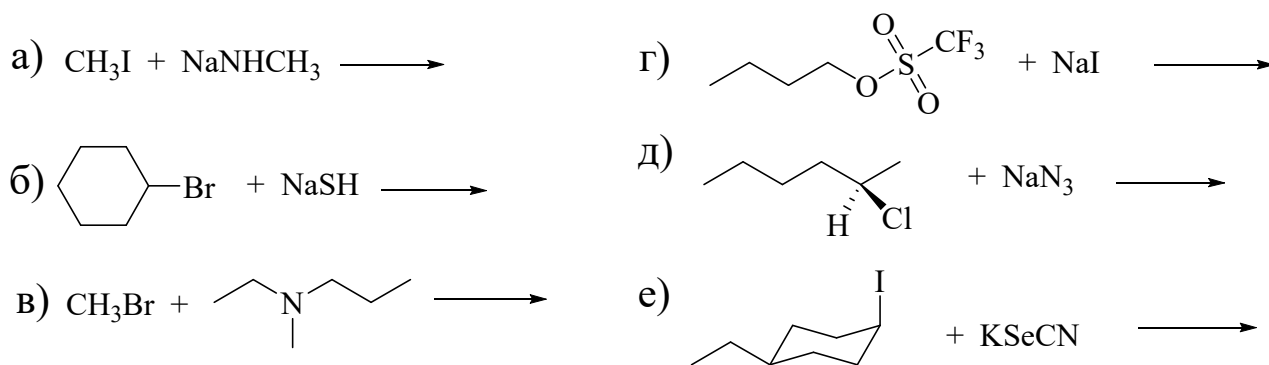
а) бромэтана на фторэтан; б) бромэтана на бромметан; в) этилата натрия на этантиолят натрия C_2H_5SNa ; г) этанола на ДМФА?

35. Какие из перечисленных соединений в условиях реакции S_N2 с заметной скоростью будут реагировать с NaN_3 в этаноле:

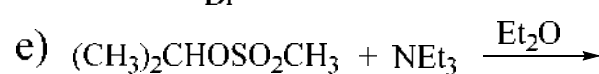
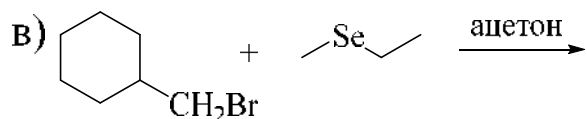
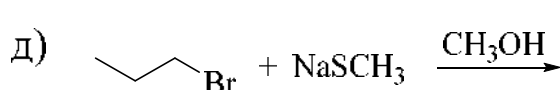
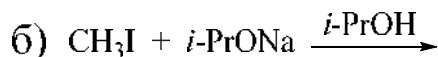
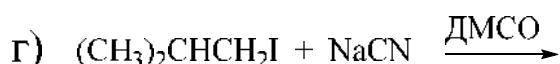
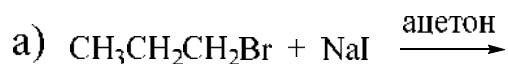


[Значения pK_a : 4.6 (HN_3), 35 (NH_3), -10.0 (HI), -9.0 (HBr), 15.7 (H_2O), -8.0 (HCl), 9.2 (HCN)].

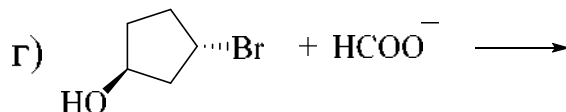
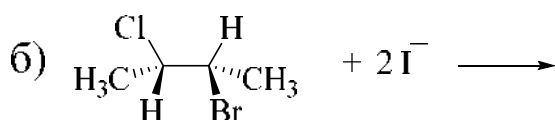
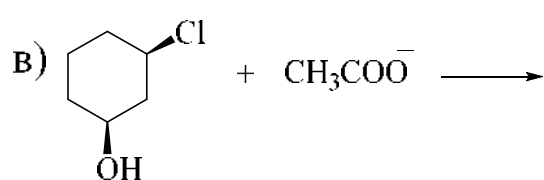
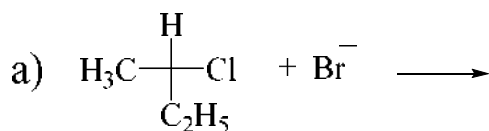
36. Приведите продукты реакций:



37. Приведите продукты реакций, протекающих по механизму S_N2:

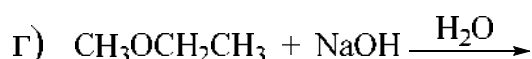
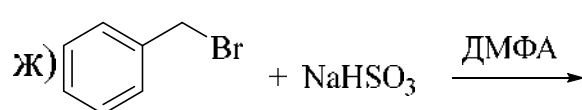
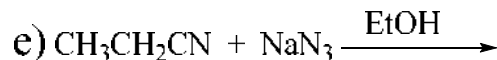
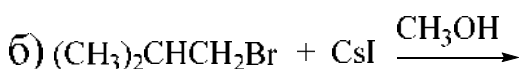
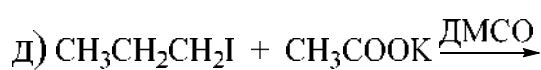
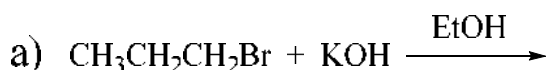


38. Припишите *R,S*-конфигурацию всем исходным оптически активным соединениям и напишите следующие S_N2-реакции с их участием с указанием стереохимии продуктов. Все ли продукты оптически активны?

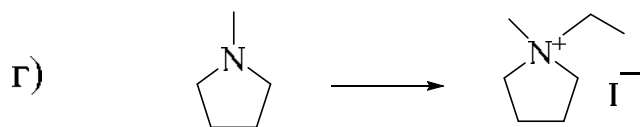
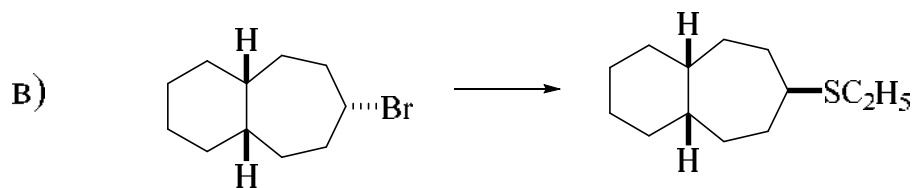
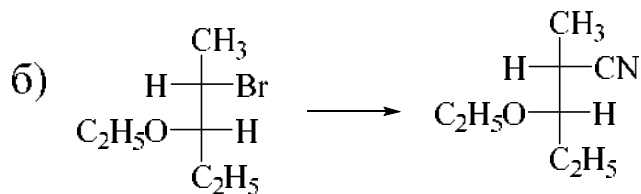
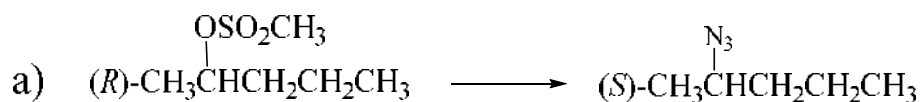


39. С целью получения оптически чистого (*R*)-2-иодгептана был приготовлен раствор (*S*)-2-хлоргептана в ацетоне, затем прибавлен избыток NaI и реакционная смесь перемешивалась в течение недели. Выход 2-иодгептана оказался высоким, но продукт получился рацемическим. В чем заключается ошибка?

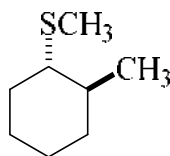
40. Какие из перечисленных реакций будут протекать? Приведите продукты.



41. Предложите реагенты для осуществления следующих трансформаций:



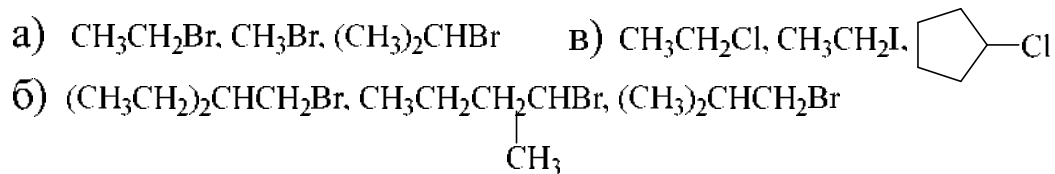
42. Предложите способ получения *транс*-1-метил-2-(метилтио)циклогексана



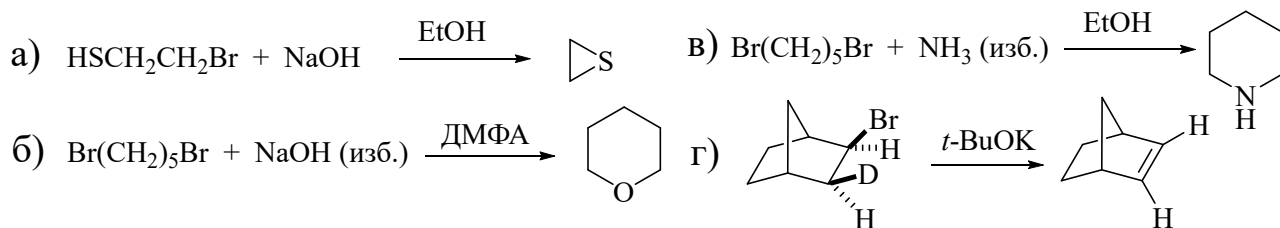
из:

а) *цис*-2-метил-1-хлорциклогексана; б) *транс*-2-метил-1-хлорциклогексана.

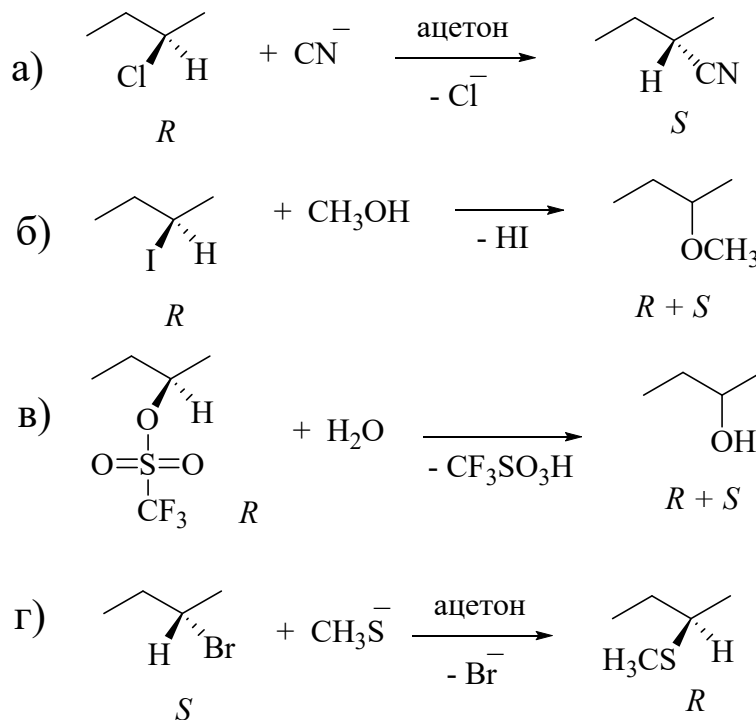
43. Расположите соединения в ряд по увеличению реакционной способности в S_N2 -процессах:



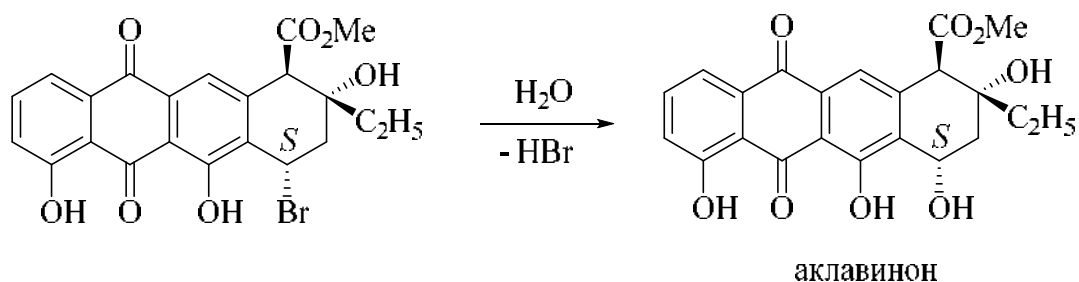
44. Объясните направление следующих реакций:



45. Объясните направление протекания реакций:



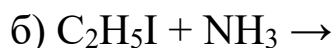
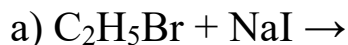
46. Аклавинон является компонентом мощного противоракового препарата антрациклинового ряда – аклациномицина А и может быть получен из соответствующего бромида при гидролизе. Как можно объяснить причину сохранения конфигурации?



47. Напишите реакции бромэтана с:

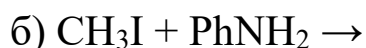
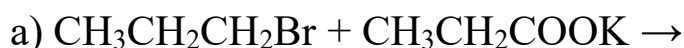
а) Na , t ; б) $\text{HI}_{\text{конц}}$, t ; в) NaCN ; г) Na_2O_2 ; д) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOAg}$; е) KNO_2 , ДМФА, t ; ж) CH_3OK , CH_3OH ; з) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; и) NaSCN .

48. Представьте механизмы следующих реакций:



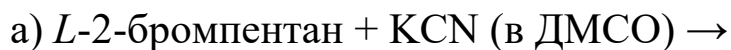
Выберите наиболее подходящий растворитель для их осуществления: этанол или ацетон.

49. В каком растворителе (толуол, водный этанол, ДМФА, диэтиловый эфир) целесообразно проводить следующие реакции:



Ответ поясните.

50. Напишите продукты следующих реакций:



51. Взаимодействие 1-хлорбутана с NaOH в водном этаноле катализируется NaI. Напишите механизм, объясняющий катализ иодид-анионом. Какова стереохимия продуктов данной реакции при использовании в качестве субстрата (*S*)-1-хлор-1-*D*-бутана в случае катализируемой иодидом натрия и некатализируемой реакции?

52. Ответьте на вопросы:

а) Почему скорость гидролиза *трет*-бутилбромида в 80%-ном этаноле при 55 °C в $5 \cdot 10^5$ раз больше, чем у изопропилбромида?

б) Почему аллилбромид проявляет высокую реакционную способность, а неопентилбромид низкую в реакциях, протекающих как по $\text{S}_{\text{N}}1$ механизму, так и $\text{S}_{\text{N}}2$?

в) Почему превращение $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OCOCH}_3$ лучше проводить нагреванием *трет*-бутилбромида в уксусной кислоте, чем в воде, содержащей CH_3COONa ?

г) Почему (*S*)-4-иод-3,3-диметилгексан не рацемизируется под действием иодид-ионов?

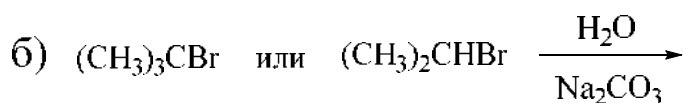
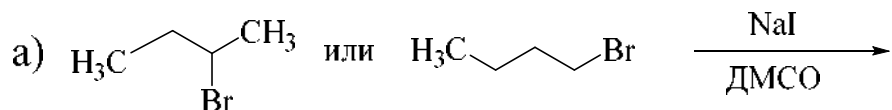
53. Какие нуклеофилы называются амбидентными? Предскажите главный продукт в следующих реакциях:

а) 1-бромпентан + NaNO_2 (в ДМСО) $\rightarrow$

б) 2-бромпентан + AgCN (в 80%-ном этаноле) $\rightarrow$

в) изобутилхлорид + KCN (в ДМФА) $\rightarrow$

54. Какая реакция в каждой паре будет протекать быстрее и почему:

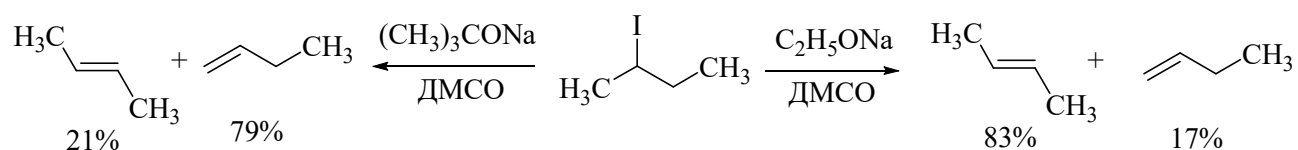


55. 3-Хлорбутен-1 реагирует с этанолом с образованием смеси 3-этоксидбутена-1 и 1-этоксидбутена-2. Если же реакцию вести с этилатом натрия в этаноле, то преимущественно образуется 3-этоксидбутен-1. Объясните эти факты.

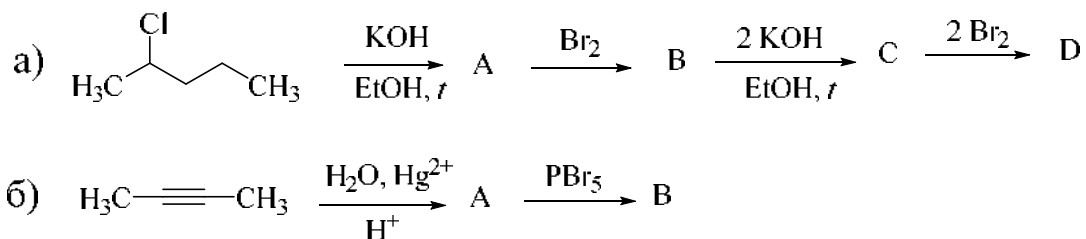
56. Какие алкены преимущественно образуются при дегидрогалогенировании (NaOH , этанол, t) следующих галогенпроизводных:

а) 2-хлоргексан; б) 1-бромбутан; в) 3-хлор-2-метилгексан. Сформулируйте правило Зайцева и дайте ему теоретическое обоснование.

57. Объясните направление и стереохимический результат следующих реакций:



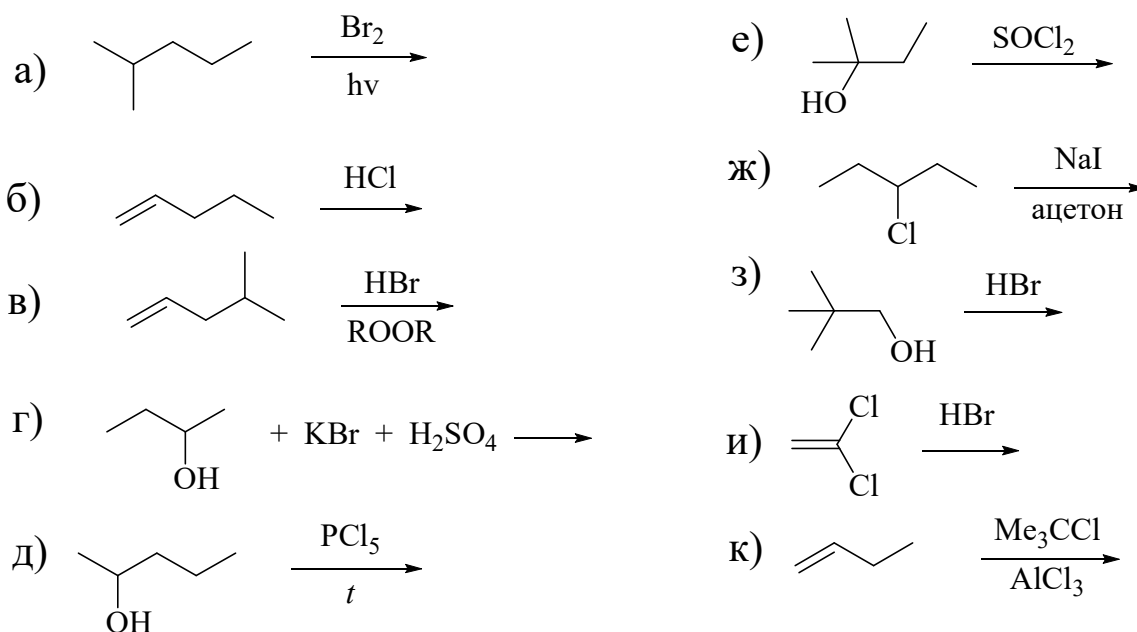
58. Расшифруйте схемы превращений:



59. Предложите способы получения:

а) 2-бромбутана из 1-хлорбутана; б) 2-хлор-3-метилбутана из 2-метилбутана; в) 1-иод-2-метилпропана из изобутилена.

60. Какие галогенпроизводные являются продуктами следующих реакций:



61. При хлорировании бутена-1 при высокой температуре получено галогенпроизводное $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}$, которое при гидролизе дает смесь двух изомерных соединений состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. Установите структуру соединений $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}$ и $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.

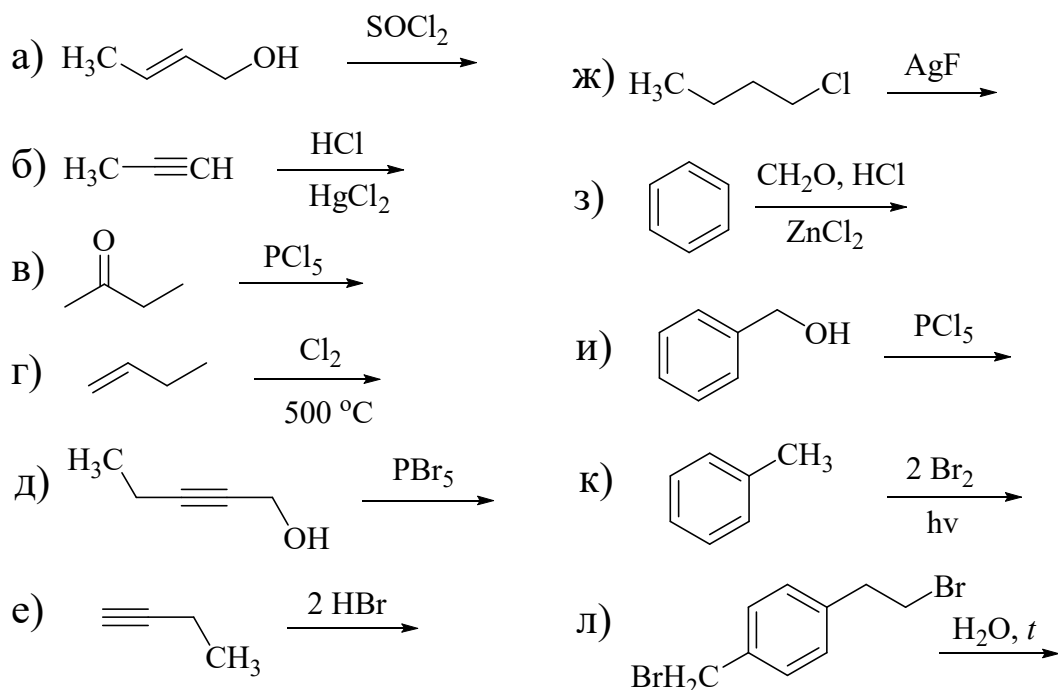
62. При гидролизе третичного аллилгалогенида состава $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$ и изомерного ему первичного аллилгалогенида образуется смесь двух изомерных спиртов А и В. Приведите структуры исходных аллилгалогенидов и спиртов А и В.

63. Соединение $C_4H_8Br_2$, не имеющее хиральных центров, при нагревании со спиртовым раствором щелочи образует соединение C_4H_6 , которое легко полимеризуется. При озоноллизе полимера с последующим восстановительным расщеплением главным продуктом является янтарный альдегид $HOCH_2CH_2CHO$. Установите строение $C_4H_8Br_2$.

64. Из 2-бромбутана получите:

- а) *транс*-2-бутен; б) *эритро*-3-хлорбутанол-2; в) *трео*-бутандиол-2,3; г) *мезо*-2,3-дибромбутан.

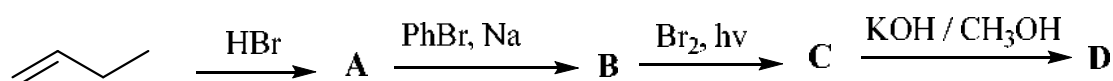
65. Назовите соединения, являющиеся продуктами следующих реакций:



66. Какие из приведенных реакций протекают по механизму S_N ?

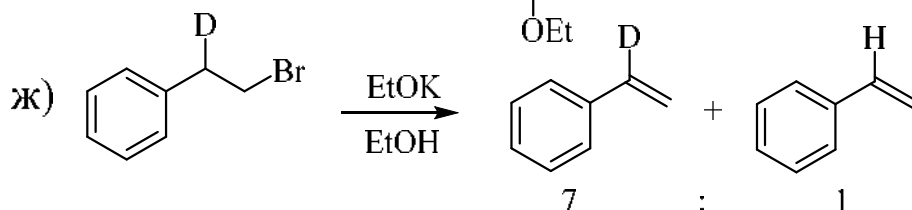
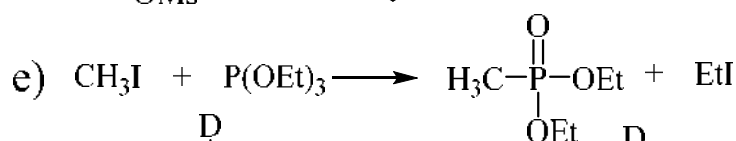
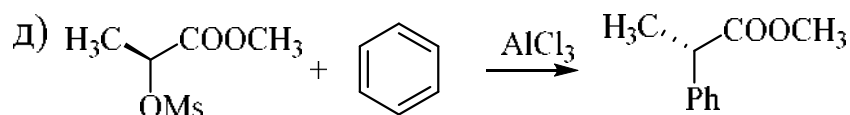
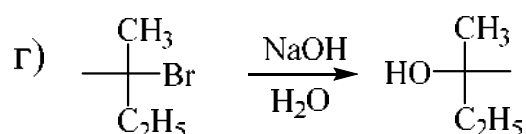
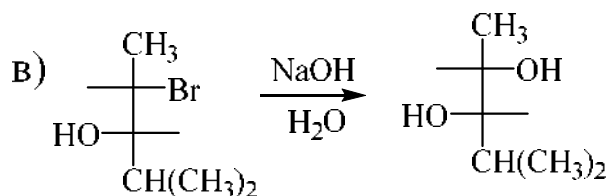
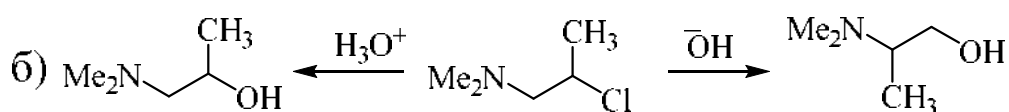
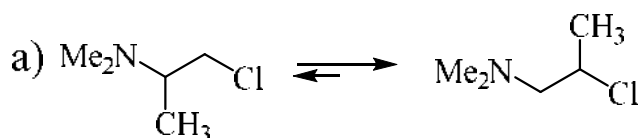
- а) бромэтан и этилат натрия в этаноле;
 б) *трет*-бутилбромид и KOH в этаноле при нагревании;
 в) обесцвечивание бромной воды аллилхлоридом;
 г) диметилсульфид и 1-бромпропан в этаноле.

67. Расшифруйте схему превращений:

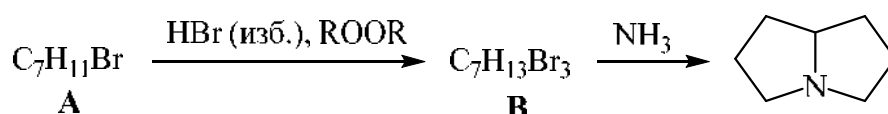


68. Два изомера состава $C_4H_6Br_2$ были подвергнуты озонолиту. Один из них дал при этом формальдегид и 2,3-дибромпропаналь, а другой – бромуксусный альдегид. Напишите формулы изомеров и реакции их получения из соответствующего диена.

69. Объясните направление протекания следующих реакций:



70. Приведите структурные формулы соединений А и В:



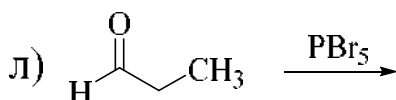
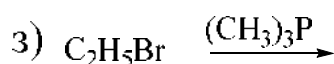
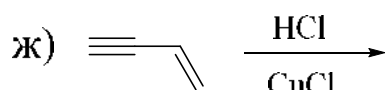
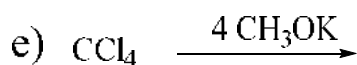
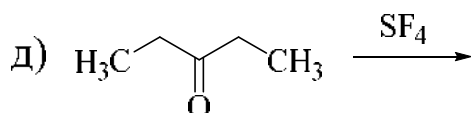
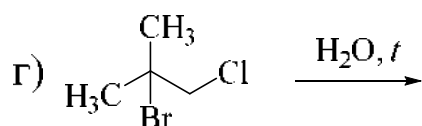
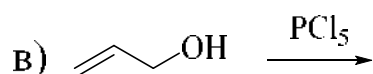
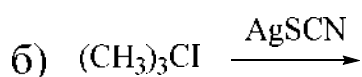
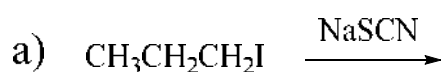
71. В каком растворителе – ДМФА или метаноле – скорость взаимодействия цианида натрия с бромэтаном будет больше? Ответ поясните.

72. При взаимодействии бромалкана с NaCN в ДМСО образуется продукт А, гидролизующийся в кислой среде с образованием 2-метилбутановой кислоты. Тот же бромалкан в реакции с AgCN дает изомер соединения А, при гидролизе которого образуется 2-бутанами́н и муравьиная кислота. Установите структуры неизвестных соединений, напишите уравнения реакций.

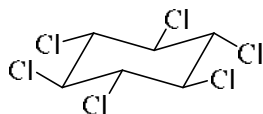
73. (*S*)-втор-Бутилбромид в ДМСО в присутствии NaI рацемизуется, причем скорость реакции пропорциональна концентрации иодид-иона. По какому механизму протекает указанная реакция?

74. Объясните, почему при взаимодействии 2-метил-2-хлорпентана с этанолом образуется смесь простого эфира и алкена, а в реакции с *трет*-бутанолом практически только алкен.

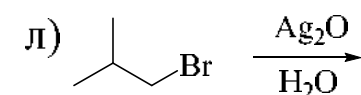
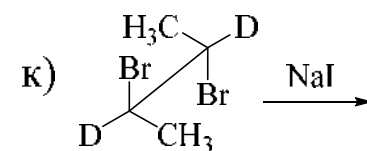
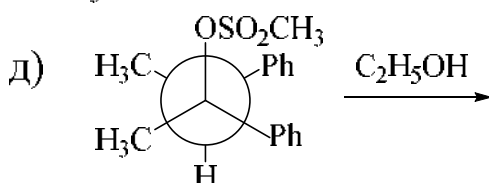
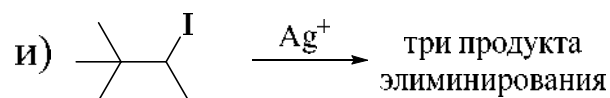
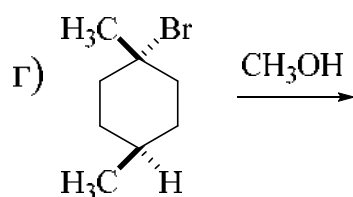
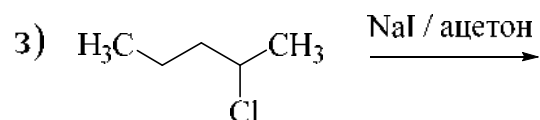
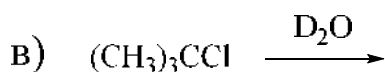
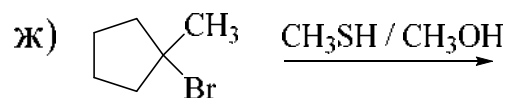
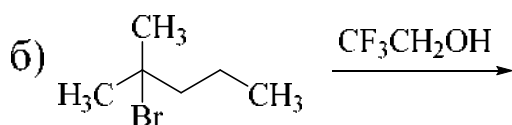
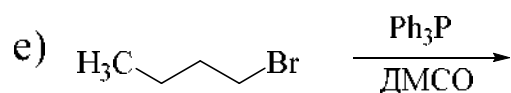
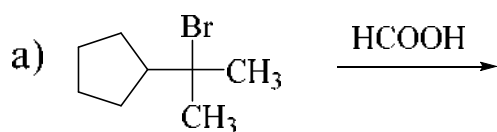
75. Приведите продукты следующих реакций:



76. Изомер 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексана, представленный ниже, подвергается элиминированию по механизму E2 в 7000 раз медленнее любого другого стереоизомера. Объясните данный факт.

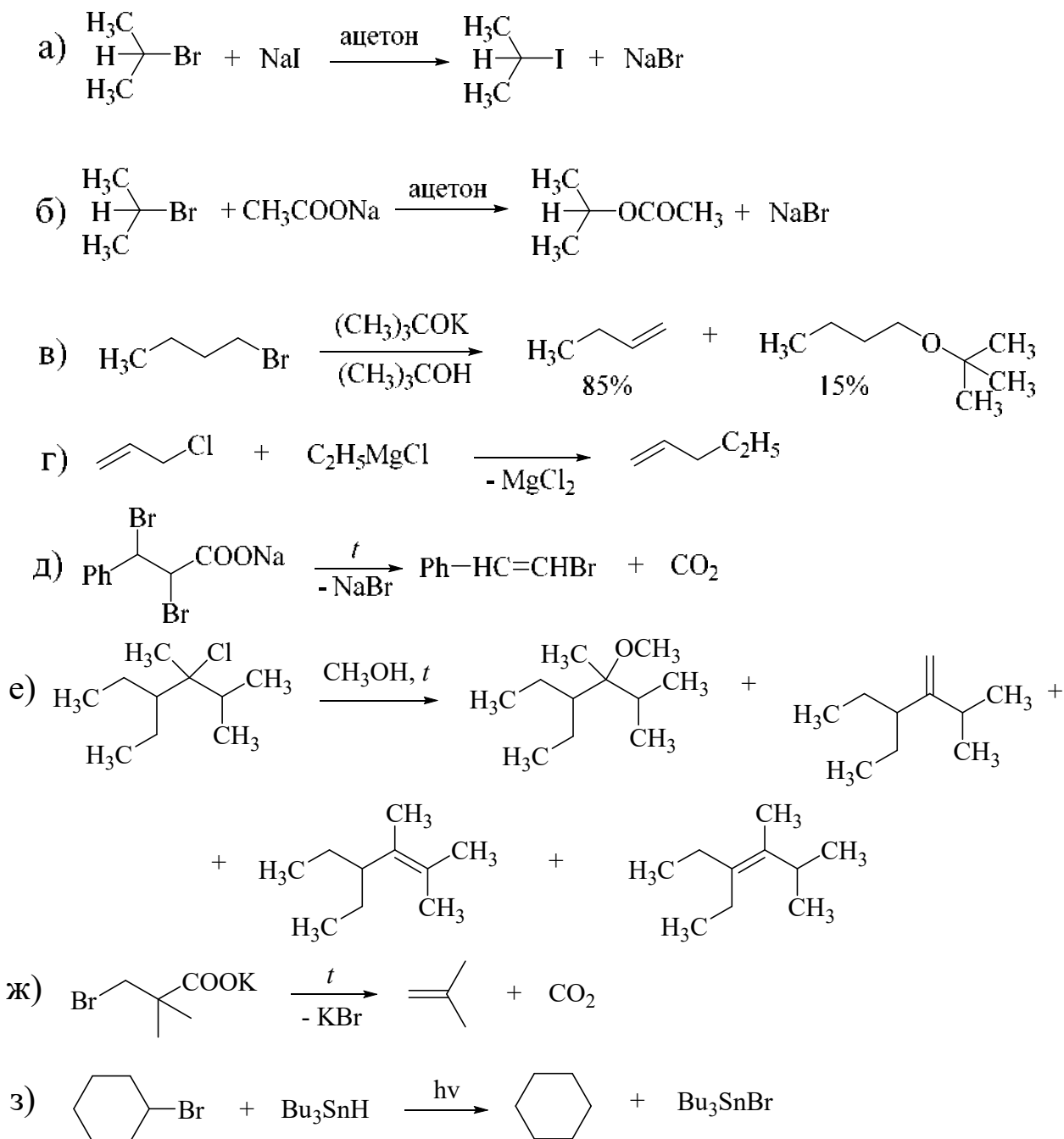


77. Приведите основные продукты следующих реакций:



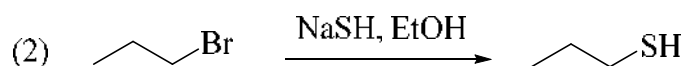
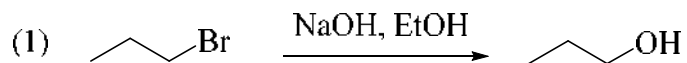
Какие из представленных реакций протекают по механизмам $\text{S}_{\text{N}}1$ и $\text{S}_{\text{N}}2$?

78. По какому механизму протекают следующие реакции:



79. Из (*R*)-2-хлорбутана получите (*R*)- $\text{CH}_3\text{CHN}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$.

80. Две похожие реакции (1) и (2) протекают с разными выходами:



Первая реакция протекает с высоким выходом, а вторая с более низким из-за образования $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$ в качестве побочного продукта.

Объясните механизм образования дипропилсульфида. Почему в первом случае не образуется соответствующий простой эфир?

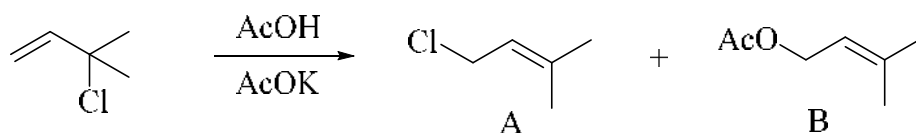
81. Приведите основные продукты реакций указанных в таблице галогеналканов с соответствующими реагентами. Если реакция не протекает, поставьте прочерк. Символами S_N1 , S_N2 , E1 и E2 отметьте механизмы реакций.

Галогеналкан	Реагент			
	H_2O	CH_3SeNa	CH_3ONa	$(CH_3)_3COK$
CH_3Cl				
$CH_3CH_2CH_2Cl$				
$(CH_3)_2CHCl$				
$(CH_3)_3CCl$				

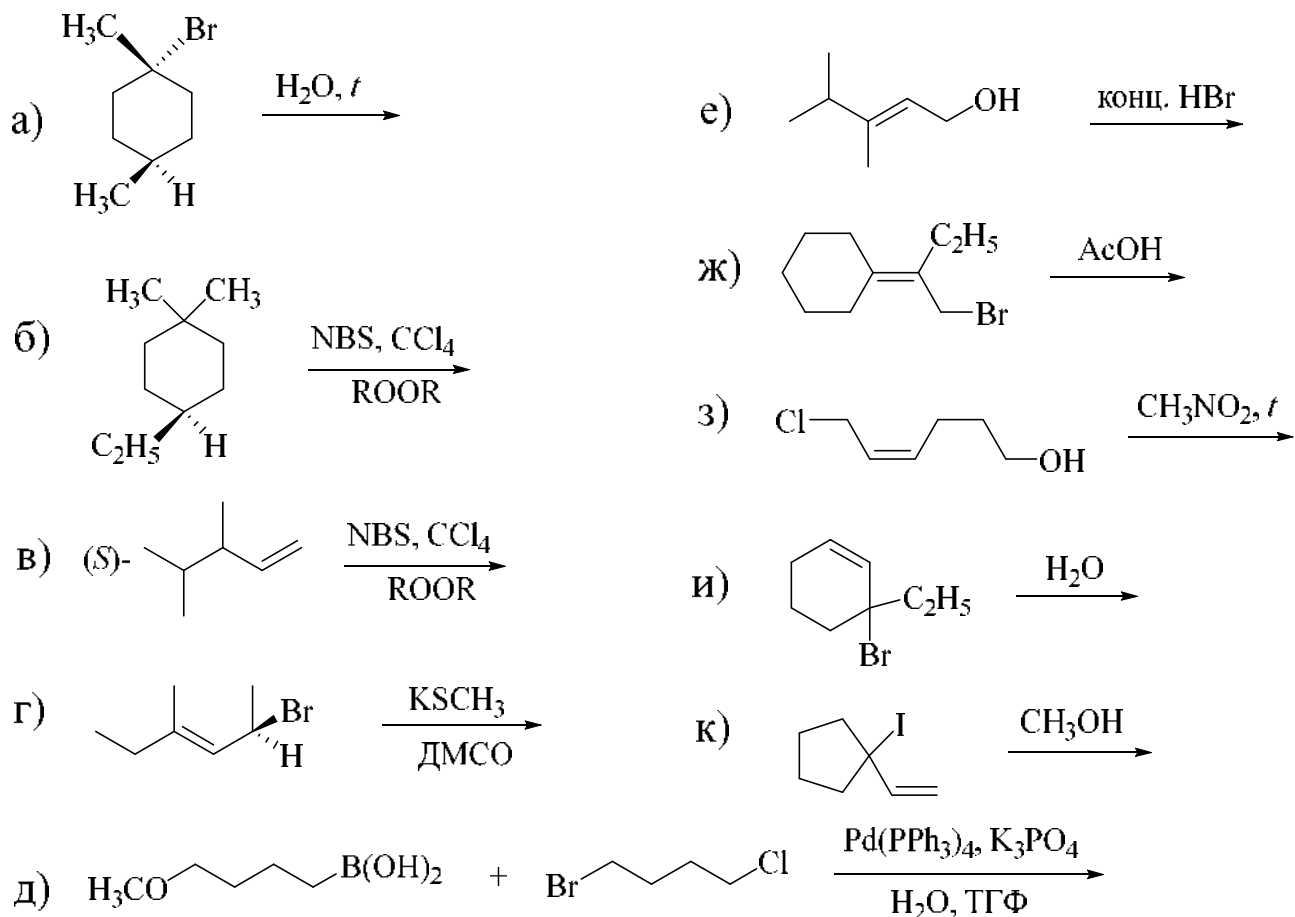
82. Какое строение имеет продукт фотохимического монохлорирования n,n' -дитолилметана?

83. Какой продукт образуется в реакции толуола с эквимольным количеством SO_2Cl_2 при облучении или в присутствии перекиси бензоила? Приведите механизм реакции.

84. При сольволизе 3-метил-3-хлор-1-бутена в уксусной кислоте в присутствии ацетата калия при $25^\circ C$ образуется смесь изомерного хлорида А и небольшое количество ацетата В. При длительной выдержке в реакционной смеси обнаруживается только ацетат В. Объясните данный факт.



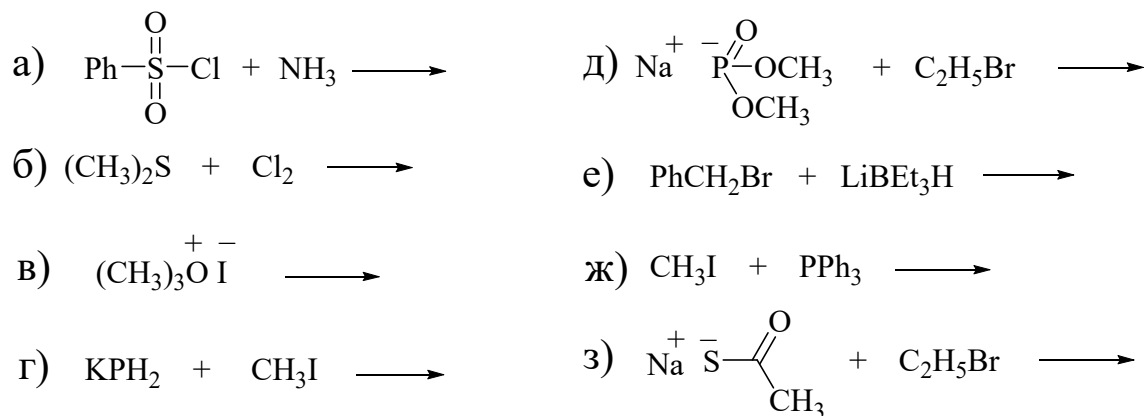
85. Предложите продукт(ы) следующих реакций:



86. Каким образом можно превратить неопентилбромид в неопентилюид?

87. Какие продукты образуются при действии цинковой пыли на *трео*-2,3-дибромпентан и *эритро*-2,3-дибромпентан?

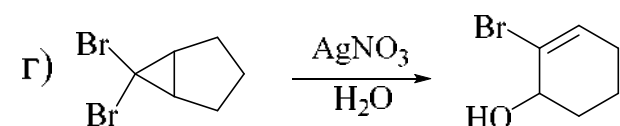
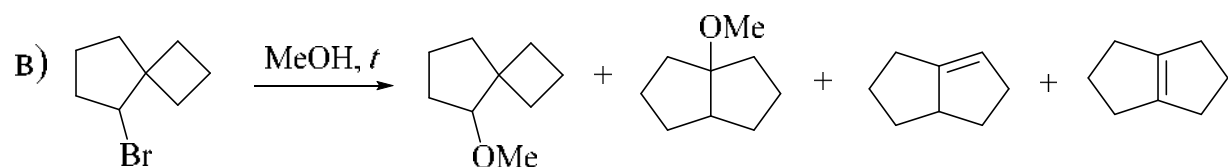
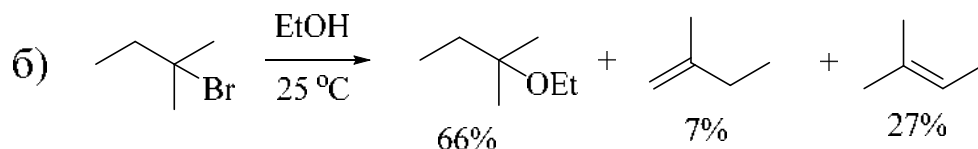
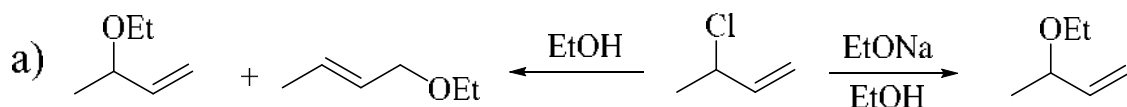
88. Завершите уравнения реакций, протекающих по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$:



89. 1-Хлорбутан реагирует по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$ медленнее, чем

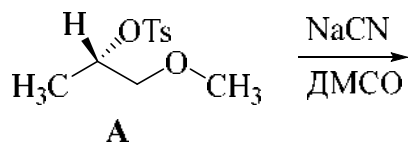
хлорацетон, однако со спиртовым раствором AgNO_3 ($\text{S}_{\text{N}}1$) он взаимодействует значительно быстрее. Объясните данные факты.

90. Объясните образование указанных продуктов в следующих реакциях:



91. Почему α -галогенкетоны в реакциях $\text{S}_{\text{N}}2$ являются одними из самых активных соединений? Почему замещение галогена в них не протекает по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$?

92. При взаимодействии (*S*)-тозилата **A** с NaCN образуется нитрил, также имеющий *S*-конфигурацию. Объясните данный факт.



93. Сравните скорости реакций $\text{S}_{\text{N}}2$:

а) замещение иодид-ионом в $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OTs}$; б) замещение ацетат-ионом в $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ и циклопентилбромиде; в) взаимодействие ацетиленида натрия с 1-бромпропаном в бензоле и ацетонитриле.

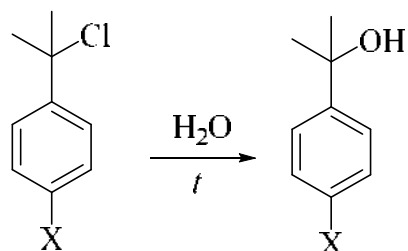
94. Тозилат (*2R,3S*)-3-фенилбутан-2-ола под действием EtONa подвергается $\text{E}2$ -элиминированию с образованием (*Z*)-2-фенилбут-2-ена.

Объясните стереохимический результат этой реакции.

95. Для реакции бензилхлорида с плохо растворимым в ацетонитриле ацетатом калия время полупревращения составляет 685 ч. Однако при добавлении 18-краун-6 оно сокращается до 3.5 ч. Объясните данный факт.

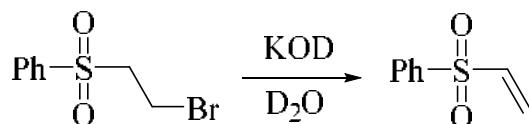
96. Реакция бензилбромиды с PPh_3 в кипящем ксилоле завершается за несколько дней, однако при добавлении небольших количеств LiI протекает за 2 ч. Почему?

97. Объясните, почему скорость реакции



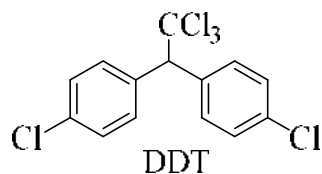
уменьшается в ряду: $\text{X} = \text{NMe}_2 > \text{OMe} > \text{Ph} > \text{Cl}$?

98. Если реакцию



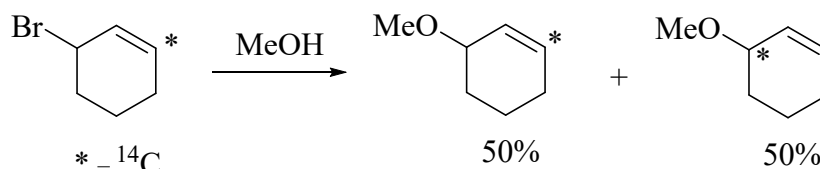
проводить не до конца, то в реакционной массе будет обнаруживаться исходное соединение, дейтерированное по метиленовой группе, соседней с PhSO_2 . Какой механизм согласуется с этим наблюдением?

99. При обработке DDT этилатом натрия в этаноле он подвергается дегидрогалогенированию. При замене метинового атома водорода на дейтерий скорость реакции уменьшается в 3.8 раза. Использование в качестве растворителя $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ не приводит к введению трития в неподвергшийся дегидрогалогенированию DDT. Какой механизм дегидрогалогенирования согласуется с подобными экспериментальными данными?



100. Объясните следующие экспериментальные факты:

а) Изотопная метка в 3-бромциклогексене распределяется поровну после реакции с метанолом.



б) Скорость реакции *цис*-4-*трет*-бутилбромциклогексана с PhS^- в 58 раз больше, чем с *транс*-изомером.

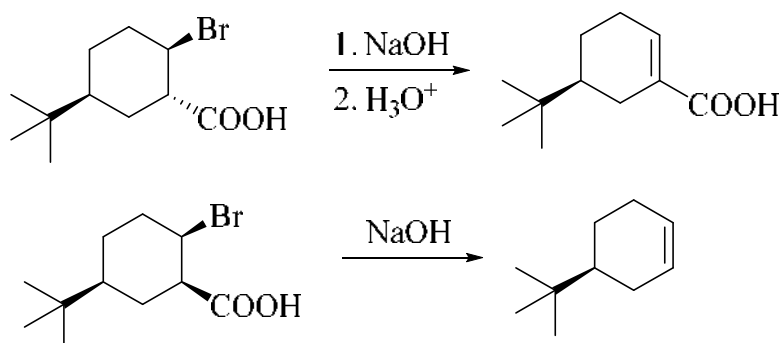
в) Скорость реакции Me_3CBr с водой при pH 8 с образованием Me_3COH пропорциональна $[\text{Me}_3\text{CBr}]$, но скорость реакции с Ph_3CBr в тех же условиях пропорциональна $[\text{Me}_3\text{CBr}] \cdot [\text{OH}^-]$.

г) Скорость взаимодействия бензилбромида с водой в муравьиной кислоте не зависит от концентрации воды. В тех же условиях 4-метилбензилбромид реагирует в 58 раз быстрее.

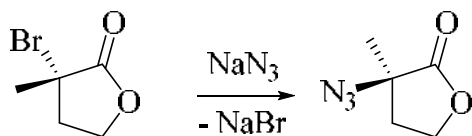
101. Какое галогенпроизводное легко вступает в реакции по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$:



102. Объясните различное направление реакций:

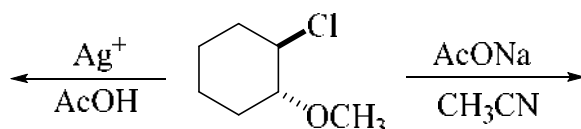


103. Реакции S_N2 при третичном атоме углерода протекают крайне редко. Примером такой реакции является взаимодействие α -бромлактона с азидом натрия:



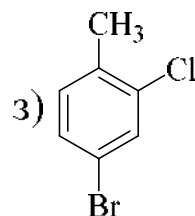
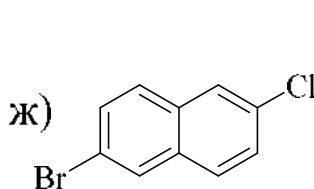
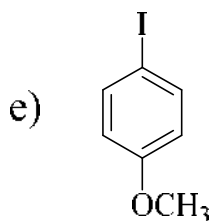
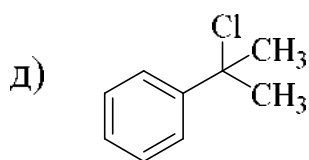
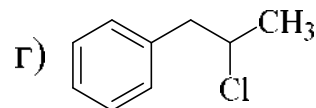
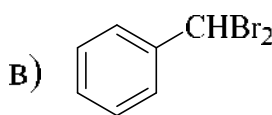
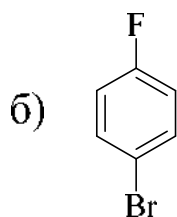
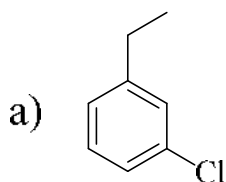
Какие факторы способствуют протеканию этой реакции по механизму S_N2 ? Почему она не протекает по механизму S_N1 ?

104. Одинаковые или разные образуются продукты в следующих двух реакциях:



11. АРИЛ- И ВИНИЛГАЛОГЕНИДЫ

1. Назовите соединения по номенклатуре IUPAC:

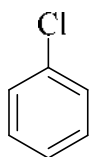


2. Объясните, почему алкилхлориды и алкилбромиды обладают более высоким дипольным моментом (2.02–2.15 D), чем арилхлориды и арилбромиды (~ 1.7 D).

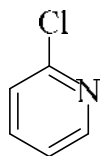
3. Рассмотрите строение молекулы винилхлорида. Объясните, почему связь C–Cl в этом соединении короче, чем в хлорэтано (0.169 и 0.177 нм соответственно). В каком соединении гетеролитический разрыв связи C–Cl происходит легче?

4. На примере реакции *n*-нитрофторбензола с этилатом калия рассмотрите механизм реакции замещения. Объясните активирующее действие нитрогруппы. Приведите энергетическую диаграмму процесса.

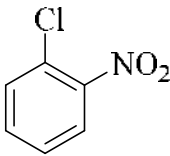
5. Объясните изменение относительных скоростей замещения хлора метилат-ионом в следующем ряду соединений:



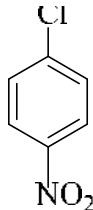
1



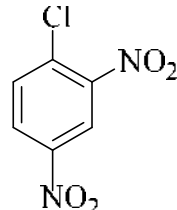
$2.3 \cdot 10^8$



$2 \cdot 10^{10}$



$7 \cdot 10^{10}$

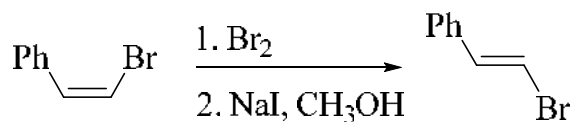


$2.4 \cdot 10^{15}$

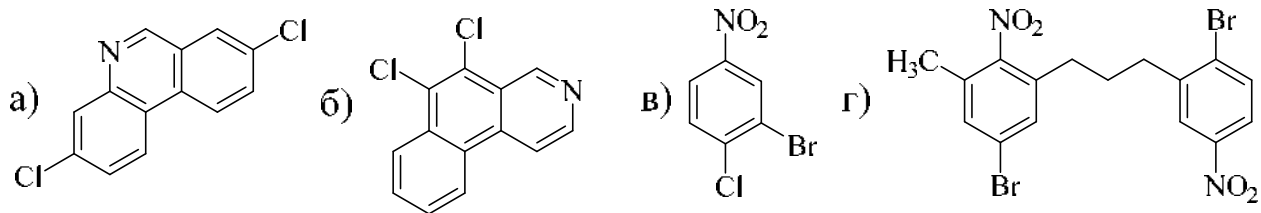
6. На примере реакции бромбензола с амидом натрия рассмотрите механизм реакции замещения.

7. Почему бромбензол реагирует с KNH_2 в жидком аммиаке в 20 раз быстрее, чем хлорбензол?

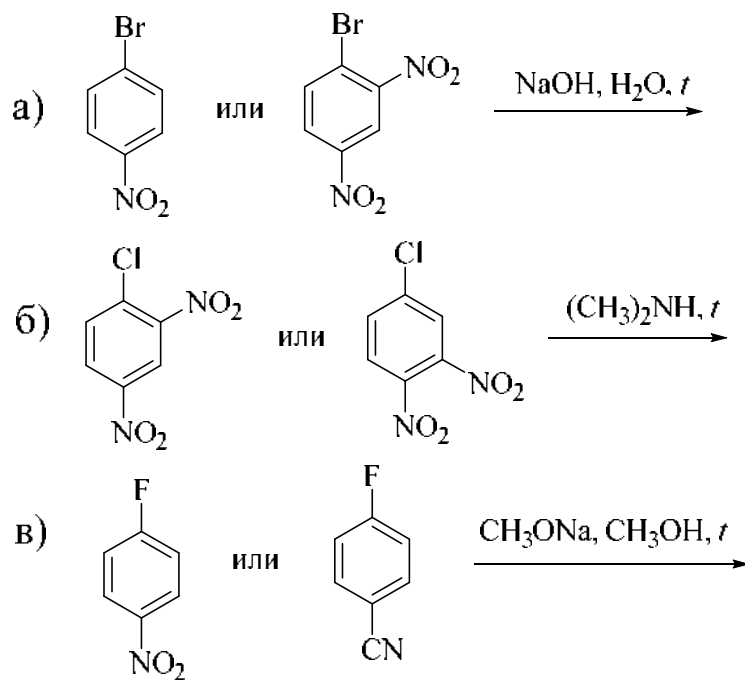
8. Объясните направление протекания изомеризации:



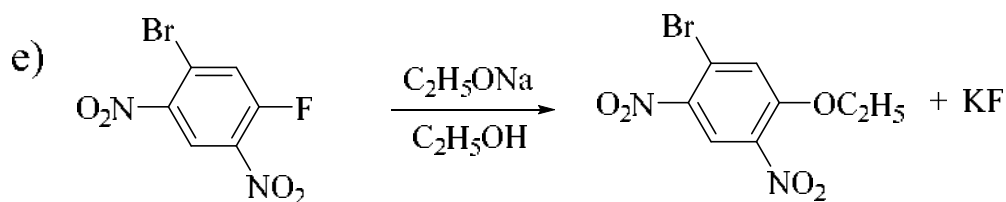
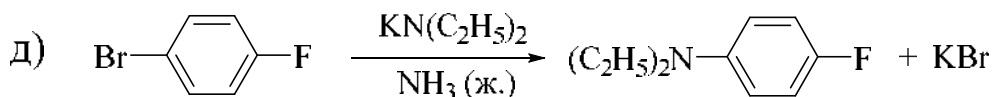
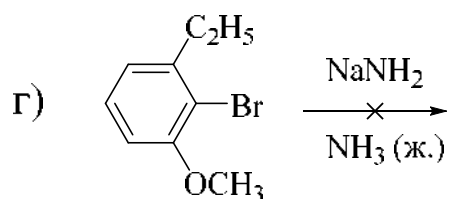
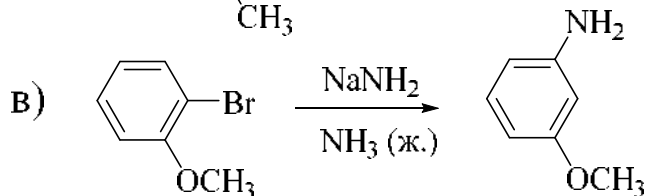
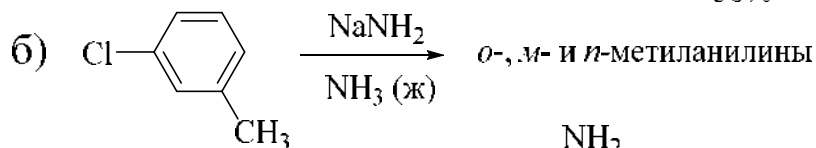
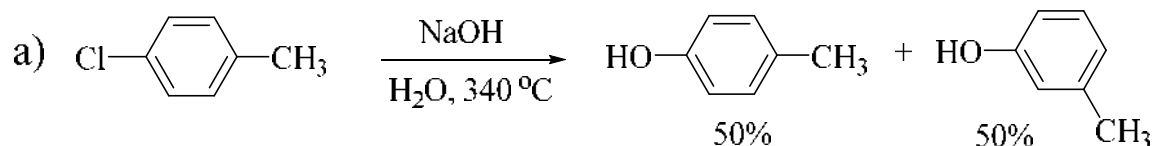
9. Какой из атомов галогенов будет легче замещаться нуклеофилами в следующих соединениях:



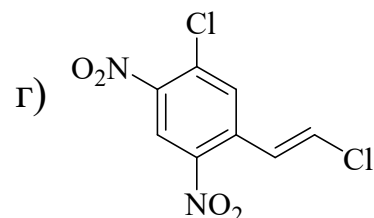
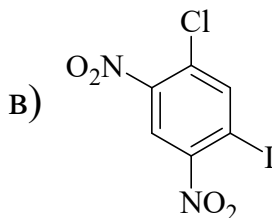
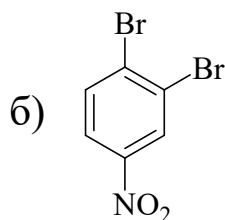
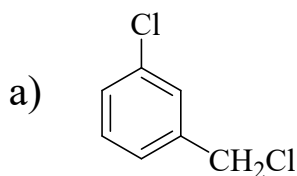
10. Какое соединение в каждой паре будет вступать в указанную реакцию с большей скоростью?



11. Объясните протекание следующих реакций:



12. Какой преимущественно образуется продукт при обработке каждого из приведенных соединений эквимольным количеством $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ в этаноле?

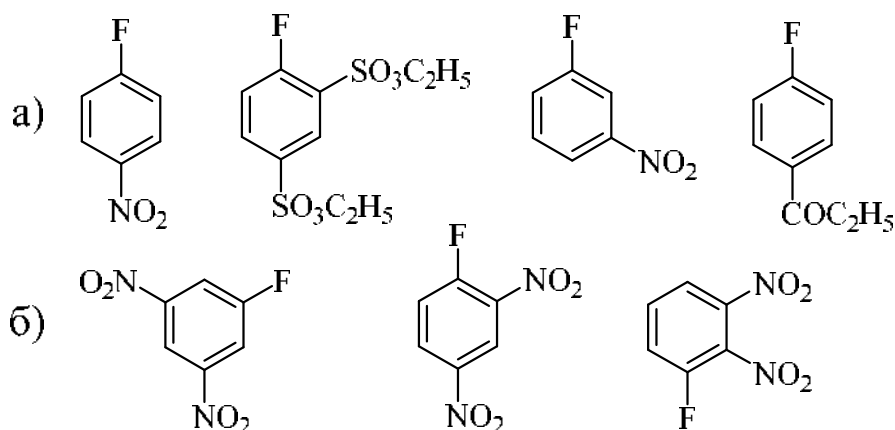


13. Определите строение соединения $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_2$, которое при встряхивании с водным раствором соды переходит в соединение $\text{C}_7\text{H}_7\text{ClO}$. Последнее при окислении KMnO_4 в воде дает *п*-хлорбензойную кислоту.

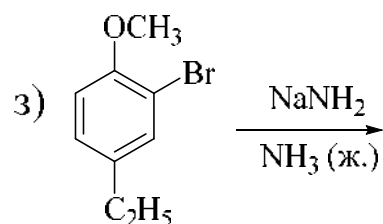
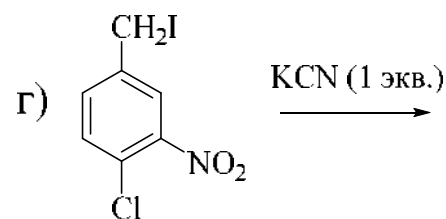
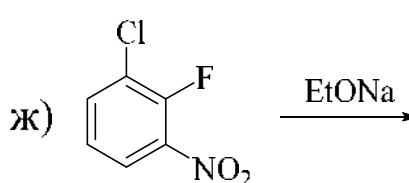
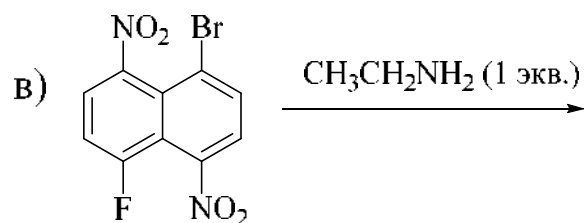
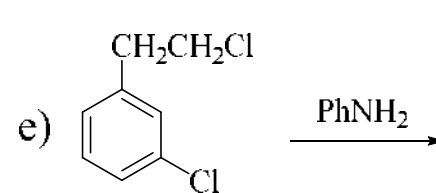
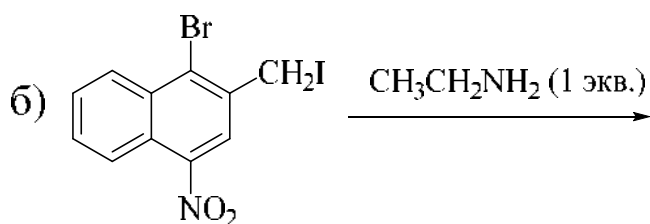
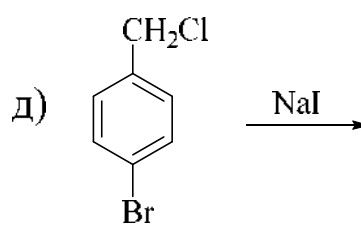
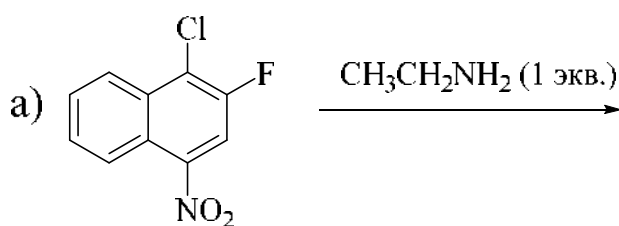
14. Из этилбензола получите:

- а) 4-хлорэтилбензол; б) 1-бром-1-фенилэтан; в) α,α -дихлорэтилбензол;
г) 2,4-дихлорэтилбензол.

15. Расположите соединения в ряд по увеличению скорости замещения фтора:

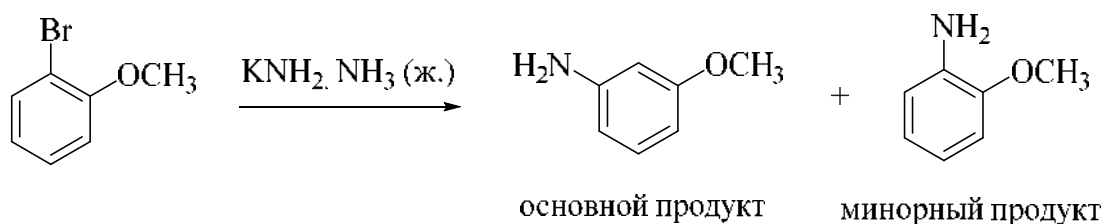


16. Какие получаются вещества в результате протекания следующих реакций:

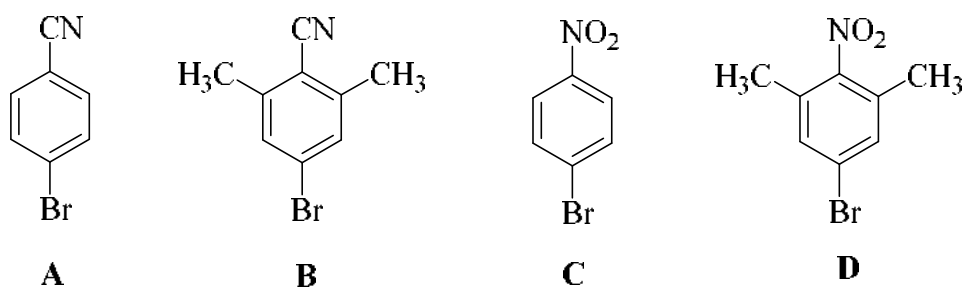


17. 2,4,5-Тринитрофенол образуется при действии на 1,3-дихлор-4,6-динитробензол нитритом натрия в водном спирте. Какие реакции протекают в этом процессе и по какому механизму?

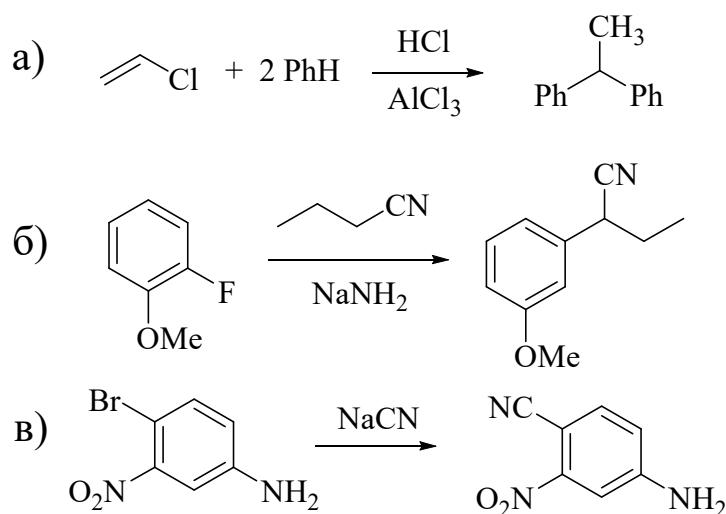
18. При взаимодействии 1-бром-2-метоксибензола с амидом калия в качестве основного продукта образуется *мета*-изомер. Объясните региоселективность данной реакции.



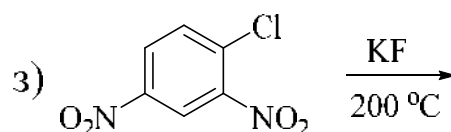
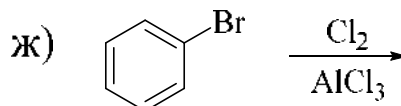
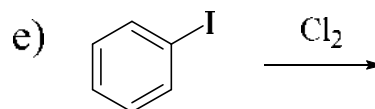
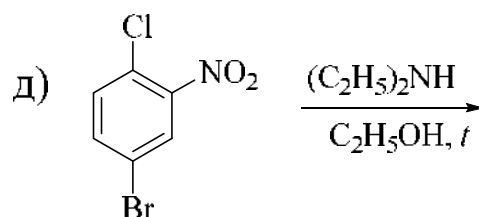
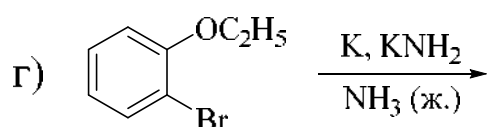
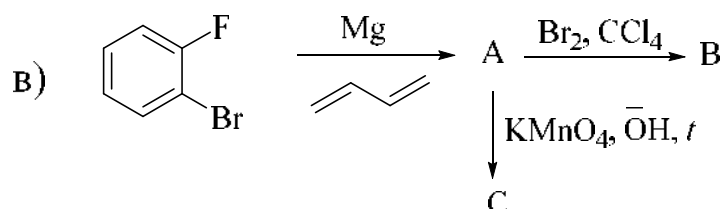
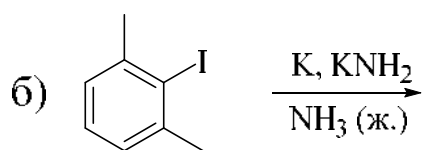
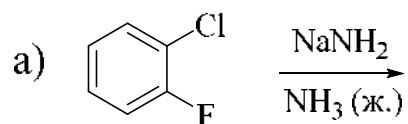
19. Объясните, почему соединение **A** реагирует с нуклеофилами с такой же скоростью как и **B**, а соединение **C** быстрее, чем **D**.



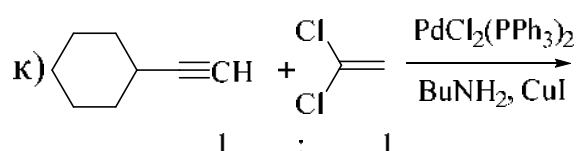
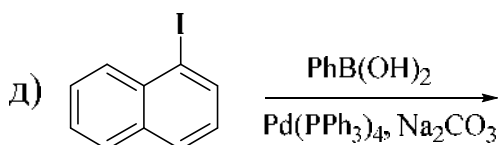
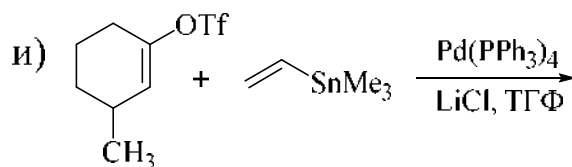
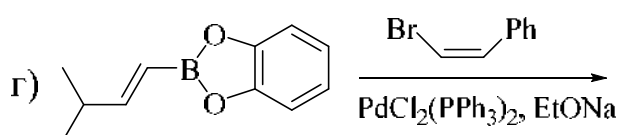
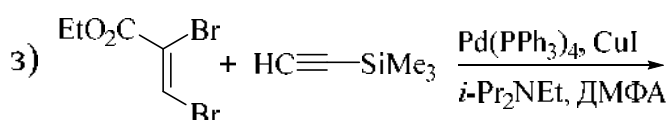
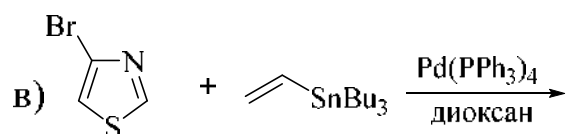
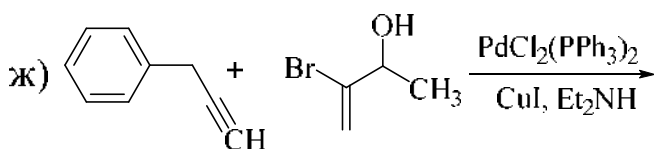
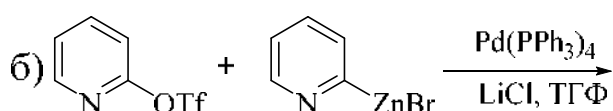
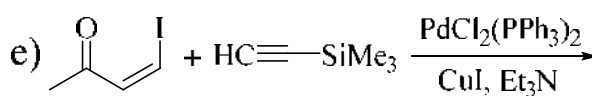
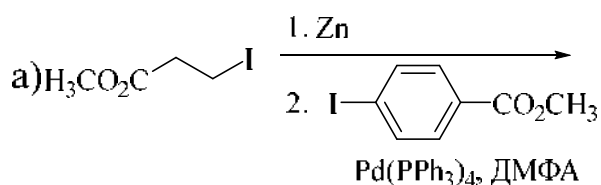
20. Приведите механизмы следующих реакций:



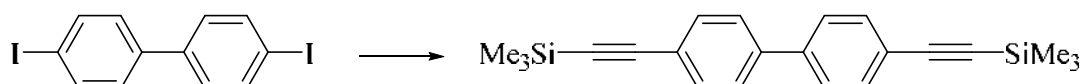
21. Напишите уравнения реакций:



22. Приведите продукты реакций кросс-сочетания:

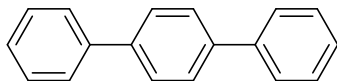


23. Каким образом можно осуществить следующее превращение:



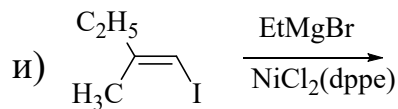
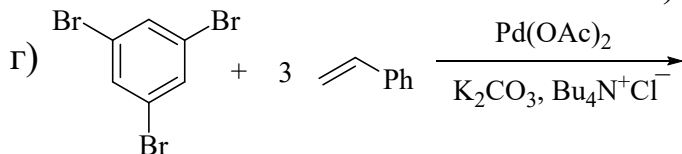
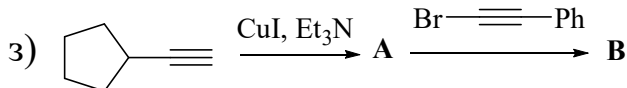
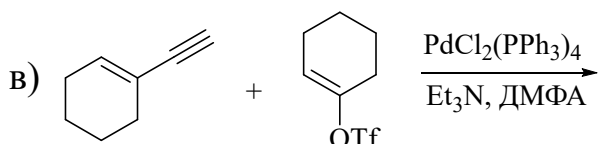
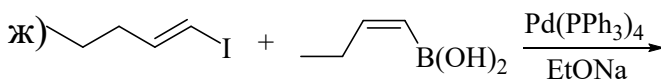
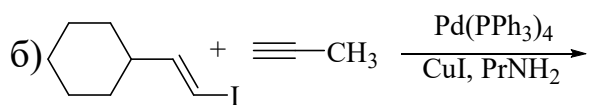
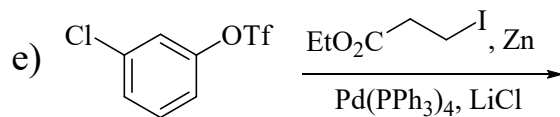
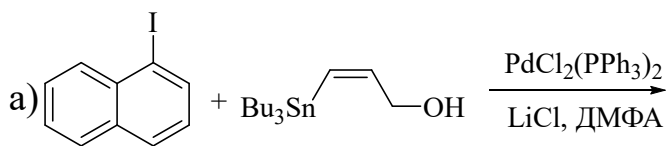
24. Приведите механизм радикальной полимеризации винилхлорида.

25. Используя в качестве единственного органического вещества бензол, получите *n*-терфенил.

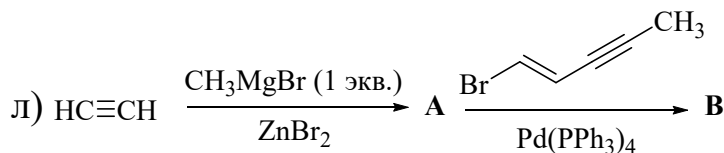
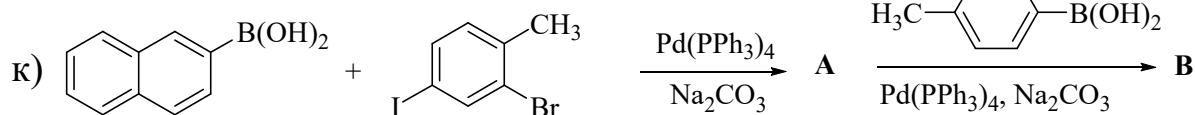
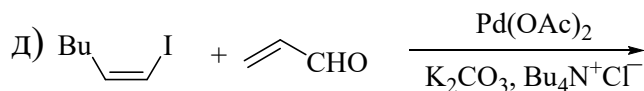


n-терфенил

26. Приведите продукты реакций кросс-сочетания:



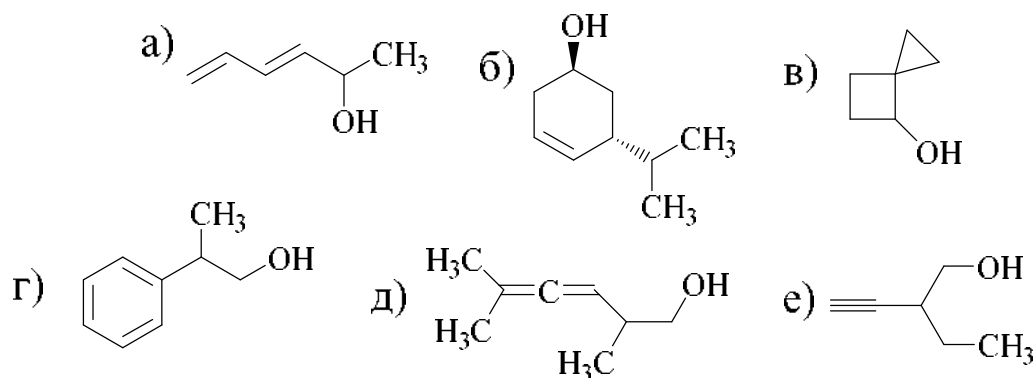
dppe: дифенилфосфиноэтан
 $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$



12. СПИРТЫ

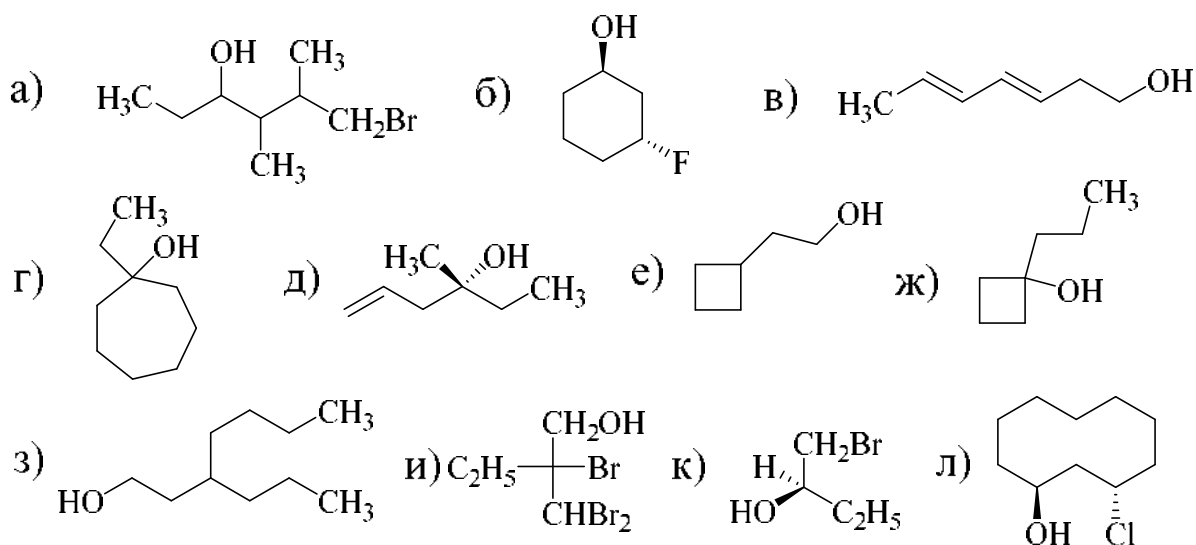
1. Приведите структурные формулы спиртов состава $C_5H_{11}OH$ и назовите их. Отметьте первичные, вторичные, третичные спирты, а также спирты с асимметрическим атомом углерода.

2. Назовите по номенклатуре ИУРАС следующие соединения:



3. Приведите структурные формулы терпеноидов, входящих в состав розового масла: гераниола (*E*-3,7-диметилоктадиен-2,6-ола-1), цитронеллола (2,6-диметил октен-1-ола-8), линалоола (3,7-диметилоктадиен-1,6-ола-3).

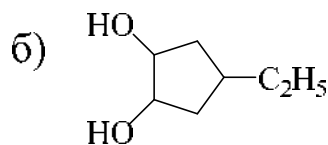
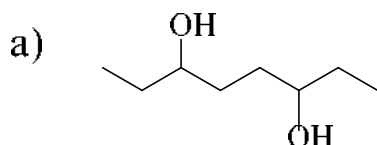
4. Назовите по номенклатуре ИУРАС спирты:



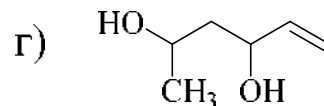
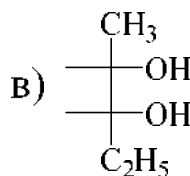
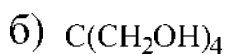
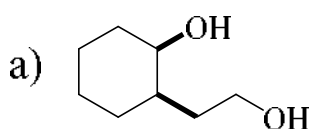
5. Приведите структурные формулы следующих соединений:

а) 1-метилциклопентанола; б) (*R*)-2-гексанола; в) 3,3-дихлорциклогептанола; г) 4-бром-3-этилпентан-1-ола.

6. Для представленных ниже гликолей приведите *мезо*-формы. Определите конфигурации хиральных центров в них.



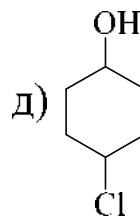
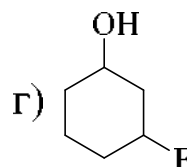
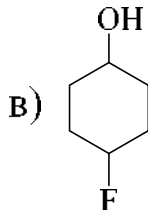
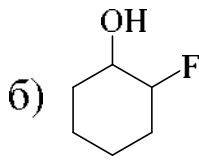
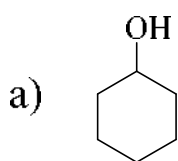
7. Назовите по номенклатуре IUPAC многоатомные спирты:



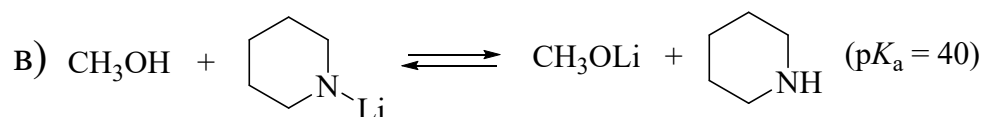
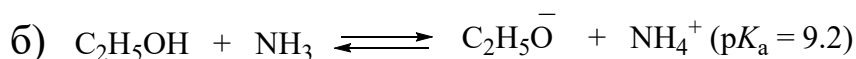
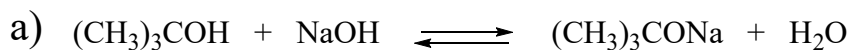
8. Расположите соединения в порядке увеличения температуры кипения:

а) хлорциклопентан, цикlopentанол, цикlopентан; б) 2,3-диметил-2-пентанол, 2-метил-2-гексанола, 2-гептанола.

9. Расположите спирты в порядке увеличения кислотности:



10. В каком направлении будут смещены равновесия:



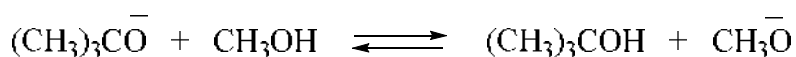
11. Расположите спирты в порядке увеличения pK_a в воде:

а) CF_3CH_2OH ; б) $ClCH_2CH_2OH$; в) CH_3OH ; г) $CF_3CH_2CH_2CH_2OH$; д) $(CH_3)_3COH$; е) $(CH_3)_2CHOH$; ж) C_2H_5OH ; з) $(CF_3)_3COH$.

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

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

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



14. Расположите соединения в порядке увеличения кислотности:

а) $(CBr_3)_2CHOH$, $(CH_3)_2CHOH$, $(CF_3)_2CHOH$; б) $CH_3CBr_2CH_2OH$, CBr_3CH_2OH , $(CH_3)_2CBrCH_2OH$; в) этанол, глицерин, этиленгликоль; г) пропин, CH_3COOH , H_2O , C_2H_5SH , $(CH_3)_3COH$.

15. Оказывает ли влияние гиперконъюгация на стабилизацию алкилоксониевых ионов (например, $CH_3O^+H_2$, $(CH_3)_2O^+H$)? Какой из указанных ионов стабильнее?

16. Почему при обычной температуре 1,2-дибромбутан практически неполярен, а этиленгликоль имеет существенный дипольный момент?

17. Как изменяется реакционная способность спиртов в S_N2 -реакциях:

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

18. Третичные спирты окисляются легче в кислой среде и, как правило, устойчивы к окислителям в нейтральной и щелочной средах. Объясните данный факт. Напишите реакцию 3-метил-3-пентанола с $KMnO_4$ в водной H_2SO_4 при нагревании.

19. Для *втор*-бутанола напишите реакции с:

а) Na; б) PBr₃; в) PhMgI; г) SOBr₂; д) HBr.

20. Запишите уравнения реакций изомерных спиртов C₄H₉OH с HBr при нагревании. На примере первичного и третичного спиртов представьте механизм и энергетические диаграммы реакций.

21. 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) 1,3-диметилциклопентан-1-ол?

22. Напишите уравнения реакций 1-бутанола с указанными реагентами:

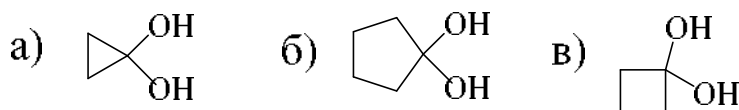
а) (CH₃)₃CONa; б) конц. H₂SO₄, 120 °С; в) PBr₃; г) (CH₃)₃COH, конц. H₂SO₄ (кат-р); д) Na; е) C₂H₅MgCl; ж) конц. H₂SO₄, 180 °С; з) CH₃SO₂Cl, Py; и) KMnO₄, H⁺; к) CrO₃·2Py; л) HSO₃F; м) BuLi; н) KNH₂.

23. Из 2-фенилэтанола получите:

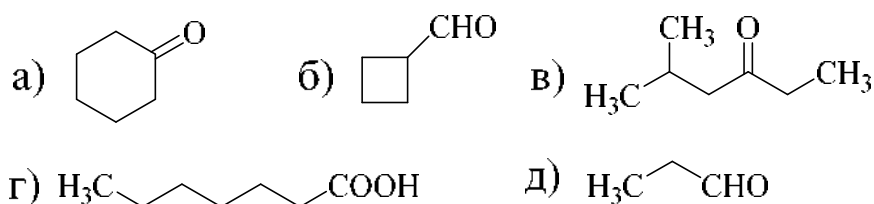
а) стирол; б) фенилуксусную кислоту; в) этилбензол; г) фенилацетальдегид; д) бензойную кислоту; е) бензальдегид.

24. Объясните, почему (*S*)-бутан-2-ол медленно рацемизируется в разбавленной серной кислоте.

25. Расставьте 1,1-диолы по устойчивости к дегидратации:



26. Из соответствующих спиртов получите карбонильные соединения:

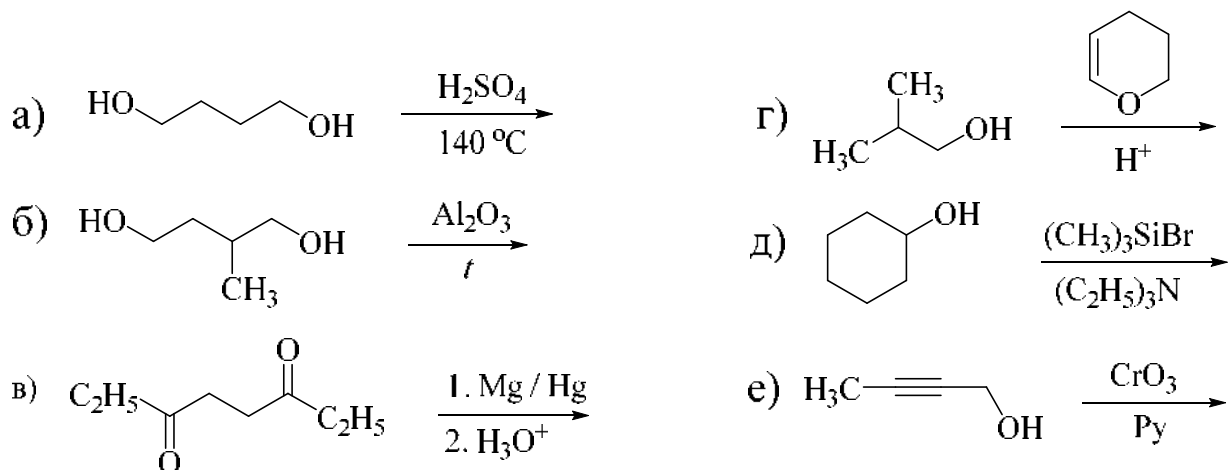


Исходные спирты назовите по номенклатуре IUPAC.

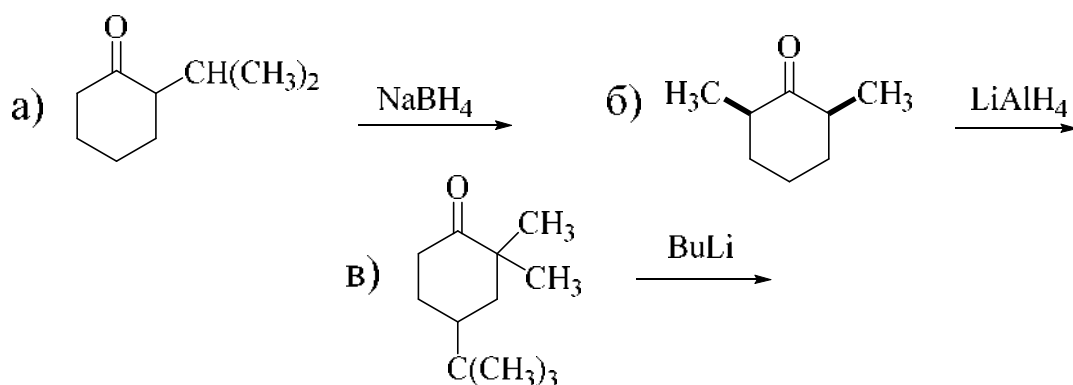
27. Получите 1-фенилэтанол из:

- а) ацетофенона; б) бензола; в) фенилацетальдегида; г) хлорбензола;
д) стирола.

28. Закончите приведенные ниже реакции:



29. Какой стереоизомер преимущественно образуется в следующих реакциях:



30. Напишите реакции аллилового спирта с:

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

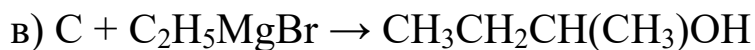
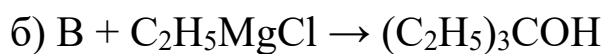
31. Из неорганических реагентов получите:

- а) 3,4-диметил-3-гексанол; б) 3-этил-3-пентанол.

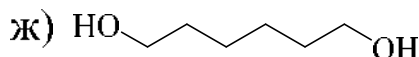
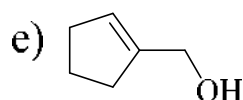
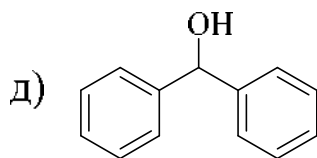
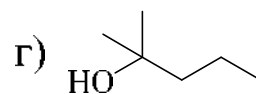
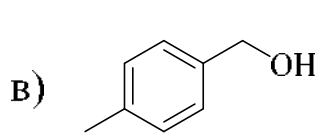
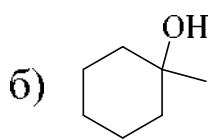
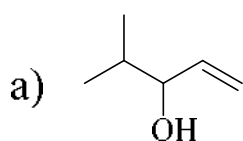
32. Из 2-метил-2-бутанола получите:

- а) 3-метил-2-бутанол; б) 2,2-диметилпропаналь; в) 2-метил-2,3-бутандиол.

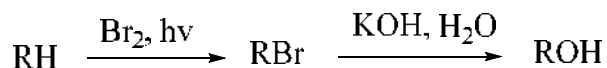
33. Установите структуры неизвестных веществ, которые при взаимодействии с указанными реактивами Гриньяра после гидролиза дают следующие спирты:



34. Из каких карбонильных и магнийорганических соединений могут быть получены следующие спирты:



35. Является ли пригодной схема



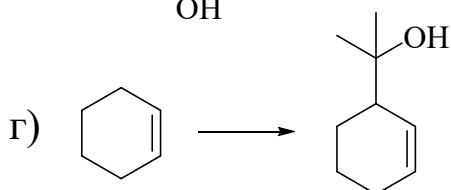
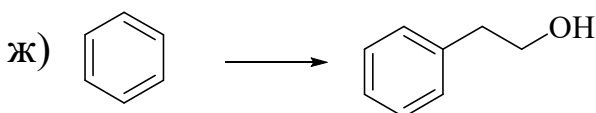
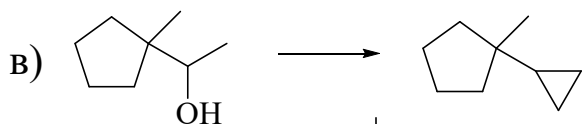
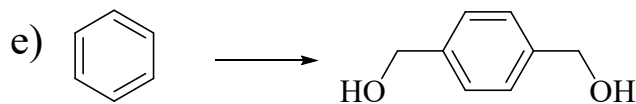
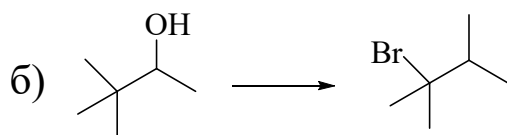
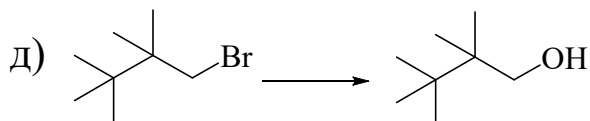
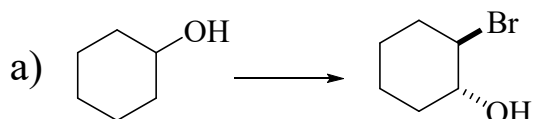
для получения следующих спиртов:

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

36. Превратите:

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

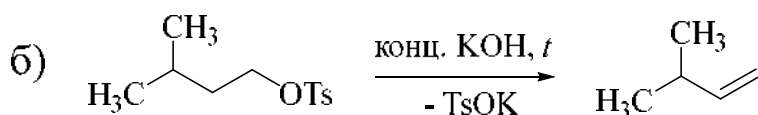
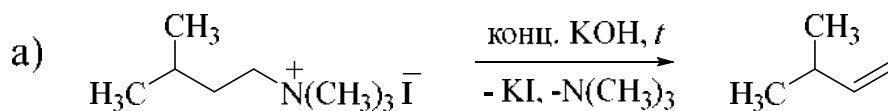
37. Каким образом можно осуществить следующие превращения:



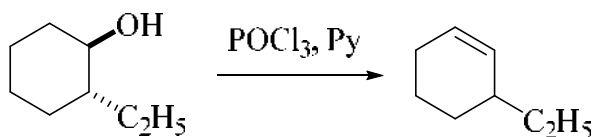
38. Расположите в ряд по легкости дегидратации следующие спирты:

а) 3-метил-2-бутанол; б) 3-метил-3-гексанол; в) 3-метил-1-пентанол.

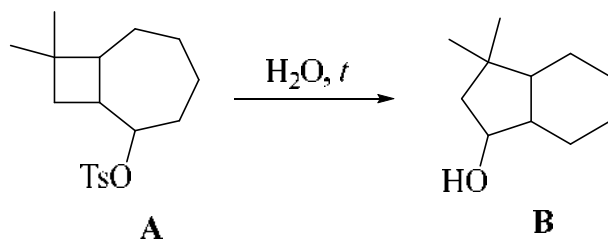
39. Какая реакция протекает быстрее? Укажите ее механизм.



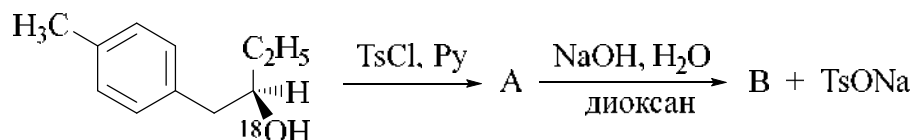
40. Объясните направление протекания реакции:



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



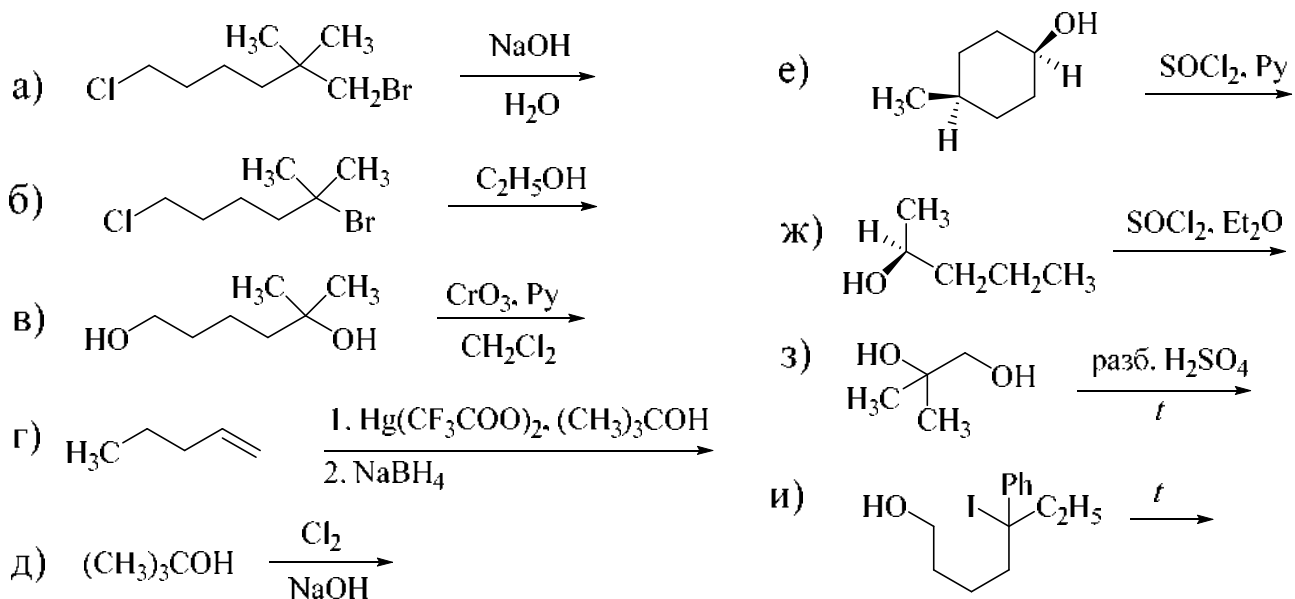
42. Оптически активный спирт, содержащий изотопную метку, введен в следующую последовательность превращений:



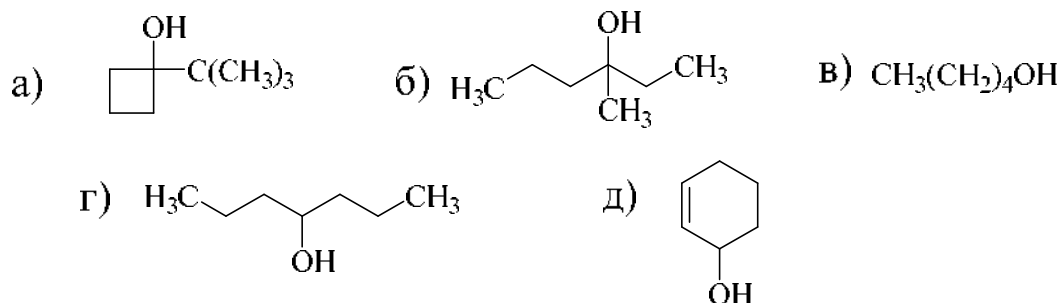
Какова конфигурация соединений **A** и **B**? В каком из конечных продуктов окажется изотопная метка ^{18}O ?

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

44. Предскажите основные продукты реакций:



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

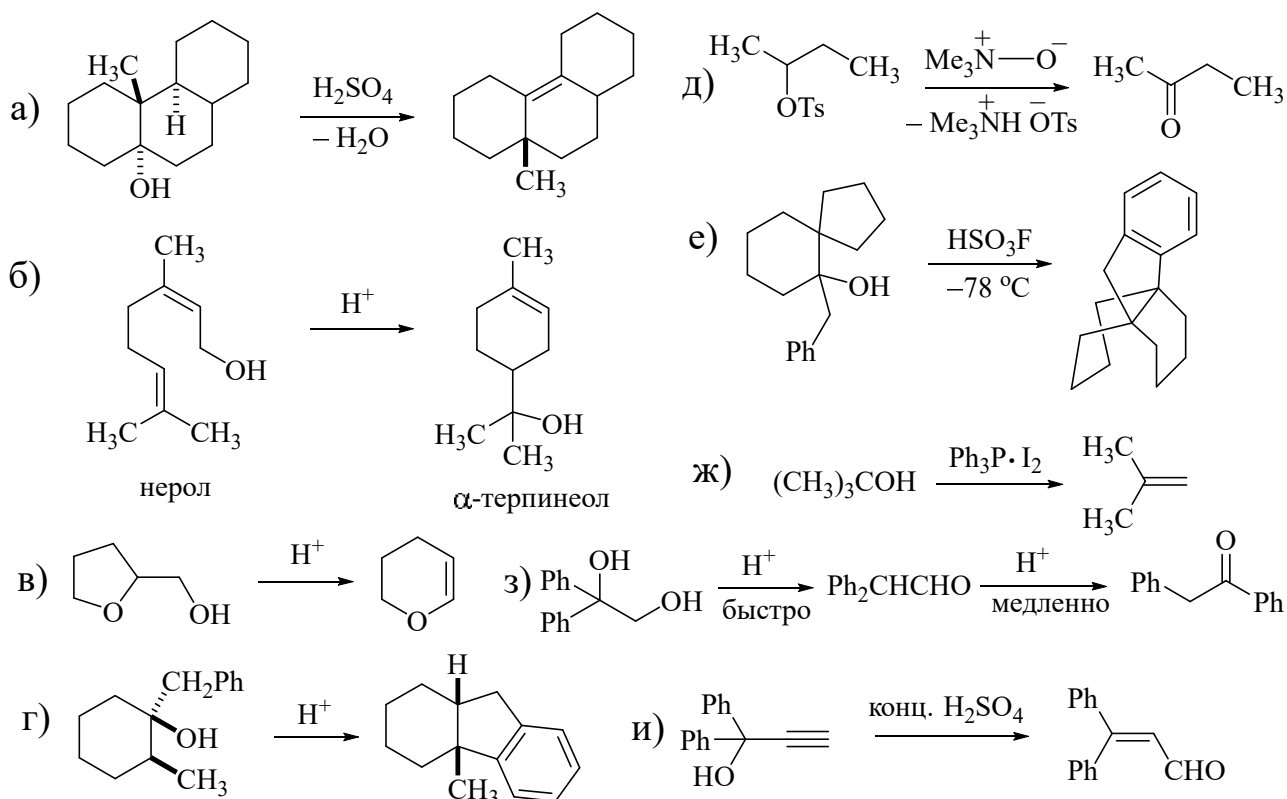


46. Предложите способ превращения *транс*-4-*трет*-бутилциклогексанола в *цис*-4-*трет*-бутилциклогексанол.

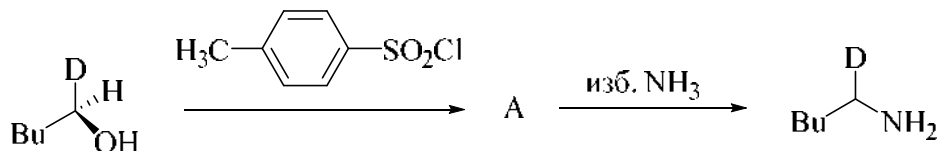
47. Какие исходные соединения необходимо взять, чтобы с использованием гидроборирования/окисления получить следующие спирты:

а) 1-бутанол; б) *транс*-2-этилциклопентанол; в) 3-фенил-1-бутанол.

48. Предложите механизмы реакции:

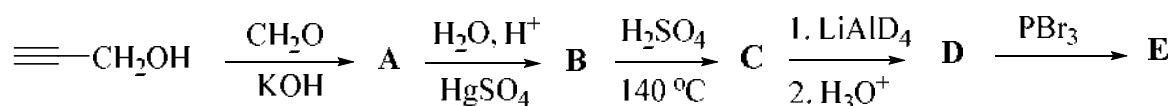


49. Оптически чистый (*R*)-1-дейтеро-1-пентанол был обработан тозил-хлоридом, а затем избытком аммиака.



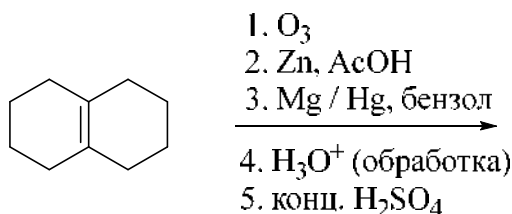
Какова ожидаемая конфигурация полученного 1-дейтеро-1-пентанамина? Когда данная последовательность превращений была осуществлена, оказалось, что конечный амин представлял собой смесь *S*- и *R*-изомеров в соотношении 70:30. Объясните данный экспериментальный факт. Каким образом можно получить *S*- и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

50. Расшифруйте схему превращений:

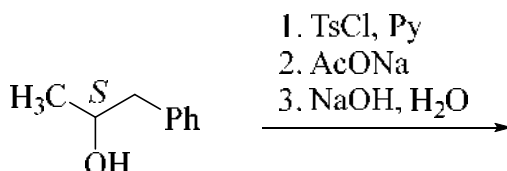


51. Предложите способ превращения (*R*)-бутанола-2 в (*S*)-бутанол-2.

52. Осуществите превращения:



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



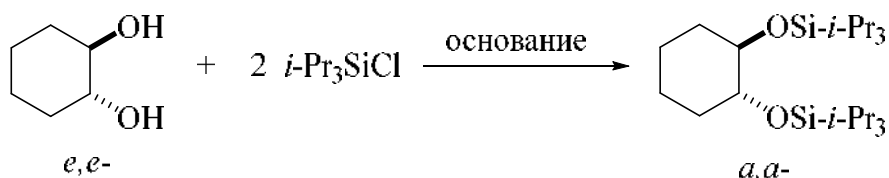
54. Предскажите стереохимический результат следующих реакций:

а) *L*-2-бутанол + BrCH₂COOH →

$$\text{б) } D\text{-}2\text{-пентанол} + \text{HBr} \rightarrow$$

в) *мезо*-2,3-бутандиол + 2 HBr $\rightarrow$

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



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

56. Какие продукты образуются при периодатном окислении:

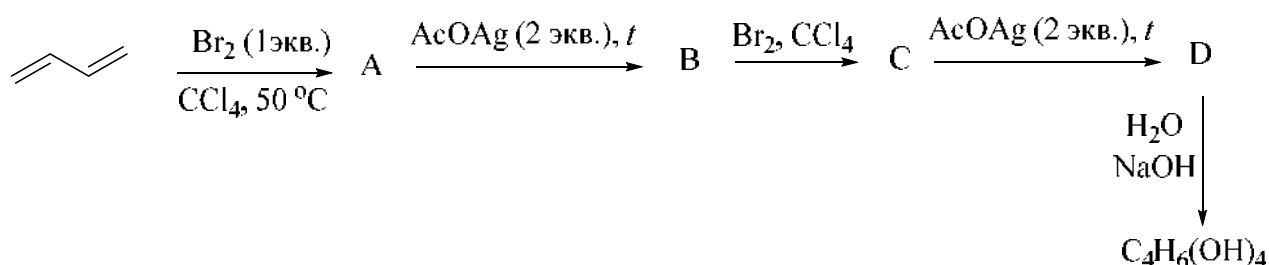
- а) этиленгликоля; б) глицерина; в) *цис*-1,2-циклогександиола; г) 1,2-бутандиола?

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

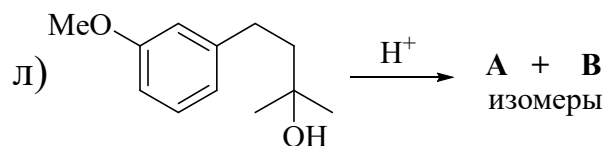
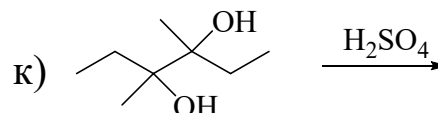
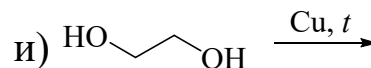
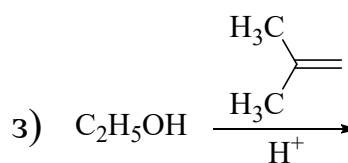
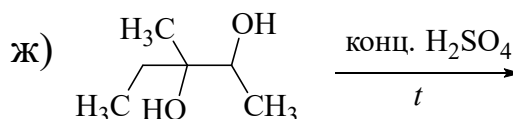
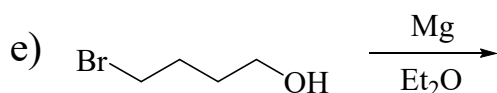
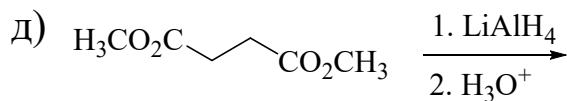
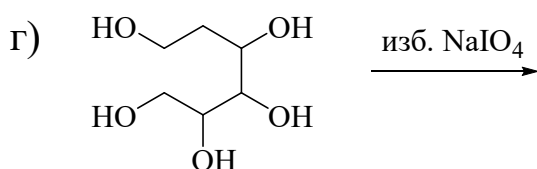
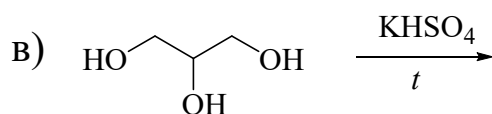
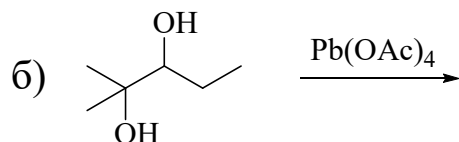
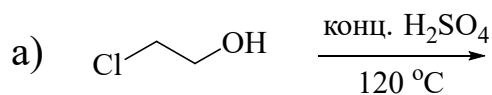
58. Получите изотопно меченые спирты:

- а) $^{14}\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$ и б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-^{14}\text{CH}_2\text{OH}$, используя в качестве источника изотопа только $^{14}\text{CH}_3\text{OH}$.

59. Расшифруйте схему получения *мезо*-эритрита:



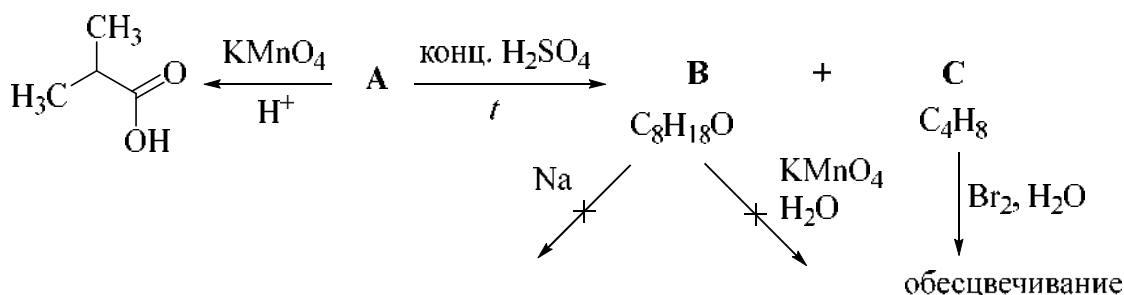
60. Осуществите следующие превращения:



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

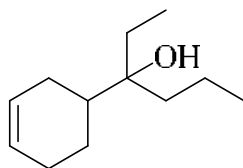
62. Установите структуру соединения $C_6H_{14}O_2$, которое при нагревании с Al_2O_3 превращается в легко полимеризующийся углеводород C_6H_{10} , в реакции с натрием выделяет 2 экв. водорода. Озонолиз полимера после расщепления дает 2,5-гександион.

63. Приведите структуры неизвестных веществ:

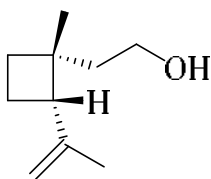


64. При нагревании с серной кислотой неопентиловый спирт образует непредельный углеводород, который в результате озонолиза с последующим восстановительным расщеплением (Zn , $AcOH$) превращается в ацетон и ацетальдегид. Предложите структуру этого углеводорода, механизм его образования и уравнение реакции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

65. Из соединений, содержащих не более 4 атомов углерода, получите:

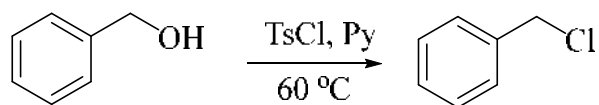


66. Грандизол – половой ферромон амбарного долгоносика (*Anthonomus grandis*). Назовите грандизол по номенклатуре IUPAC. Напишите для него реакции с: а) Na ; б) PBr_3 ; в) $TsCl$, Py ; г) $CrO_3 \cdot Py$.



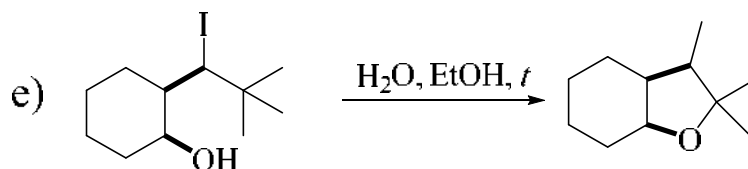
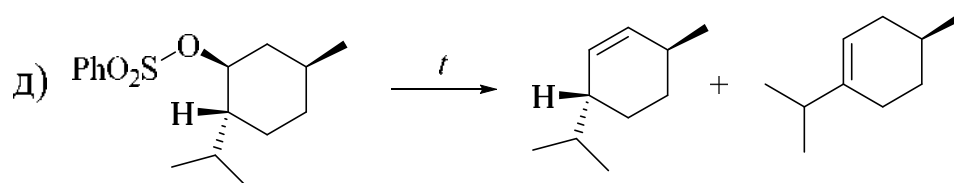
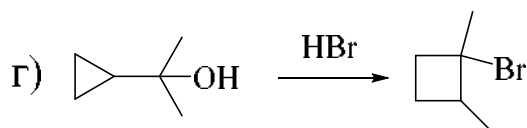
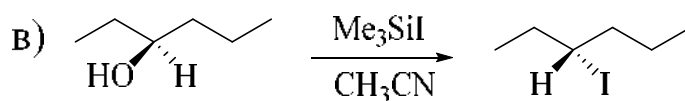
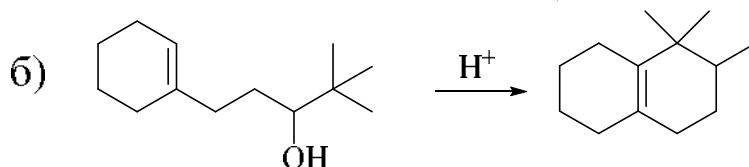
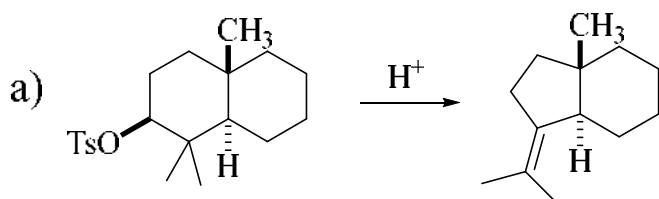
грандизол

67. При обработке первичных спиртов тозилхлоридом при комнатной температуре в присутствии пиридина образуются тозилаты. Однако при более высокой температуре в значительных количествах могут образовываться хлорпроизводные. Почему?

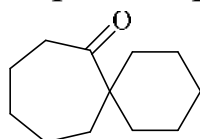


68. На примере 3,3-пентандиола приведите механизмы дегидратации *гем*-диолов в кислой и щелочной среде.

69. Предложите механизмы реакций:

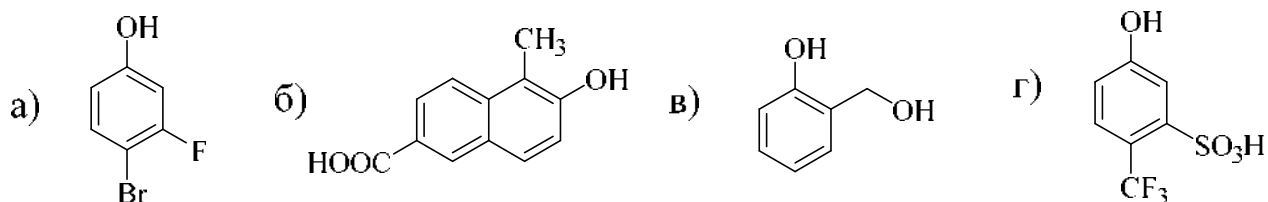


70. Приведите структуры двух изомерных гликолей, которые в результате пинаколиновой перегруппировки приводят к кетону:

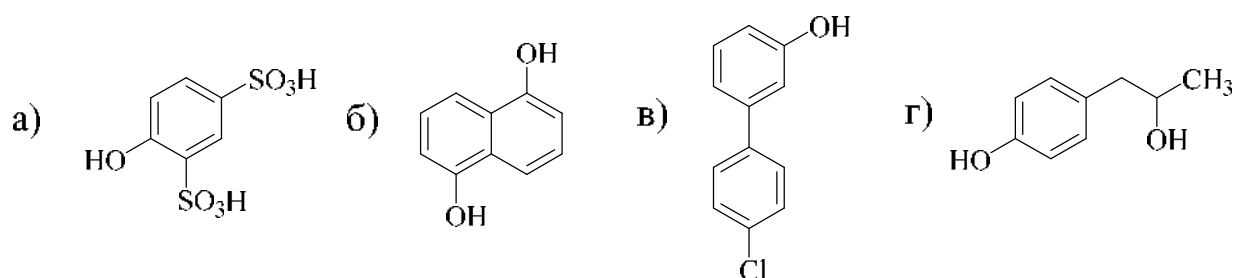


13. ФЕНОЛЫ

1. Назовите по номенклатуре ИУРАС следующие соединения:



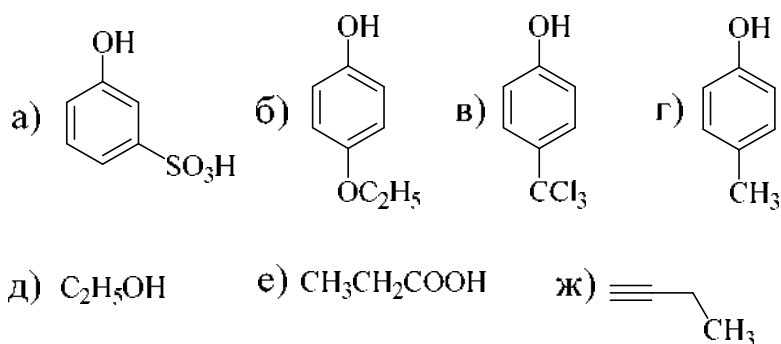
2. Назовите по номенклатуре ИУРАС следующие соединения:



3. Расположите в порядке увеличения кислотности:

а) 3,4-диэтилфенол; б) 4-(фторметил)фенол; в) 4-гидроксibenзойную кислоту; г) 4-фторфенол; д) пикриновую кислоту.

4. Расположите в порядке увеличения кислотности:

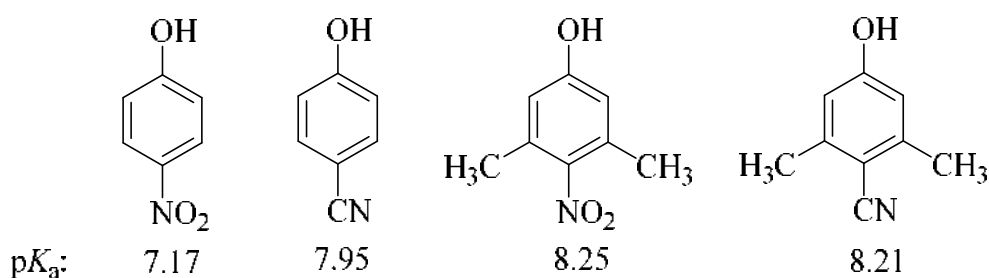


5. Для 2,4,6-тринитрофенола, 1-бутанола и *n*-бромфенола напишите уравнения реакций (если они протекают) с:

а) водным раствором KOH; б) металлическим натрием; в) водным раствором K_2CO_3 .

6. Сравните активность фенола и фенолята натрия в S_E -реакциях. Приведите примеры реакций электрофильного замещения, которые протекают для фенола в щелочной среде.

7. Как можно объяснить тот факт, что кислотность *n*-нитрофенола выше, чем 4-гидроксibenзонитрила, а кислотность 4-гидрокси-2,6-бензонитрила выше, чем 3,5-диметил-4-нитрофенола?



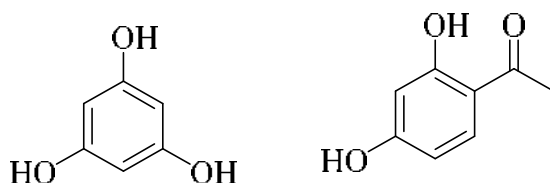
8. В чем сходства и различия в химических свойствах фенола и бензильного спирта? Как относятся эти соединения к действию:

а) Na; б) LiOH (H_2O); в) C_2H_5COOH (H_2SO_4); г) PBr_5 ; д) $PhCOCl$? Для реакций, которые протекают, приведите уравнения.

9. Приведите уравнения реакций:

а) хлорирование *m*-крезола хлорной водой; б) взаимодействие *n*-крезола с диэтилсульфатом в щелочной среде; в) мононитрование *o*-крезола, *m*-крезола; г) сульфирование 2-бромфенола.

10. Напишите все возможные таутомерные формы соединений:



Какая из таутомерных форм в каждом случае является наиболее устойчивой?

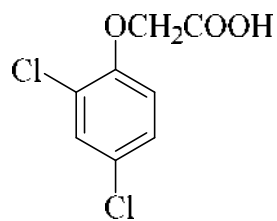
11. Объясните следующие факты:

а) *o*-нитрофенол в отличие от *m*- и *p*-изомеров перегоняется с водяным паром; б) фенол заметно растворим в воде (9 г на 100 г воды); в) температура кипения фенола (182 °С) выше, чем циклогексанола (162 °С); г) при обработке фенола хлорной водой образуется 2,4,6-трихлорфенол, а при обработке хлористым сульфурилом в CCl_4 – смесь 2- и 4-хлорфенолов.

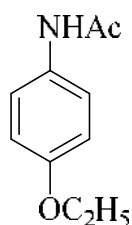
12. Как химическим путем различить:

а) этоксибензол, *m*-крезол и бензиловый спирт; б) пикриновую кислоту, фенилацетат, *m*-нитрофенол; в) фенол, бензойную кислоту, анизол?

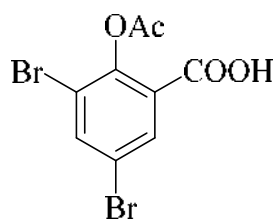
13. Из фенола получите:



гербицид 2,4-Д

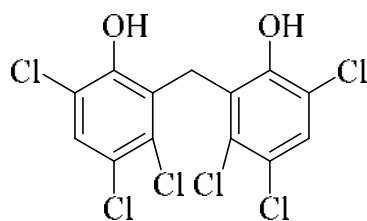


фенацетин



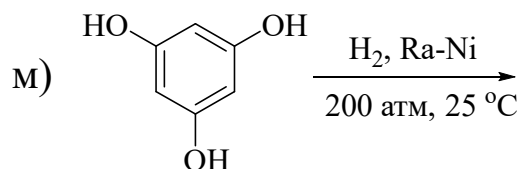
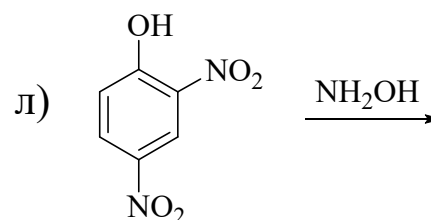
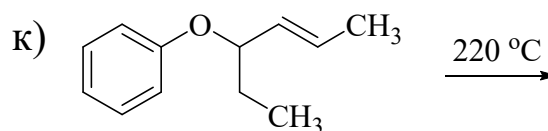
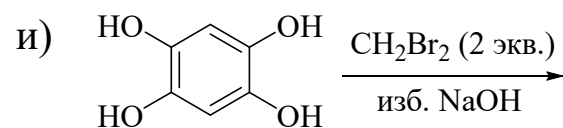
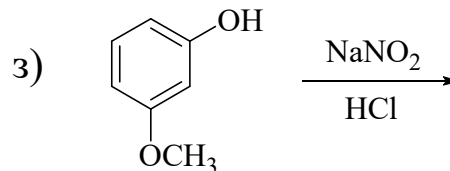
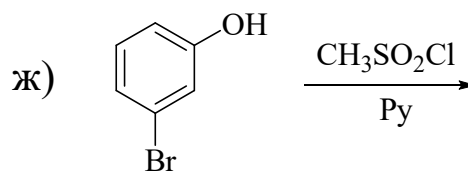
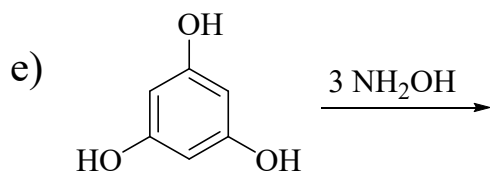
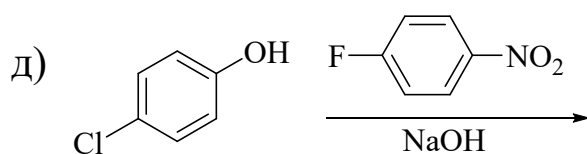
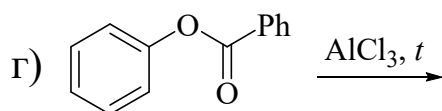
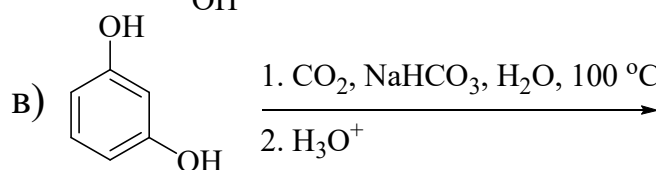
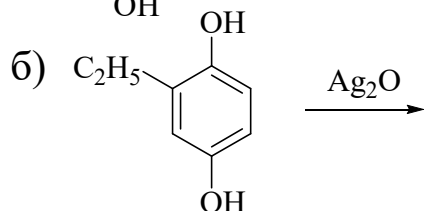
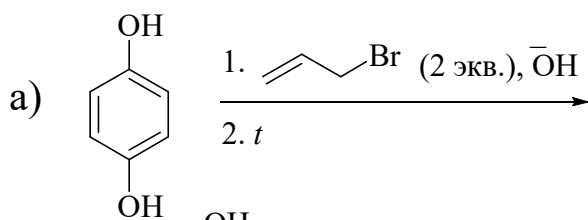
дибромаспирин

14. Гексахлорофен – кожный гермицид, входящий в состав бактерицидного мыла, – может быть получен из 2,4,5-трихлорфенола и формальдегида в присутствии серной кислоты. Предложите механизм реакции.



гексахлорофен

15. Напишите продукты представленных ниже реакций:



16. Каким образом можно селективно прометиловать одну из гидроксильных групп в:

а) *n*-гидроксibenзиловом спирте; б) *n*-гидроксibenзойной кислоте?

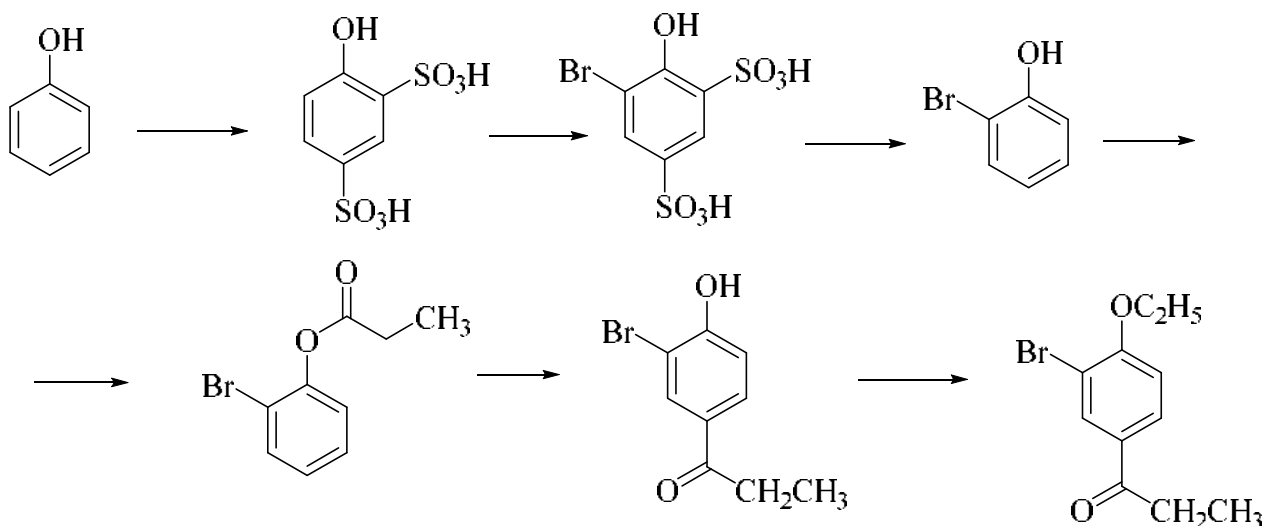
17. Предложите методы синтеза следующих соединений:

а) *n*- и *o*-крезола из бензола; б) 1-нафтола из нафталина; в) *o*-бромфенола из фенола; г) пикриновой кислоты из фенола; д) (2-гидроксифенил)ацетальдегида из фенола и аллилхлорида; е) пирогаллола из галловой кислоты; ж) 2-гидрокси-3-метоксибензальдегида из гваякола;

з) (4-гидрокси-3-метокси)ацетальдегида из эвгенола; и) 2,6-диброманизола из фенола; к) *n*-хлорфенилацетата из фенола.

18. Получите из пирокатехина ванилин (4-гидрокси-3-метоксибензальдегид).

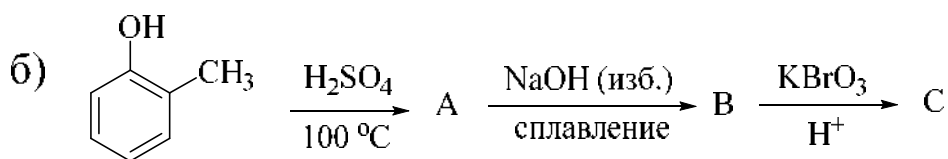
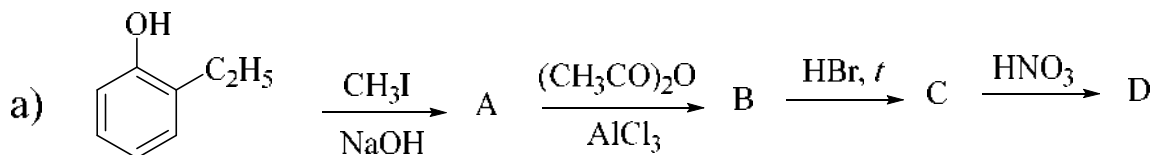
19. Укажите реагенты и условия проведения реакций:



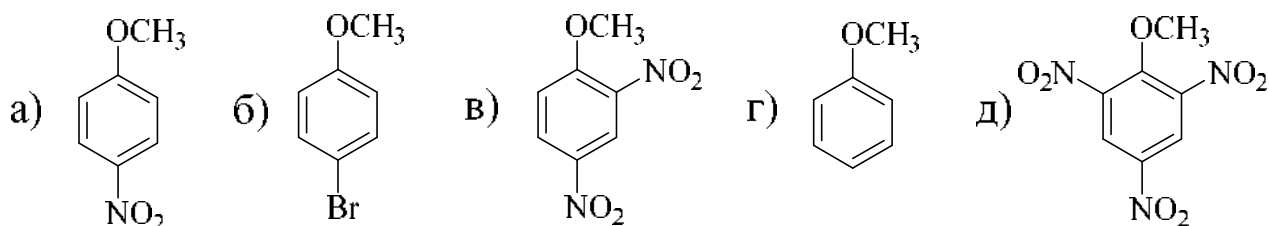
20. Расположите фенолы в порядке увеличения реакционной способности в реакции О-ацилирования ацетилхлоридом:

а) 4-этилфенол; б) 4-метоксифенол; в) 4-бромфенол; г) фенол; д) 4-гидроксибензолсульфокислота; е) пикриновая кислота.

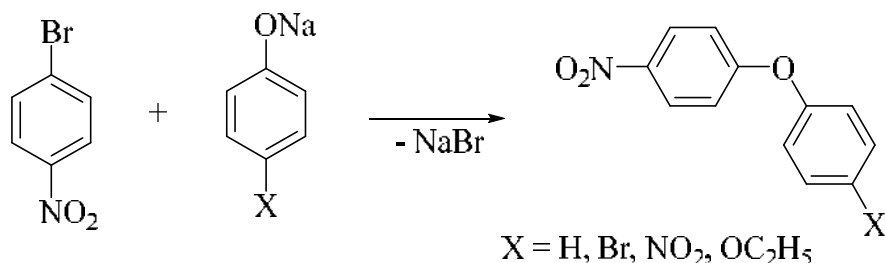
21. Назовите соединения, образующиеся в ходе следующих превращений:



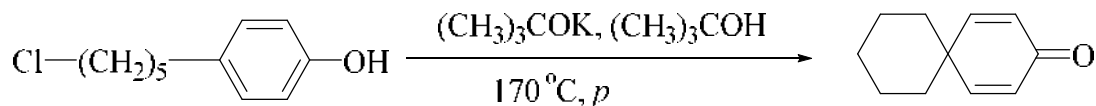
22. Расположите соединения в порядке уменьшения скорости взаимодействия с раствором NaOH:



23. Как изменяется скорость реакции в зависимости от природы заместителя X?



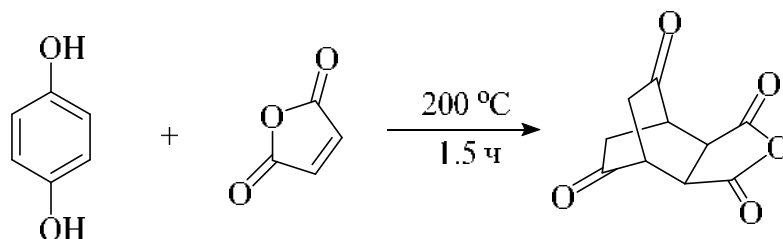
24. Объясните результат приведенной реакции:



25. При окислении фенола и *o*-гидроксibenзойной кислоты персульфатом калия в щелочной среде образуются гидрохинон и 2,5-дигидроксибензойная кислота соответственно. Каков механизм этой реакции?

26. 2-Нафтол и его производные, не содержащие заместителей в положении 1, при действии раствора хлорного железа с высоким выходом превращаются в производные 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтила. Предложите механизм реакции.

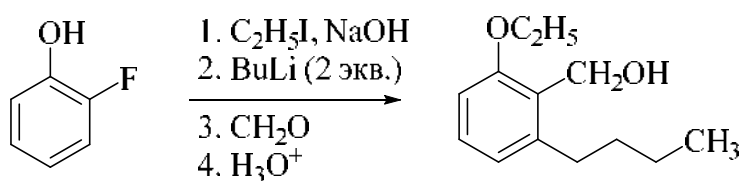
27. При взаимодействии гидрохинона с малеиновым ангидридом образуется ангидрид бицикло[2.2.2]октандиондикарбоновой кислоты:



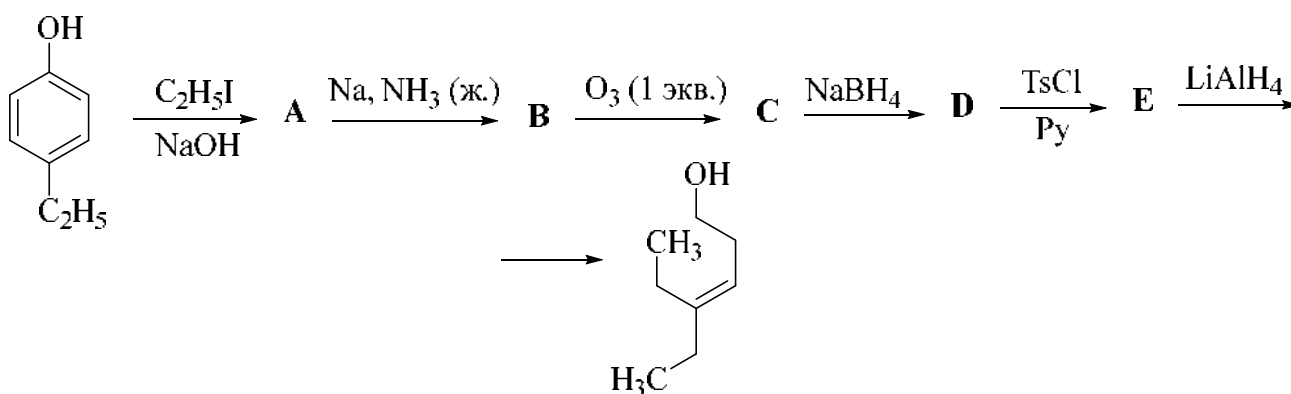
К какому типу реакций относится данное превращение?

28. Каково строение гидроперекиси, получающейся при аутоокислении *n*-изопропилтолуола? Какие соединения образуются при ее разложении серной кислотой?

29. Расшифруйте последовательность превращений:

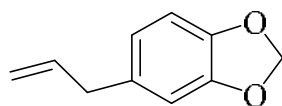


30. Расшифруйте схему превращений:

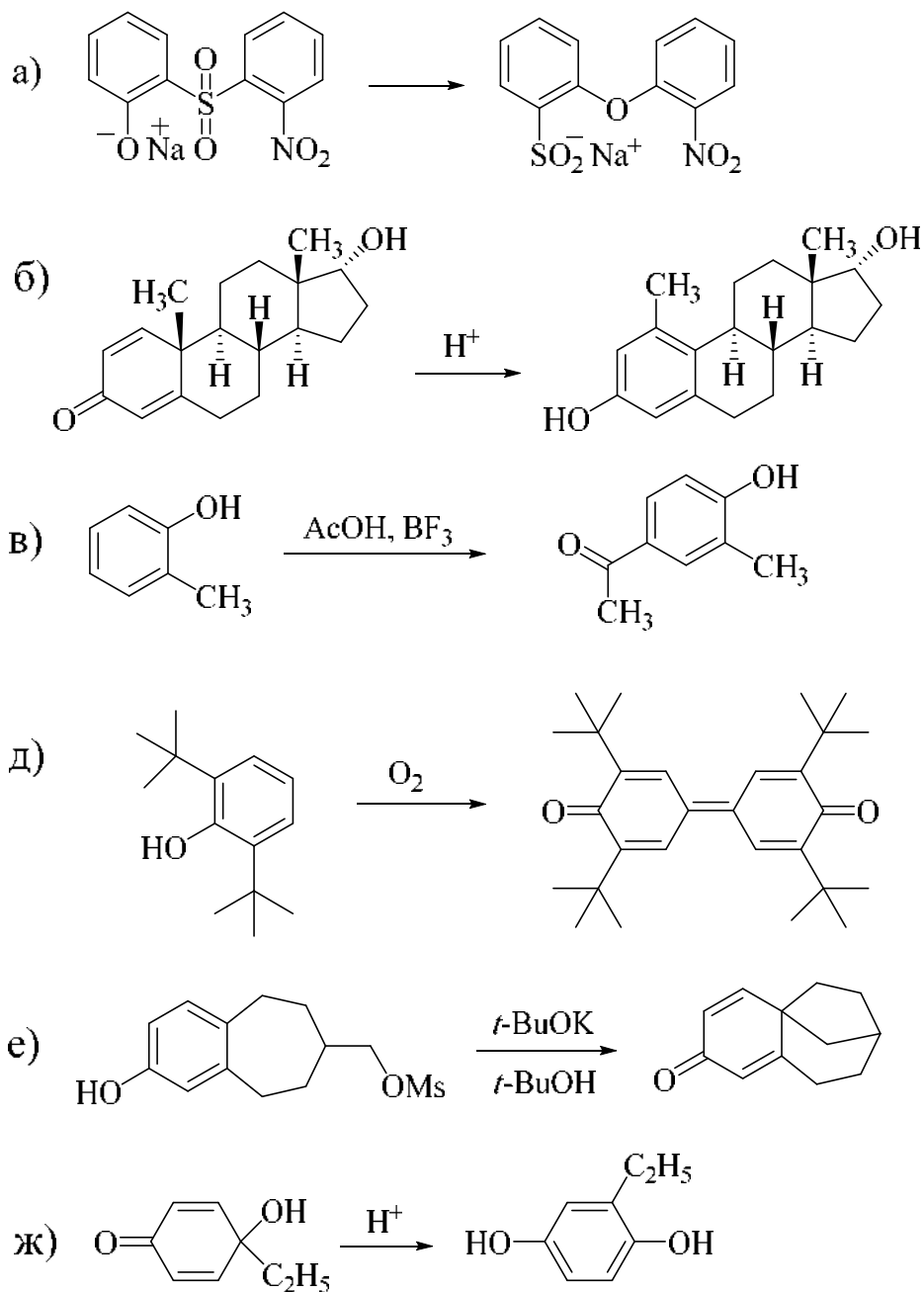


(Примечание. Под действием LiAlH_4 алкилтозилаты восстанавливаются до алканов $\text{ROTs} \rightarrow \text{RH}$).

31. Получите из фенола 4-аллил-1,2-метилендиоксибензол (сафрол).



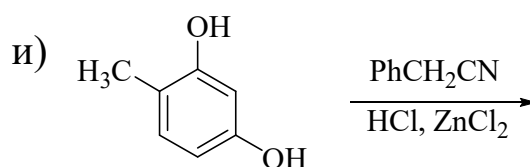
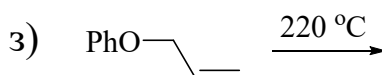
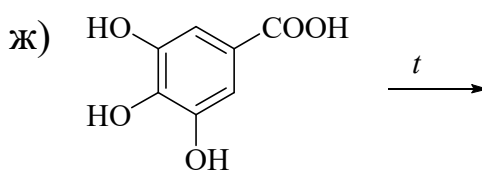
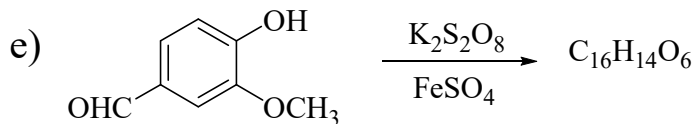
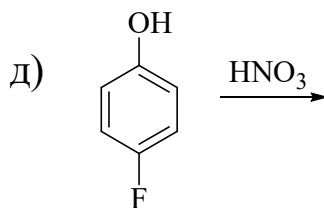
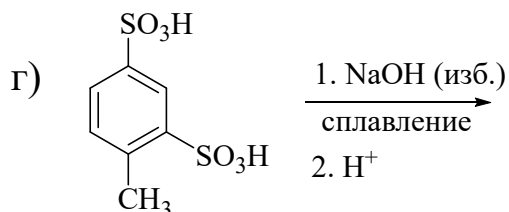
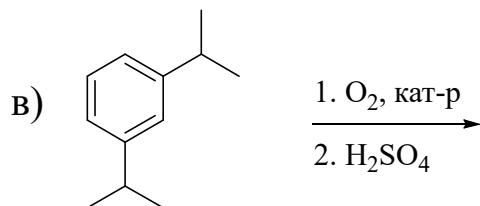
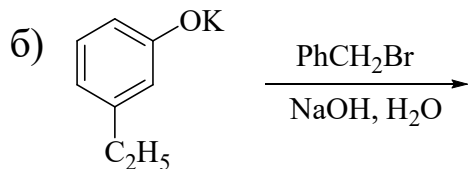
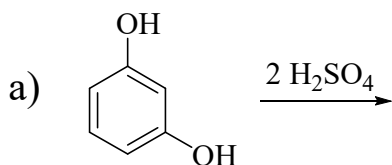
32. Предложите механизмы следующих реакций:



33. Из фенола и любых необходимых реагентов получите 2-аллил-6-хлорфенол.

34. Как можно объяснить тот факт, что 2,4-дигидроксibenзойная кислота декарбоксилируется уже при 100 °С, тогда как 3,5-дигидроксibenзойная кислота остается стабильной при значительно более высокой температуре?

35. Напишите продукты представленных ниже реакций:



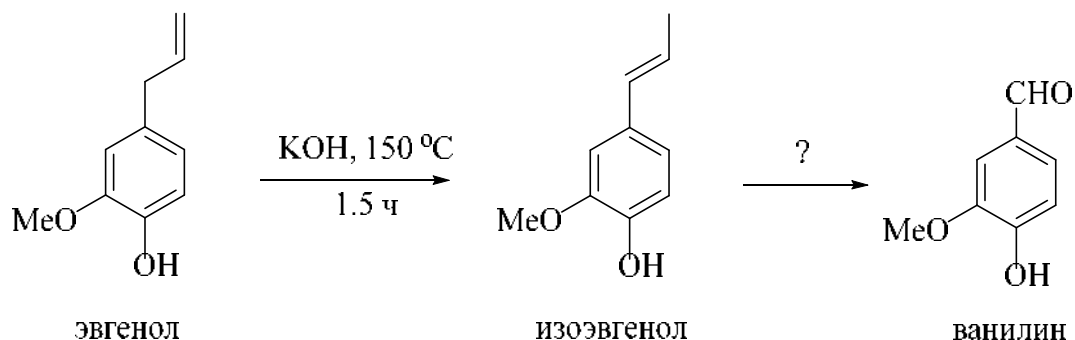
36. При обработке каких гидроксibenзойных кислот (*o*-, *m*-, *n*-) избытком брома в водном растворе будет образовываться 2,4,6-трибромфенол? Напишите механизм реакции декарбоксилирования.

37. Приведите структурную формулу соединения $C_{12}H_{16}O$, которое обесцвечивает водный раствор $KMnO_4$, а при нагревании превращается в 3-(2-гидрокси-3-метилфенил)пентен-1.

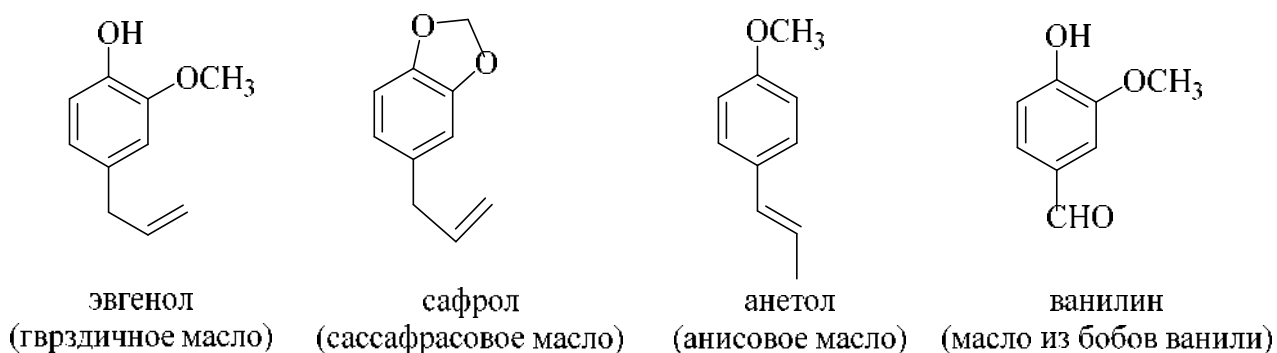
38. Соединение состава $C_7H_6O_2$ вступает в реакцию «серебряного зеркала», дает окрашивание с водным раствором $FeCl_3$, при монохлорировании дает только одно монохлорпроизводное. Приведите структурную формулу исходного соединения, напишите уравнения реакций.

39. Как из бензола и пропилена получить гидрохинон?

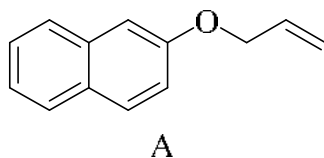
40. Эвгенол при нагревании с щелочью изомеризуется в изоэвгенол. Предложите механизм этой реакции. Каким образом можно превратить изоэвгенол в ванилин?



41. Фенолы и их производные часто придают природным продуктам характерный запах. Предложите способы получения указанных ниже продуктов из незамещенного фенола.

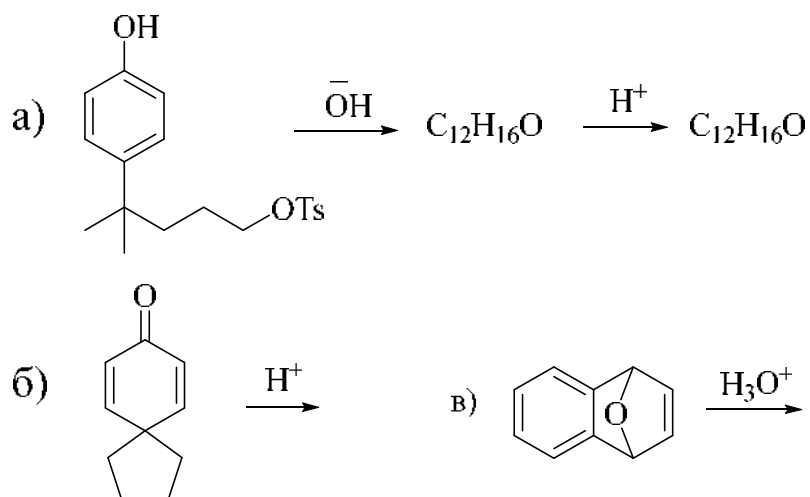


42. Почему в результате перегруппировки Кляйзена из эфира А образуется только 1-аллил-2-нафтол, но не 3-аллил-2-нафтол?

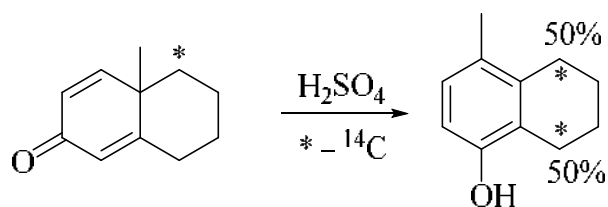


43. Предложите механизм образования 2,4,4,6-тетрабромциклогекса-2,5-диенона при действии бромной воды на фенол.

44. Приведите продукты реакции и механизм их образования:



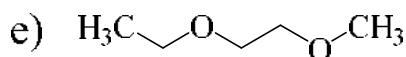
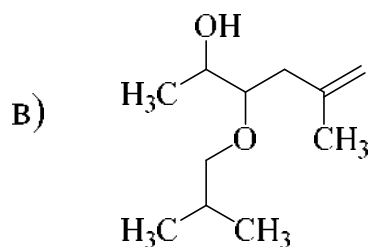
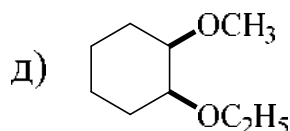
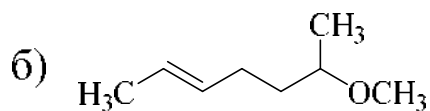
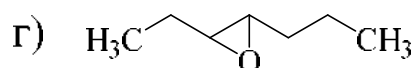
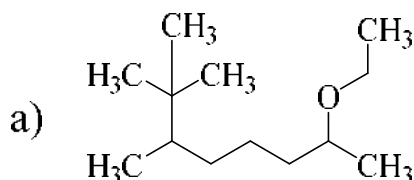
45. Объясните распределение изотопной метки в продукте перегруппировки кетона:



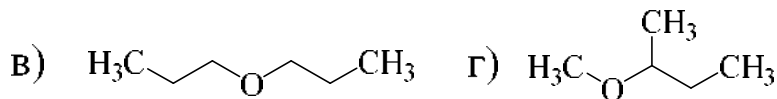
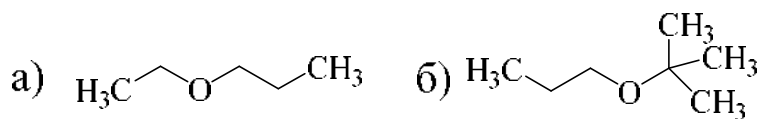
14. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ. ЭПОКСИДЫ

1. Напишите структурные формулы простых эфиров состава $C_4H_{10}O$. Отметьте симметричные и несимметричные эфиры. Назовите эти соединения по радикалам, связанным с атомом кислорода.

2. Назовите приведенные соединения по номенклатуре IUPAC.



3. Назовите указанные простые эфиры по номенклатуре IUPAC. Предложите наиболее удобные методы их получения.



4. Напишите структурные формулы соединений:

- а) 2-метоксибутана; б) 3,4-эпокси-1-бутена; в) (*Z*)-2,3-эпоксибутана; г) (*E*)-2,3-эпоксипентана; д) монометилового эфира этиленгликоля; е) бутилвинилового эфира.

5. Объясните следующие свойства диэтилового эфира:

а) кипит при температуре значительно ниже этанола (т. кип. 35 и 78 °С соответственно); б) плохо, но все же растворяется в воде (6.95 г в 100 г воды); в) растворимость существенно возрастает в кислых водных растворах.

6. Каким образом диэтиловый эфир можно отделить от примеси бромэтана?

7. Какое соединение имеет более высокий дипольный момент – оксиран или диметиловый эфир?

8. Как химическим путем можно отличить друг от друга:

а) пропанол и диэтиловый эфир; б) циклопентен и циклопентенноксид; в) винилэтиловый и диэтиловый эфиры; г) этоксиацетилен и винилэтиловый эфир; д) 1-бромбутан, 2-метил-2-бромпропан и дипропиловый эфир?

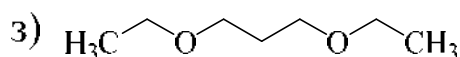
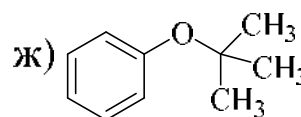
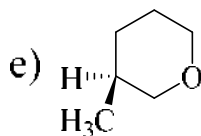
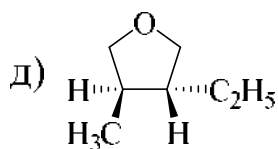
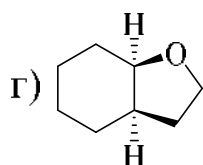
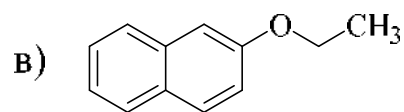
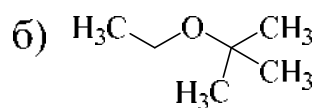
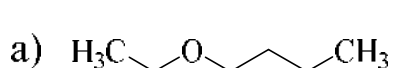
9. Выберите пару исходных соединений, оптимальную для синтеза этилциклопентилового эфира:

а) циклопентанолят натрия и бромэтан; б) циклопентанолят натрия и этанол; в) этилат натрия и бромциклопентан; г) циклопентанол и бромэтан.

10. Каким образом может быть получен дифениловый эфир? Можно ли его получить по реакции Вильямсона?

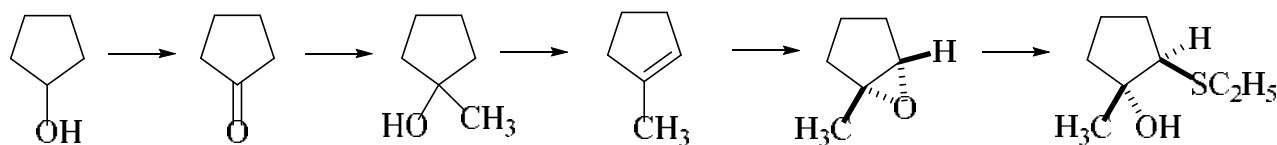
11. Приведите схему расщепления фенилэтилового эфира иодоводородной кислотой. Рассмотрите механизм. Объясните, почему аналогичная реакция не происходит с соляной кислотой и плохо идет с бромоводородной кислотой. Почему бензилфениловый эфир расщепляется всеми тремя кислотами в сравнительно мягких условиях?

12. Предложите основные продукты расщепления приведенных ниже простых эфиров под действием конц. HBr:



Укажите механизм реакции ($\text{S}_{\text{N}}1$ или $\text{S}_{\text{N}}2$).

13. Предложите реагенты для осуществления следующих превращений:



14. Напишите продукты взаимодействия 2,2-диметилоксирана со следующими реагентами:

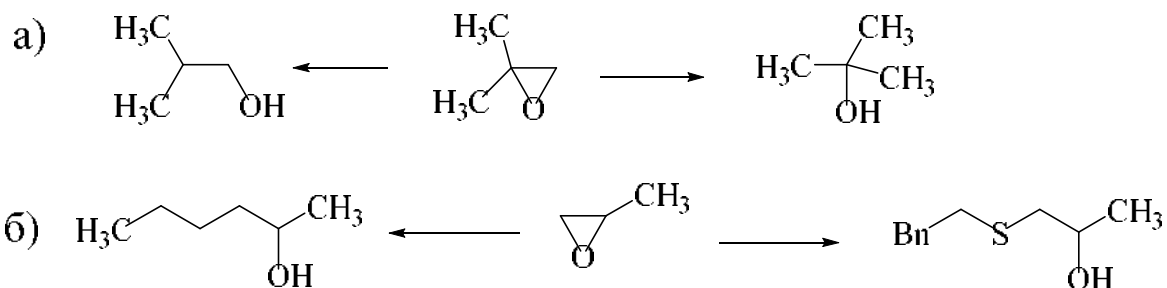
а) $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, затем H_3O^+ ; б) LiAlH_4 , затем H_3O^+ ; в) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SeNa}$ в CH_3OH ; г) CH_3OH , H^+ ; д) конц. водный раствор HBr; е) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$.

15. Каким образом в три стадии можно получить дивиниловый эфир, используя в качестве единственного органического соединения этилен?

16. Какие продукты образуются при расщеплении под действием HBr следующих простых эфиров:

а) метил-*трет*-бутилового эфира; б) метилнеопентилового эфира; в) фенил-*трет*-бутилового эфира; г) метилпропилового эфира? По какому механизму протекают реакции?

17. Предложите реагенты для осуществления следующих превращений:



18. При действии серной кислоты на смесь этанола и *n*-бутанола при нагревании образуется смесь трех эфиров. В то же время при взаимодействии *трет*-бутанола с метанолом с хорошим выходом образуется один эфир. Объясните эти результаты.

19. При обработке окиси пропилена метиламином образуется метил-(β-гидроксипропил)амин. Какие выводы о механизме реакции (S_N1 или S_N2) можно сделать?

20. Реагируют ли этанол и диэтиловый эфир со следующими реагентами:

а) Na (20 °C); б) CH_3MgI ; в) HBr (0 °C); г) KMnO_4 (H_2O , *t*)? Где есть взаимодействие, напишите схемы реакций.

21. Какие вещества образуются при нагревании пропилэтилового эфира с конц. HI , взятой в большом избытке? Напишите механизм реакции.

22. Какое соединение образуется при действии влажного Ag_2O на 1-йодпропан? Предложите два других способа получения того же соединения.

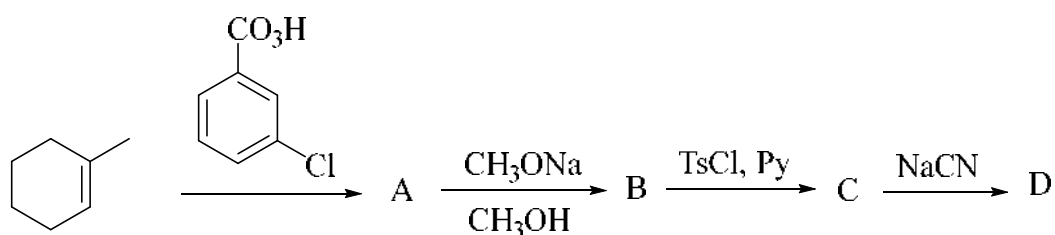
23. Напишите реакцию образования гидроперекиси при окислении кислородом воздуха следующих эфиров: метилэтилового, диэтилового, диизопропилового. Какой эфир наиболее опасен в обращении?

Предложите реакцию, с помощью которой можно обнаружить присутствие гидроперекисей в эфире.

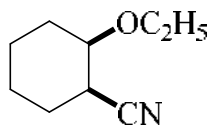
24. Напишите схемы получения из оксирана следующих соединений:

а) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$; б) $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$; в) $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$.

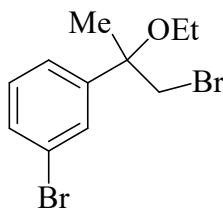
25. Расшифруйте цепь превращений (с указанием стереохимии продуктов):



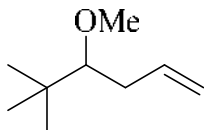
26. Исходя из циклогексанола, получите:



27. Исходя из бензола, получите:



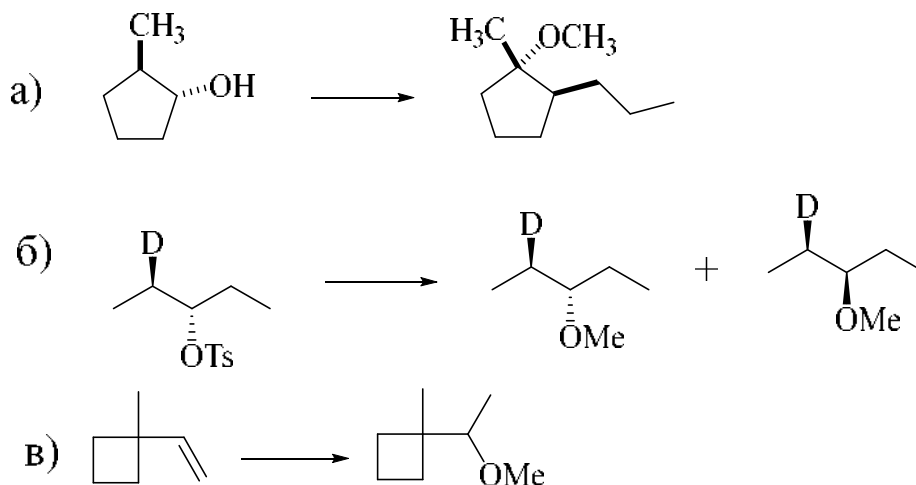
28. Из *трет*-бутилацетилена и любых органических соединений получите простой эфир следующего строения:



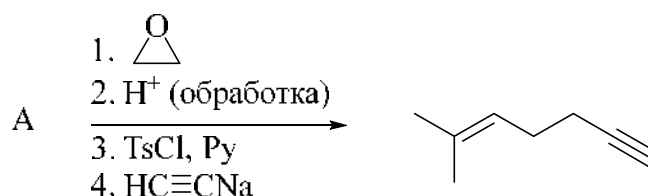
При этом все атомы углерода из исходных органических соединений должны войти в состав продукта.

29. Предложите метод синтеза 2-бромметилтетрагидрофурана из аллилбромиды и любых органических реагентов, при этом все атомы углерода в их составе должны войти в конечный продукт.

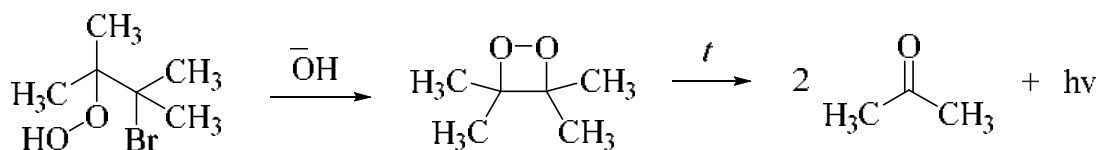
30. Каким образом можно осуществить следующие превращения:



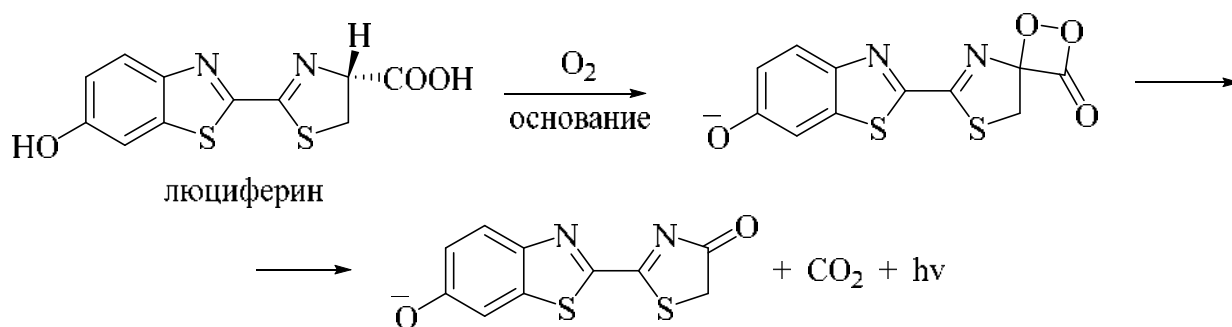
31. Приведите формулу исходного вещества А. Напишите уравнения реакций.



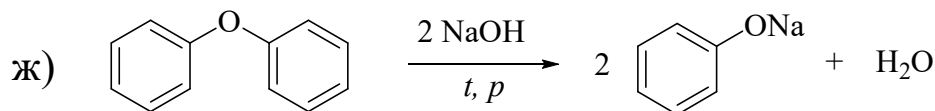
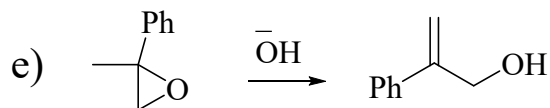
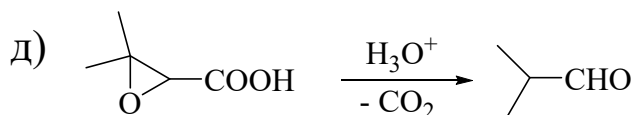
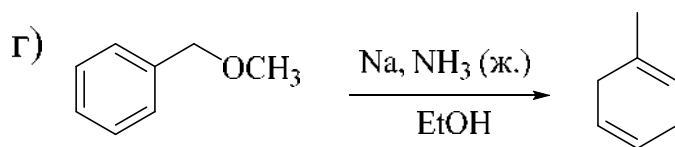
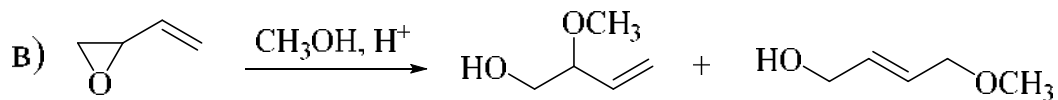
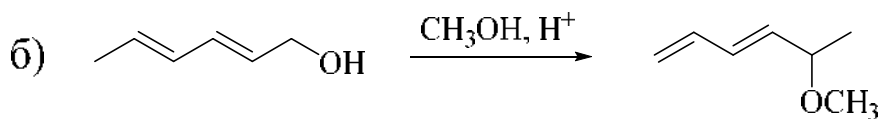
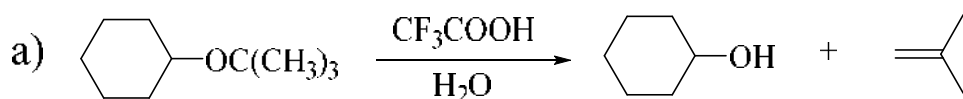
32. 1,2-Диоксетаны, которые при нагревании распадаются с испусканием света (хемилюминесценция), могут быть получены из соответствующих α -галогенгидропероксидов. Приведите механизм указанной реакции образования диоксетана.



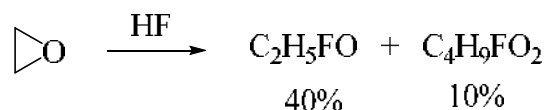
Распад диоксетанов ответственен за свечение некоторых видов живых организмов (биолюминесценция). В качестве примера можно привести жуков-светлячков, содержащих люциферин, окисление которого в присутствии основания сопровождается испусканием света. Приведите возможный механизм распада диоксетанона на основе люциферина.



33. Приведите механизмы следующих реакций:

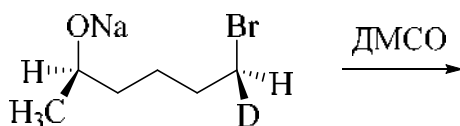


34. При взаимодействии окиси этилена с HF было выделено два продукта:



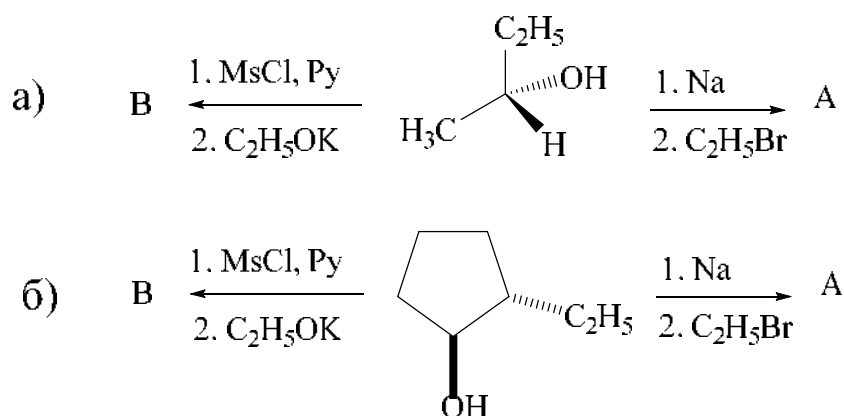
Приведите их структурные формулы и механизм образования.

35. Приведите структуру продукта следующей реакции:



Какой она имеет кинетический порядок?

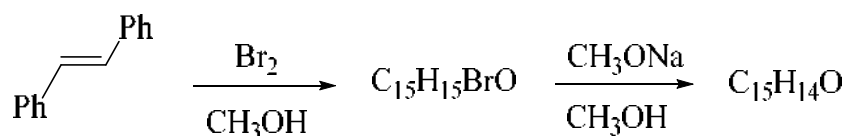
36. Какова конфигурация продуктов А и В:



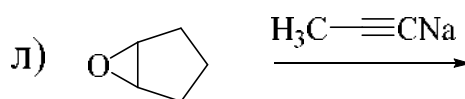
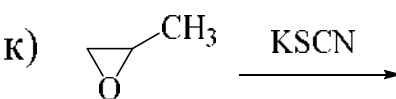
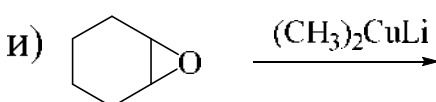
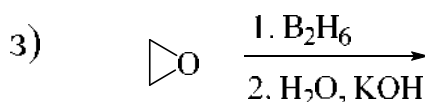
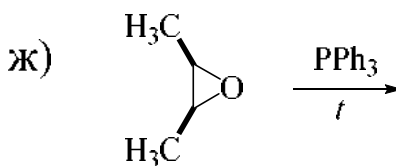
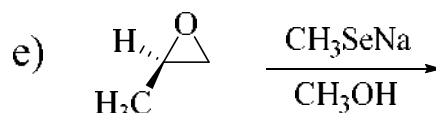
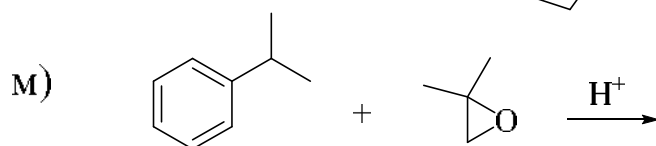
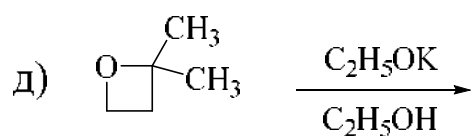
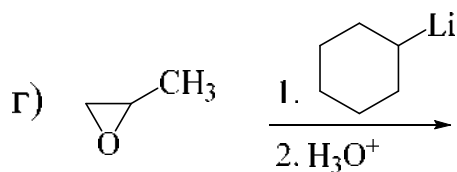
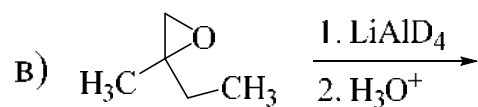
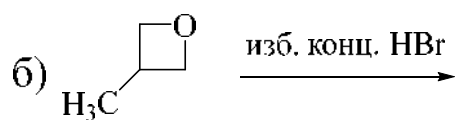
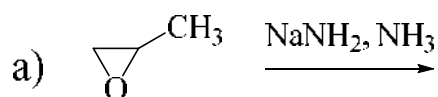
37. Предложите способы получения:

а) 1,4-диоксана из этилена; б) тетрагидрофурана из ацетилена; в) *n*-нитрофенилбензильного эфира из бензола; г) 2-пропил-1,4-диоксана из пентена-1 и этиленгликоля; д) *m*-диэтоксибензола из бензола; е) диизопропилового эфира из пропилена; ж) фенола из фенола и этанола; з) 1,2-дифеноксидэтан из фенола и этанола.

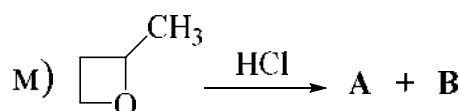
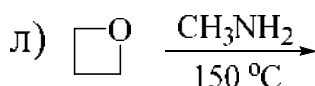
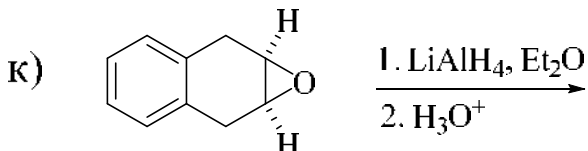
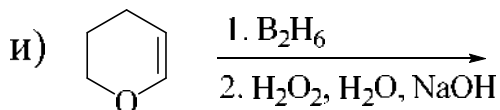
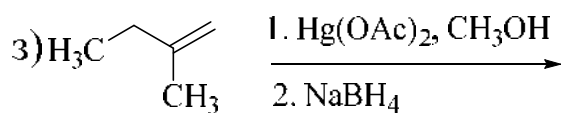
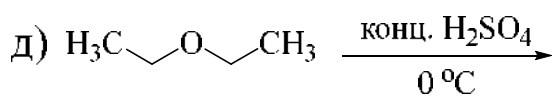
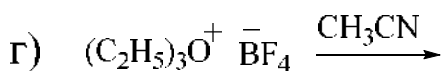
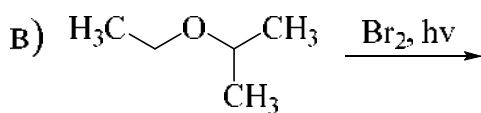
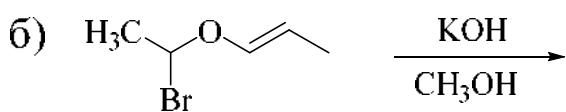
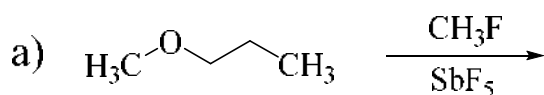
38. Напишите уравнения реакций, обращая внимание на стереохимию продуктов:

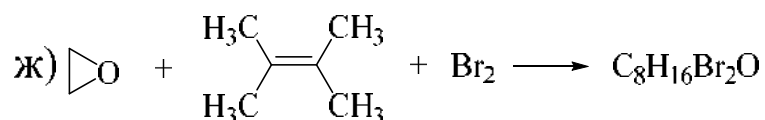
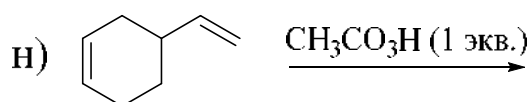
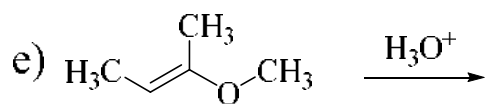


39. Каковы основные продукты следующих превращений:



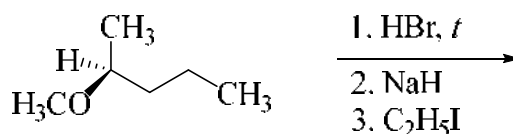
40. Приведите уравнения реакций:





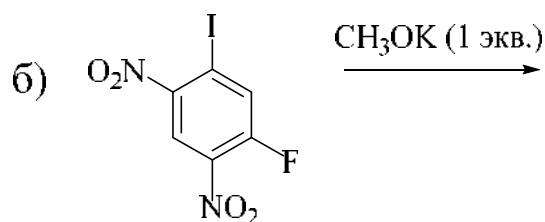
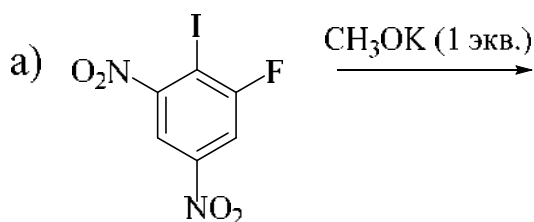
41. Предложите структуру продукта состава $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2$, образующегося при действии иода на 2-метил-5-метил-7-этилнона-2,7-диол с последующей обработкой Ag_2O в водном диоксане.

42. Оптически активный простой эфир ввели в следующую последовательность превращений:



Будет ли конечный продукт обладать оптической активностью? Приведите уравнения реакций.

43. Приведите продукты реакций:



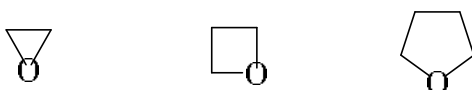
44. Из бензола, иодэтана и любых неорганических веществ получите 2-этоксидифениловый эфир.

45. Анизол очень медленно реагирует с щелочами, лишь частично гидролизуясь при $180-200^\circ\text{C}$. В то же время 2,4-динитроанизол превращается в 2,4-динитрофенол уже при простом кипячении в течение 1 ч с 1 экв. спиртового раствора KOH . Объясните легкость протекания этой реакции, приведите ее механизм.

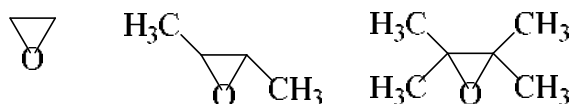
46. Производные дифенилового эфира получают реакцией *n*-нитрохлорбензола с *n*-нитрофенолом, фенолом, *n*-этоксифенолом, *n*-бромфенолом в присутствии КОН. Расположите указанные фенолы в порядке увеличения скорости их реакции с *n*-нитрохлорбензолом.

47. Сравните скорости расщепления циклических простых эфиров под действием:

а) HBr при нагревании



б) CH₃ONa в метаноле



48. Какова будет конфигурация асимметрических центров в продукте межмолекулярной дегидратации (*S*)-2-пентанола (H₂SO₄, 130 °C)?

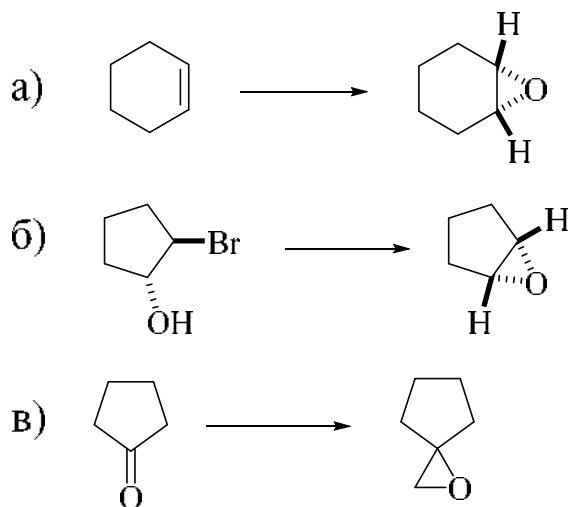
49. Из 2,3-эпоксибутана получите:

а) бутен-2; б) этаналь; в) 3-метоксибутанол-2.

50. При нагревании с бромоводородной кислотой пятичленный цикл тетрагидрофурана подвергается раскрытию. Какой продукт при этом образуется? Приведите механизм реакции.

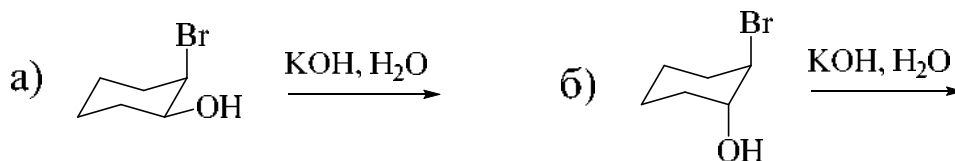
51. Микроорганизмы селективно восстанавливают карбонильную группу до гидроксильной. 5-Хлорпентанон-2 восстанавливается ими до (*S*)-5-хлорпентанола-2. Перегонка полученного спирта над гидридом натрия приводит к получению хирального циклического эфира. Изобразите стереохимическую конфигурацию полученного эфира.

52. Укажите реагенты, которые необходимо использовать для получения следующих эпоксидов:

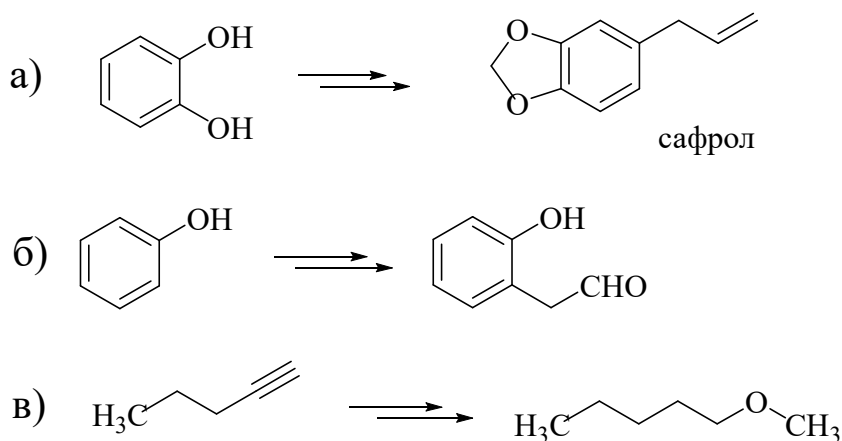


Назовите эпоксиды по номенклатуре IUPAC.

53. Предскажите продукты следующих реакций:

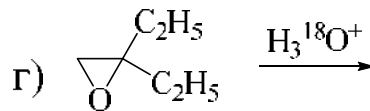
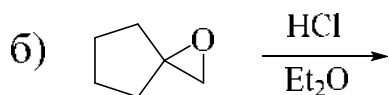
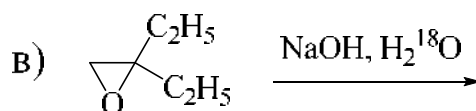
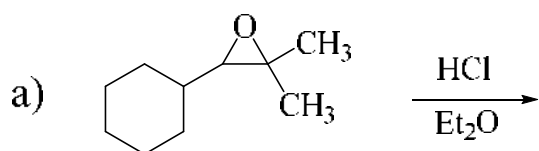


54. Осуществите превращения:



55. При взаимодействии бензола и CCl_4 в присутствии AlCl_3 после извлечения продукта реакции диэтиловым эфиром вместо ожидаемого трифенилхлорметана получены трифенилметан, ацетальдегид и хлорэтан. Объясните течение этой реакции.

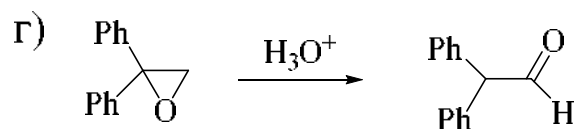
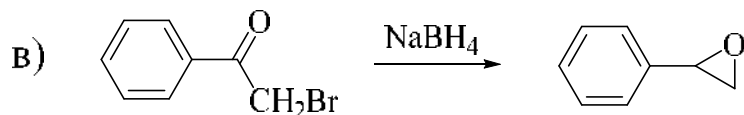
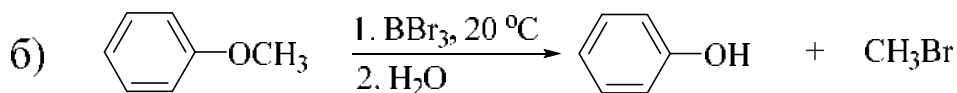
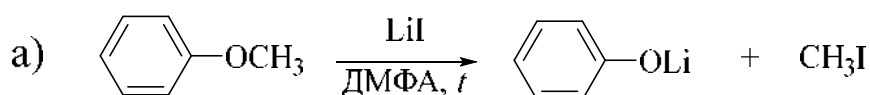
56. Предскажите основные продукты следующих реакций:

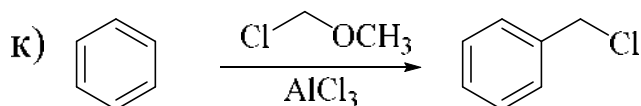
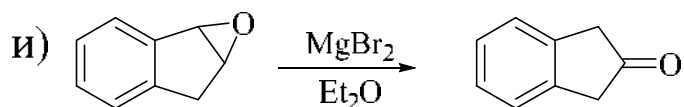
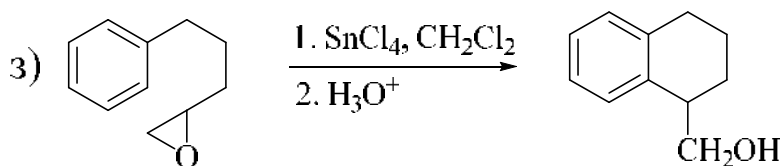
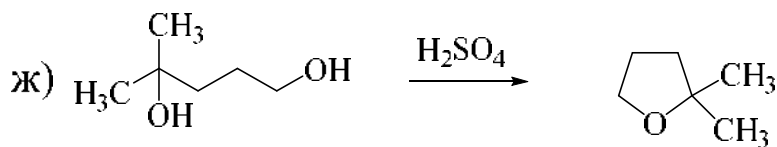
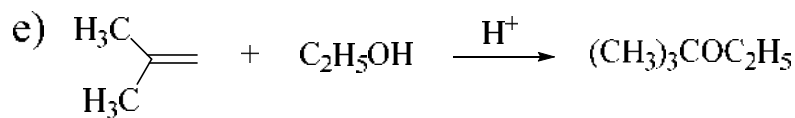
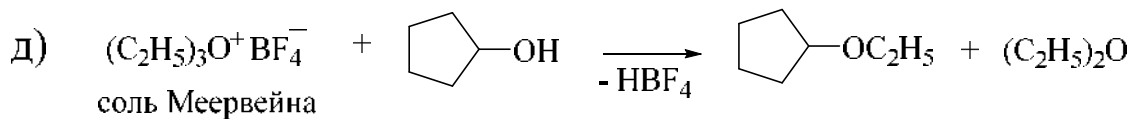


57. Какова структура соединения $C_4H_{10}O_3$, если при обработке его избытком HBr получено единственное органическое соединение – 1,2-дибромэтан? Получите исходное соединение из этиленоксида и этиленгликоля.

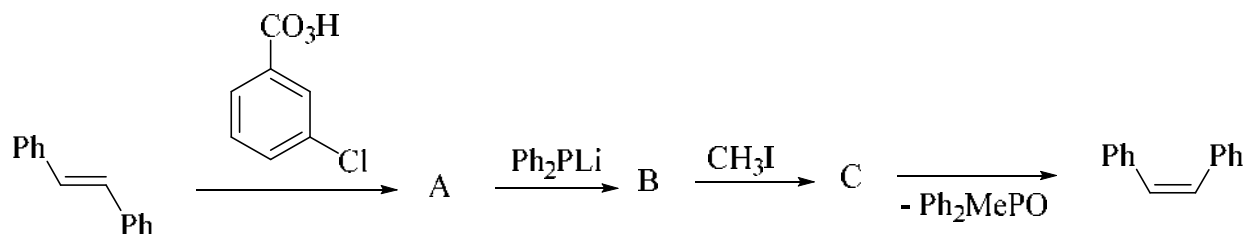
58. При нагревании изобутилового спирта с конц. H_2SO_4 было выделено два соединения. Одно из них состава $C_8H_{18}O$ не вступало в реакцию с Na , CH_3MgI и $KMnO_4$, а другое состава C_8H_{16} обесцвечивало бромную воду и водный раствор перманганата калия, а при окислении в жестких условиях превращалось в триметилуксусную кислоту и ацетон. Какое строение имеют продукты реакции? Напишите схемы их образования.

59. Предложите механизмы следующих реакций:



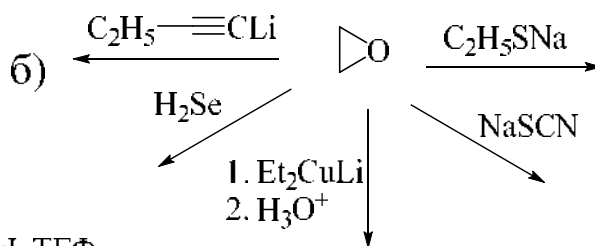
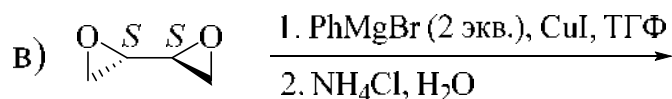
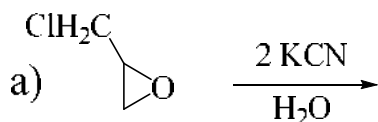


60. Изомеризацию *транс*-стильбена в *цис*-стильбен можно осуществить по схеме:

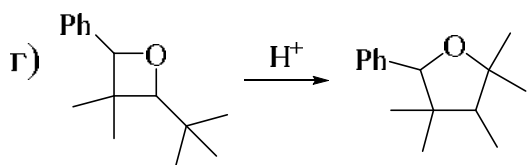


Расшифруйте ее.

61. Приведите уравнения реакций:

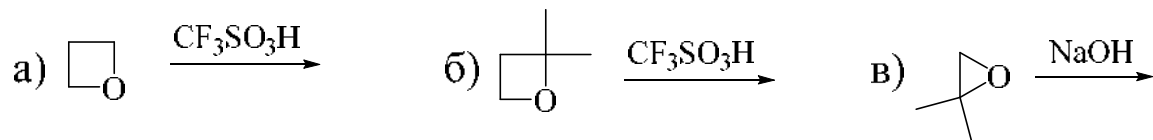


63. Приведите механизмы реакций:

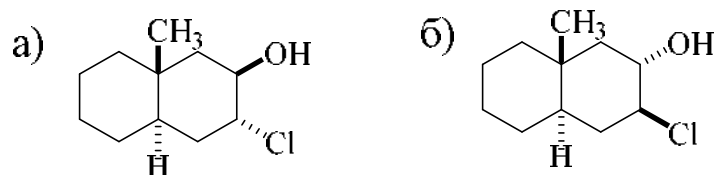


g) 

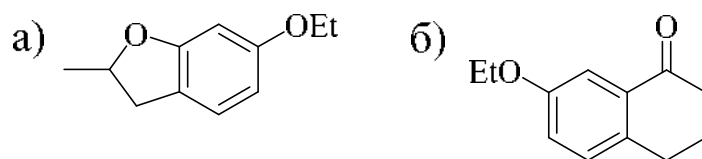
65. Приведите механизмы полимеризации следующих соединений:



66. Какое из двух соединений будет образовывать эпексид при обработке основанием:

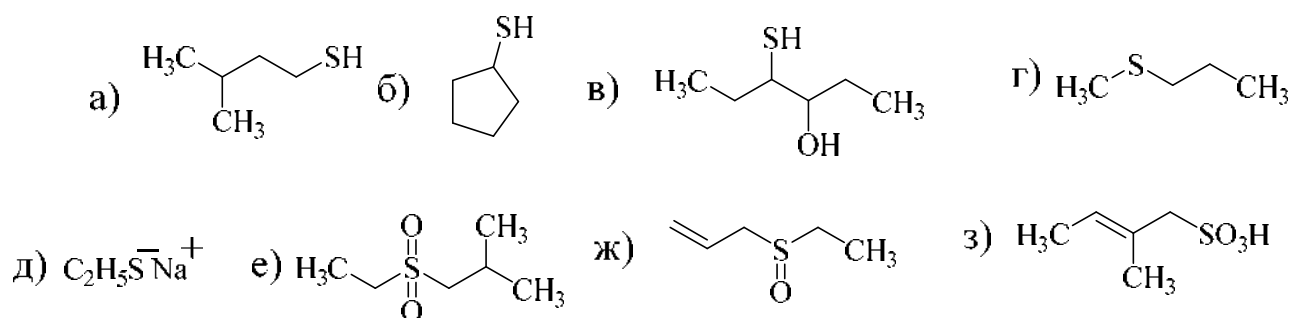


67. Какие продукты образуются при восстановлении по Бёрчу следующих простых эфиров:



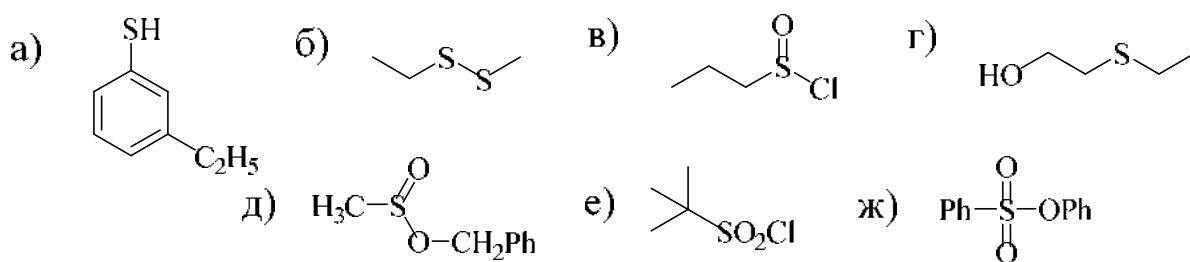
15. СЕРАОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Назовите по номенклатуре IUPAC следующие соединения:



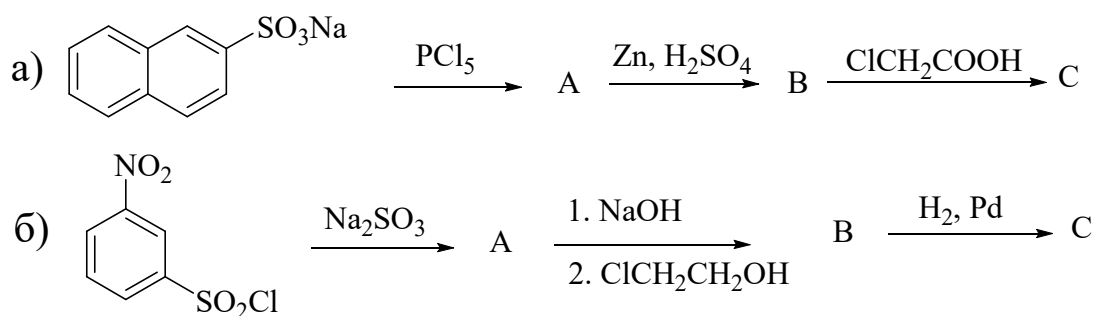
2. Основными летучими компонентами спрея скунса, выделяемого им при защите от врагов, являются 3-метил-1-бутантиол, *транс*-2-бутен-1-тиол и *транс*-2-бутенилметилдисульфид. Диметилсульфид является компонентом аромата черного чая. Запах человеческих подмышек в основном обусловлен (*S*)-3-меркапто-3-метилгексан-1-олом. Интересно отметить, что его смесь с 25 % зеркального изомера обладает уже фруктовым запахом. Напишите структурные формулы упомянутых соединений.

3. Назовите по систематической номенклатуре соединения:



4. Уникальный вкус грейпфрута обусловлен 2-(4-метил-3-циклогексенил)-2-пропантиолом. Напишите структурную формулу данного соединения. Возможна ли для него стереоизомерия? Каким образом из изопрена может быть получен карбоциклический скелет этой молекулы?

5. Приведите формулы промежуточных и конечного продуктов. Назовите их.



6. Какое нитросоединение образуется в результате следующих превращений: нитробензол сульфировать 20%-ным олеумом, сульфокислоту в виде соли вводят в реакцию с PCl_5 и затем обрабатывают 50%-ной HI при кипении в течение 3 ч.

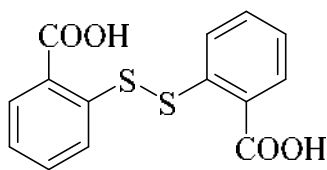
7. Назовите соединения, образующиеся в реакции *n*-толуолсульфохлорида с:

а) PhNH_2 ; б) $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$; в) $\text{NaOH}, \text{H}_2\text{O}$; г) PhSO_3K ; д) (*D*)-2-бутанолом.

8. Известно, что в щелочной среде дисульфиды подвергаются диспропорционированию по следующему уравнению:



Какие продукты могут быть получены при обработке дитиосалициловой кислоты



хлоруксусной кислотой в присутствии NaOH ?

9. Приведите продукты взаимодействия *n*-толуолсульфокислоты с:

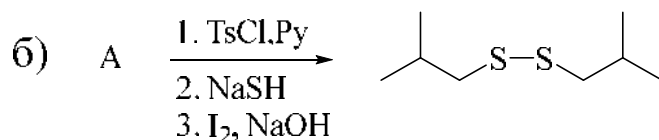
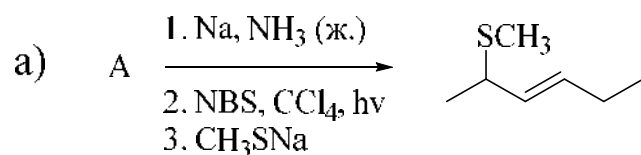
а) NaHCO_3 ; б) PCl_5 ; в) $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$; г) CaCO_3 ; д) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; е) P_2O_5 .

10. Приведите механизм десульфирования бензолсульфокислоты. Почему *n*-бромбензолсульфокислота десульфировается труднее, а *n*-толуолсульфокислота легче, чем бензолсульфокислота?

11. Объясните следующие факты:

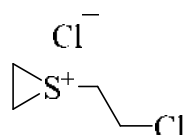
а) при сульфировании бензолсульфокислоты сначала образуется *м*-бензолдисульфокислота, однако при длительном нагревании получается смесь, содержащая 66 % *м*- и 34 % *п*-изомера; б) при сульфировании толуола образуется смесь *о*- и *п*-изомеров. Если реакционную массу нагревать несколько часов, то получается *п*-толуолсульфокислота с примесью *м*-изомера.

12. Установите структуру исходного соединения, напишите уравнения реакций:



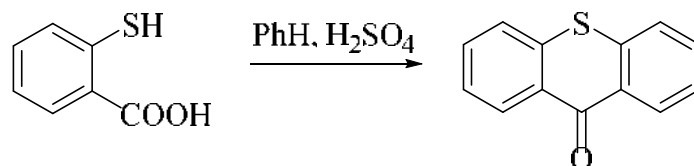
13. Горчичный газ $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ использовался как боевое отравляющее вещество в Первой мировой войне, в войне между Ираком и Ираном в 80-е гг. Считается, что он также является одной из причин «синдрома войны в заливе» у американских солдат, участвовавших в войне с Ираком в Персидском заливе (1990–1991 гг.).

а) Назовите горчичный газ по номенклатуре IUPAC; б) Получите горчичный газ из оксирана; в) Считается, что отравляющее действие горчичного газа связано с промежуточным образованием тирианиевой соли,

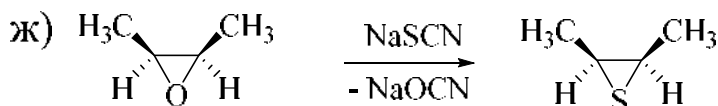
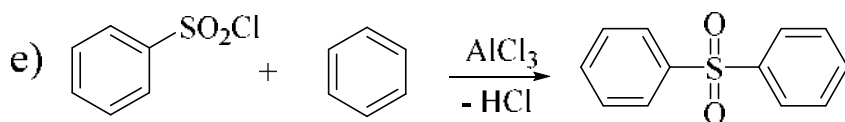
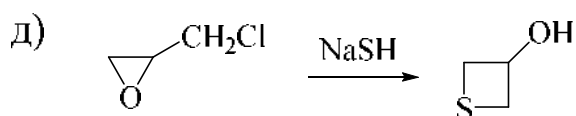
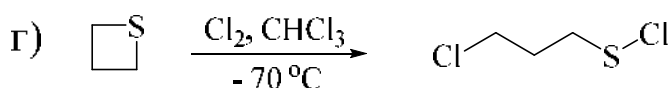
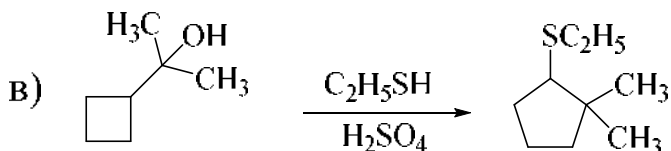
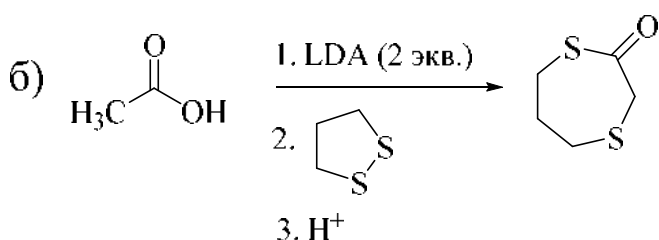
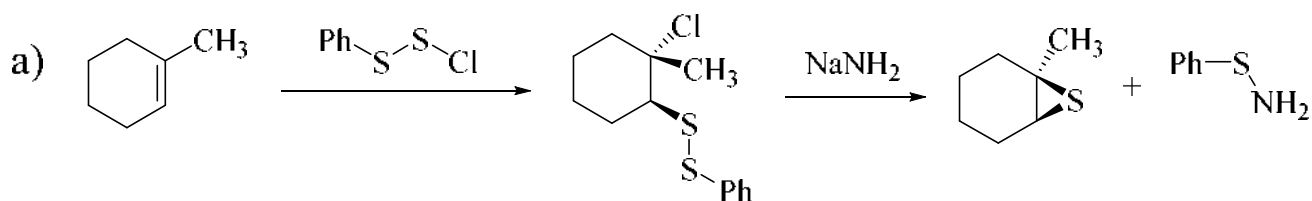


которая далее реагирует с нуклеофилами в организме человека. По какому механизму протекает образование соли и ее взаимодействие с нуклеофилами?

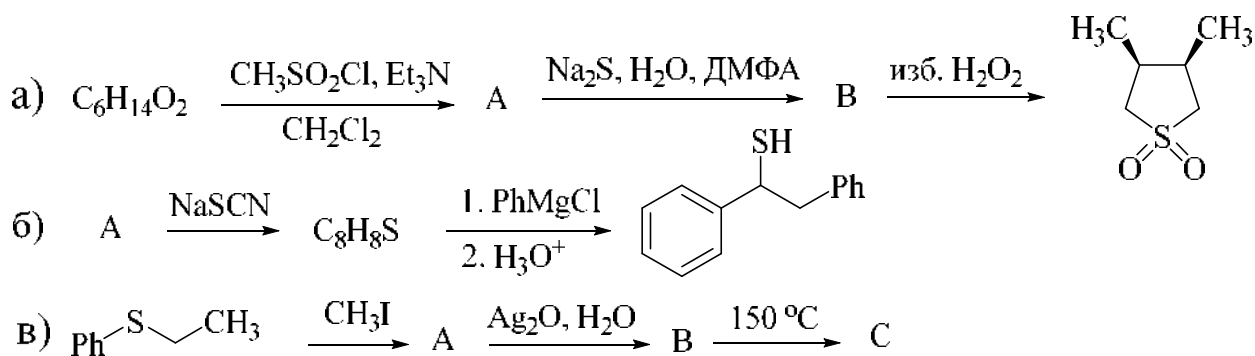
14. При растворении тиосалициловой кислоты в конц. серной кислоте в присутствии избытка бензола с последующей обработкой водой образуется тиоксантон. При этом также выделяется газ с резким запахом. Приведите механизм реакции.



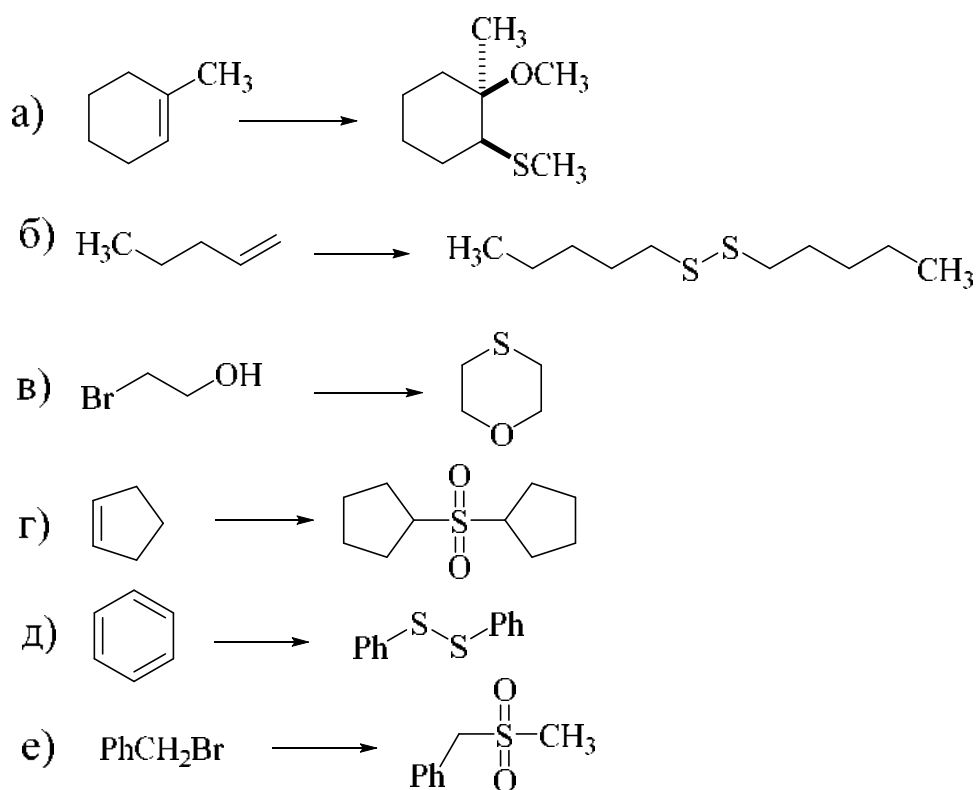
15. Приведите механизмы реакций:



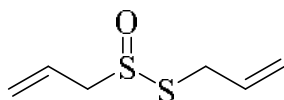
16. Расшифруйте схемы превращений:



17. Каким образом можно осуществить следующие превращения:

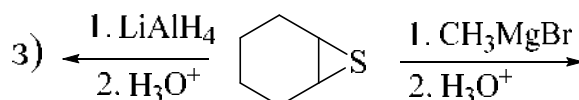
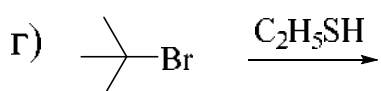
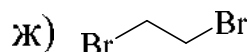
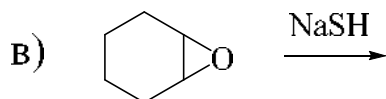
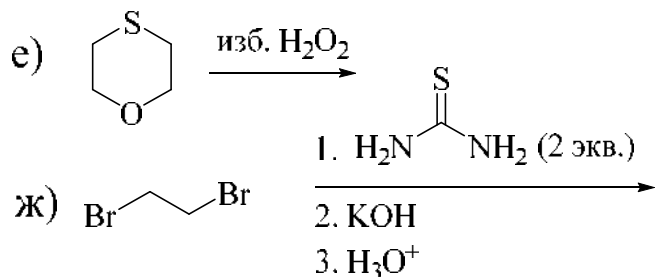
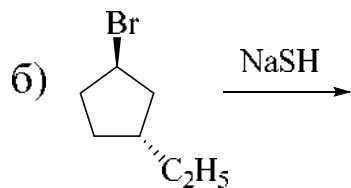
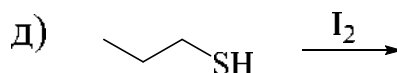
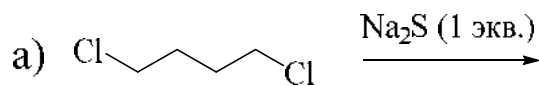


18. Аромат свежерезанного чеснока обусловлен в основном аллицином:

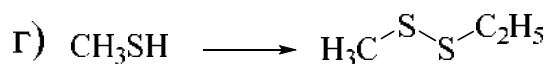
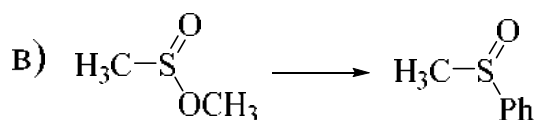
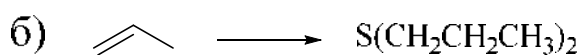
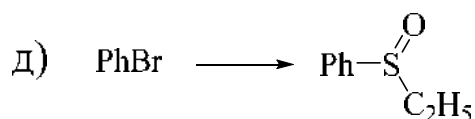
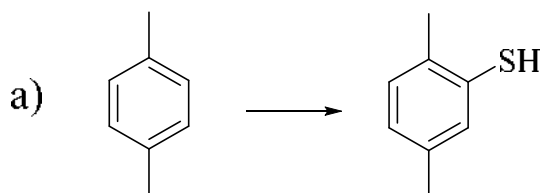


Предложите метод его получения из аллилхлорида.

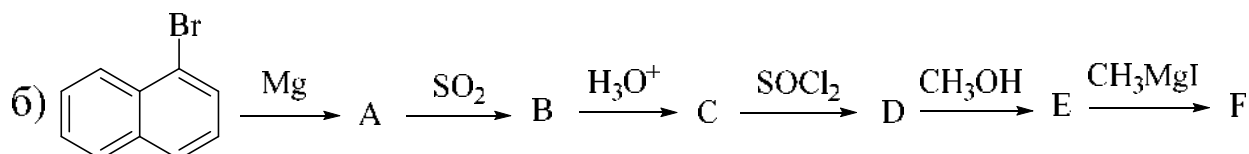
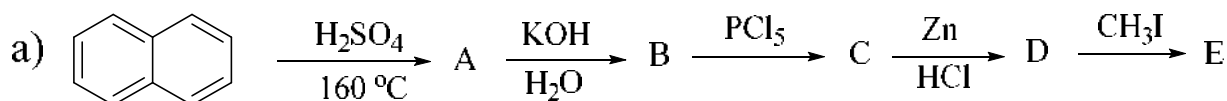
19. Приведите уравнения реакций:



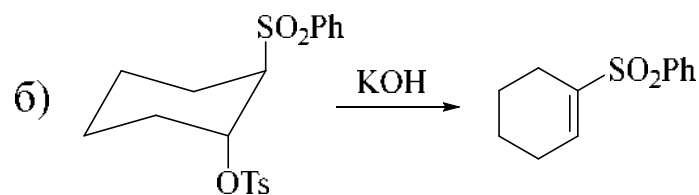
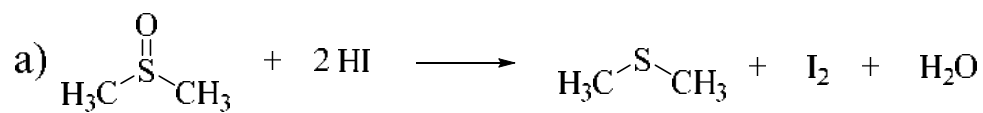
20. Каким образом можно осуществить следующие превращения:



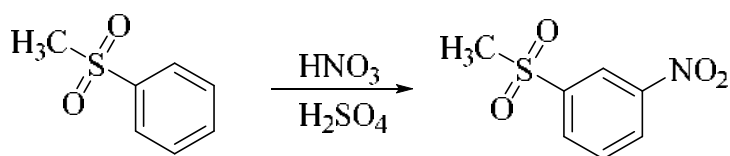
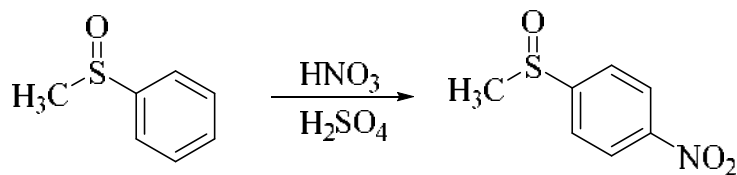
21. Расшифруйте схемы превращений:



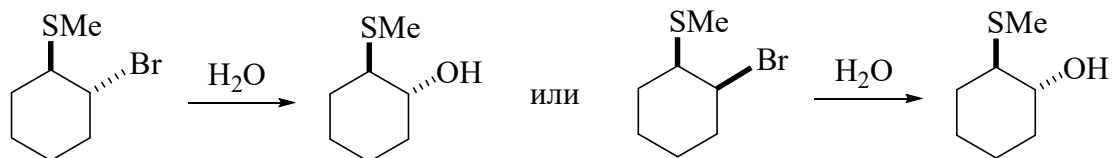
22. Приведите механизмы реакций:



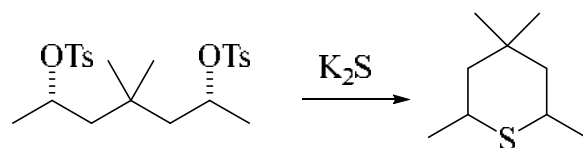
23. Объясните различное направление реакций:



24. Какая реакция протекает быстрее:

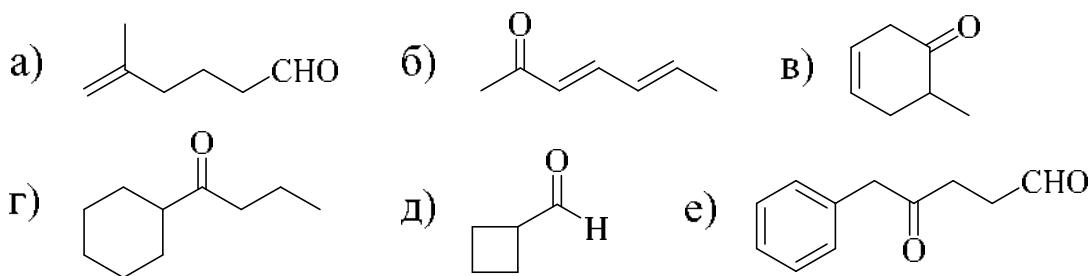


25. Каков стереохимический результат превращения:



16. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА

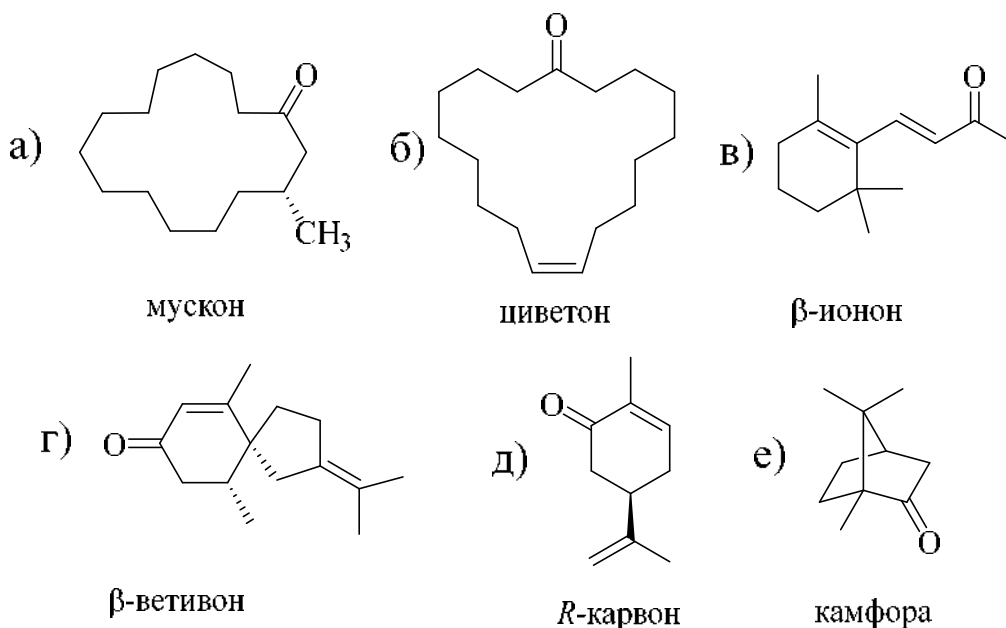
1. Назовите по номенклатуре IUPAC следующие соединения:



2. Приведите структурные формулы следующих производных альдегидов и кетонов:

- а) (*E*)-6-гидразоно-7,7-диметилоктан-2-она; б) (*E*)-(2-метилгексан-3-илиден)гидразина; в) оксима (*E*)-2-метилгексан-3-она; г) (*Z*)-4-(гидроксиимино)пентановой кислоты; д) *N*-метилциклогексанимина; е) (*Z*)-*N*-фенилбут-3-ен-2-имины; ж) (*E*)-4-(метиylimино)пентаналь; з) (1*Z*,4*E*)-*N*¹-этил-*N*⁴-метилпентан-1,4-диимины; и) 1-метокси-1-этоксипентана; к) 1-метоксибутан-1-ола; л) (*E*)-2-(2-фенилэтилиден)гидразин-1-карбоксиамида; м) (*E*)-3-(2-карбамотиоилгидразоно)пропановой кислоты.

3. Многие кетоны обладают характерным запахом и используются в парфюмерной промышленности. Приведите названия следующих душистых веществ по номенклатуре IUPAC:



4. Приведите структурные формулы следующих соединений:

- а) β -хлорвалериановый альдегид; б) 2-оксоциклопентанкарбальдегид;
в) изопропилнеопентилкетон; г) *трет*-бутилциклопентилкетон;
д) (*E*)-2-метил-3-оксодец-8-ен-6-иналь.

5. Какие электронные эффекты будут проявляться в следующих соединениях:

- а) C_2H_5CHO ; б) $BrCH_2CHO$; в) $CH_2=CHCOCH_3$; г) CF_3COCH_3 ;
д) O_2NCH_2COPh .

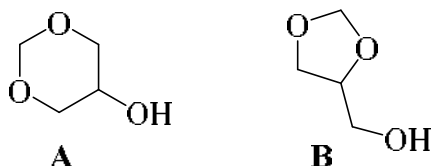
6. Объясните следующие факты:

- а) Кислотность гидратных форм альдегидов и кетонов значительно выше, чем кислотность спиртов.



- б) Паральдегид может быть разделен на два диастереомера.

в) Нагревание формальдегида с глицерином в течение 4 часов приводит к продуктам **A** и **B** в соотношении 40:60. Если же смесь оставить при комнатной температуре на несколько недель, то соотношение продуктов **A** и **B** становится 80:20.



- г) (*R*)-2-Этилциклогексанон рацемизируется под действием водного раствора основания, а (*R*)-3-этилциклогексанон – нет.

д) Температура кипения бутанала ($76\text{ }^{\circ}C$) ниже температуры кипения бутанола-1 ($118\text{ }^{\circ}C$), хотя молекула бутанала более полярна ($\mu = 9.08 \cdot 10^{-30}$ Кл·м), чем молекула бутанола-1 ($\mu = 5.44 \cdot 10^{-30}$ Кл·м).

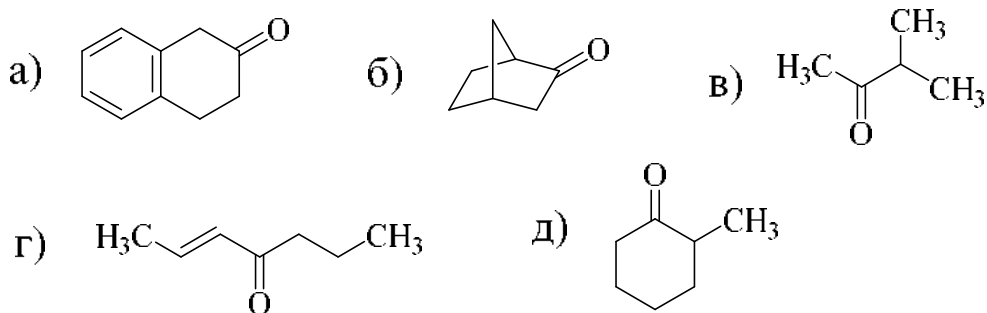
- е) Бицикло[2.2.1]гептан-7-он не подвергается альдольной самоконденсации несмотря на то, что в нем есть два α -водородных атома.

ж) При обработке ацетона водой $H_2^{18}O$ образуется изотопно меченый ацетон $CH_3C^{18}OCH_3$.

7. Расположите в ряд по увеличению реакционной способности в реакциях Ad_N следующие соединения:

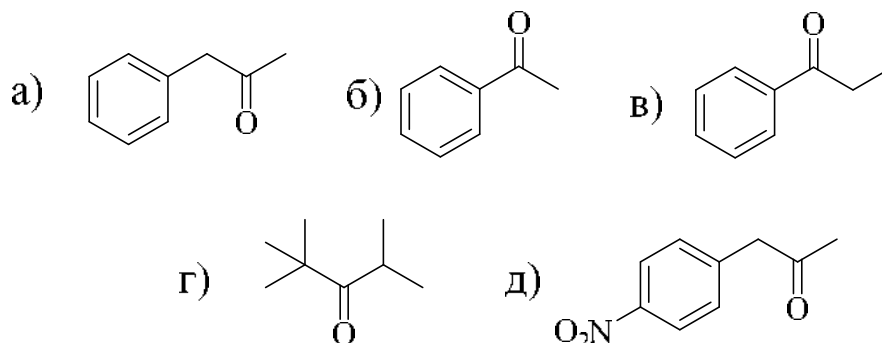
а) гексафторацетон; б) бромаль; в) ацетон; г) диизопропилкетон; д) формальдегид; е) пропаналь.

8. Представьте возможные енольные формы для каждого из следующих кетонов:

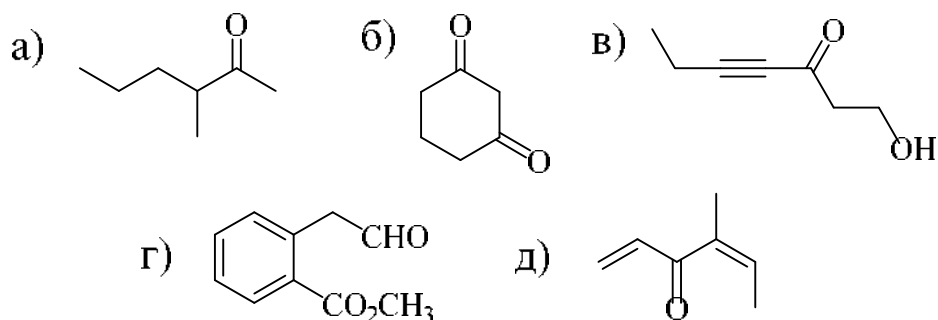


Какая из енольных форм более стабильна?

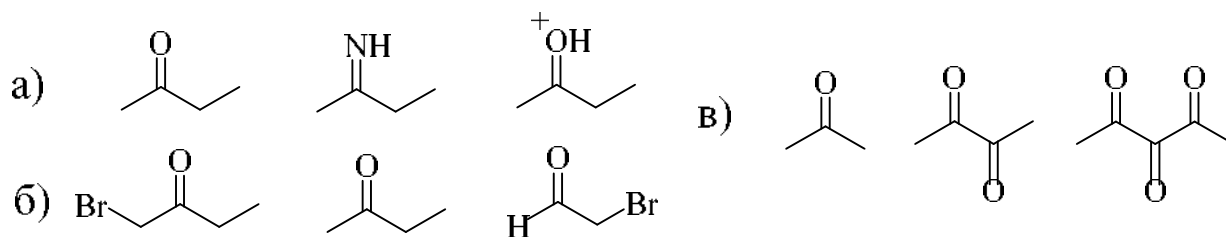
9. Расположите соединения в порядке увеличения CH -кислотности.



10. Идентифицируйте все кислотные центры ($pK_a < 25$) в следующих молекулах:



11. Расположите соединения в каждой группе в порядке увеличения реакционной способности по отношению к нуклеофилам:



12. В таблице приведены константы равновесия для образования ряда циангидринов в водном растворе.

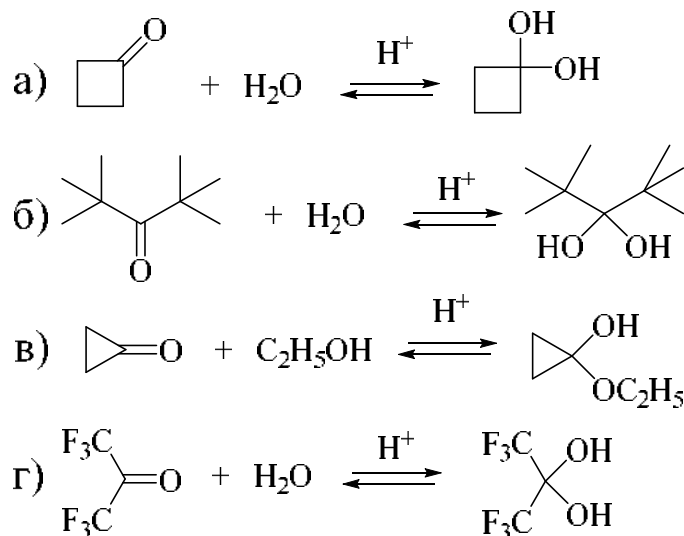
Константы равновесия для образования циангидринов в водном растворе

Карбонильное соединение	CH ₂ O	MeCHO	Me ₂ CO	<i>i</i> -PrCO- <i>t</i> -Bu	PhCHO	PhCOMe	PhCOCF ₃
K (M ⁻¹)	1.6×10^7	7100	28	0.12	200	0.8	3.4×10^5

Объясните экспериментальные данные на основе стерического и электронного влияния заместителей.

13. Для циклогексанона, 2-метилциклогексанона, 2-*трет*-бутилциклогексанона и 4-*трет*-бутилциклогексанона константы равновесия реакций образования циангидринов составляют соответственно, 1700, 930, 7.8 и 1700 M⁻¹. Как можно объяснить данные экспериментальные факты?

14. Предскажите, в каком направлении смещено каждое из равновесий:

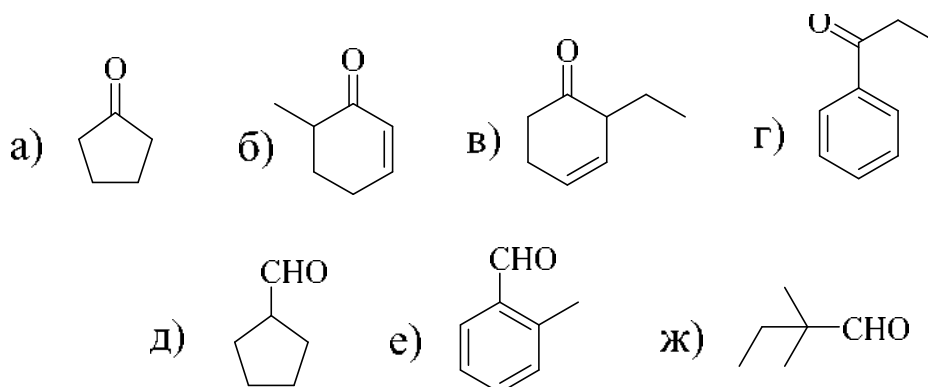


15. Как можно объяснить тот факт, что ДМФА в водном растворе не дает гидрат, а ацетальдегид примерно на 50 % гидратирован?

16. Получите из циклогексанона:

а) 1-этилциклогексен; б) *цис*-циклогексан-1,2-диол; в) 1-циклогексилциклогексанол; г) 2-фенилциклогексанон.

17. В каких положениях окажется дейтерий при обработке избытком тяжелой воды в присутствии NaOD следующих карбонильных соединений:



18. Напишите продукты взаимодействия циклогексанона с:

а) разб. H_2SO_4 ; б) NaBH_4 , H_2O ; в) 2,4-динитрофенилгидразином в присутствии конц. H_2SO_4 ; г) BuLi , затем CH_3I ; д) PhNH_2 , *t*; е) NaCN и водной H_2SO_4 ; ж) CH_3MgI , Et_2O .

19. Предложите химические тесты, с помощью которых можно различить:

а) акриловый альдегид и винилметилкетон; б) пентанон-2 и пентанон-3; в) пентаналь и пентанол-2.

20. Предложите способы получения карбонильных соединений и их производных:

а) бутанона из бутанала; б) пинаколина из ацетона; в) оксима изомасляного альдегида из пропилена; г) фенилгидразона пентанона-2 из пентена-1.

21. При пиролизе каких кислот могут быть получены:

а) бутаналь; б) изобутилметилкетон; в) циклогексанон; г) цикlopentanкарбальдегид?

22. Какие альдегиды образуются в результате оксосинтеза из бутена-1? Укажите условия реакции.

23. Какие соединения образуются при гидролизе продуктов присоединения 1 экв. CH_3MgI к следующим соединениям:

а) этилбутаноат; б) ацетонитрил; в) бромангидрид пропановой кислоты; г) дибутилкетон; д) цикlopentanон?

24. Получите пентанон-2:

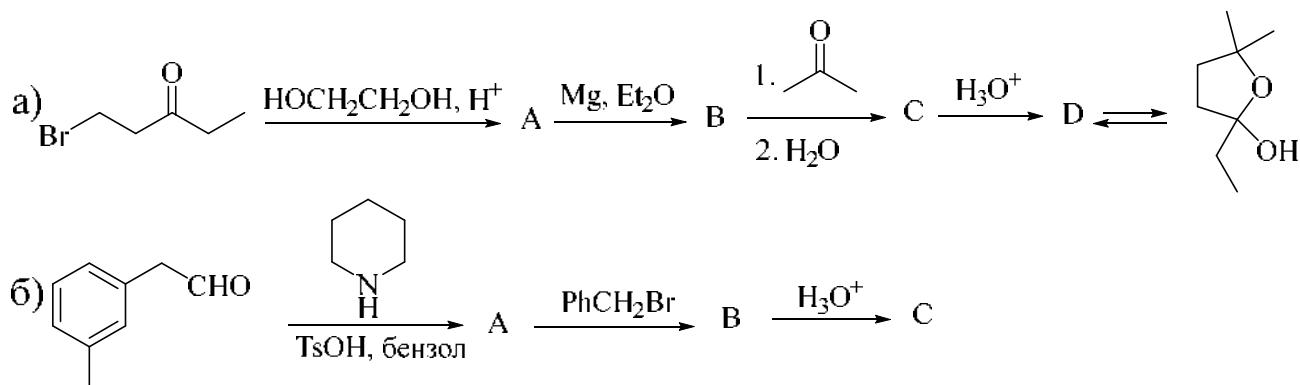
а) окислением спирта; б) гидратацией алкина; в) гидролизом дихлорпроизводного; г) магниорганическим синтезом; д) пиролизом органических кислот. Напишите реакции пентанона-2 с: а) PhNHNH_2 ; б) NH_2OH ; в) изб. Br_2 в щелочной среде; г) PBr_5 ; д) CH_3NH_2 ; е) P_2S_5 ; ж) малоновым эфиром в присутствии пиперидина и TiCl_4 ; з) HCN , KCN .

25. Получите гидросульфитное производное из пропаналя и напишите механизмы его гидролиза под действием разбавленной соляной кислоты и водного раствора Na_2CO_3 при нагревании.

26. Предложите способы получения из 1-хлорбутана:

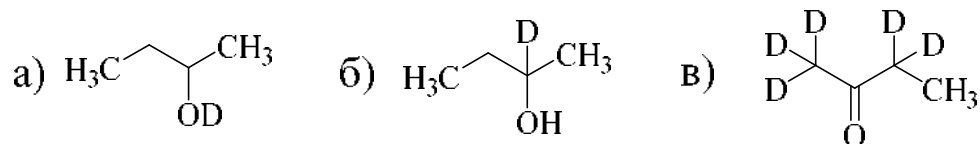
а) пентаналь; б) 2-гексанона; в) пропаналя; г) бутаналь.

27. Расшифруйте схемы превращений:

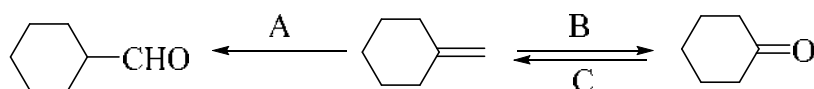


28. Запах малины обусловлен 4-(4-гидроксифенил)-2-бутанолом. Предложите метод синтеза этого соединения из фенола и любых необходимых реагентов.

29. Из метилэтилкетона синтезируйте:



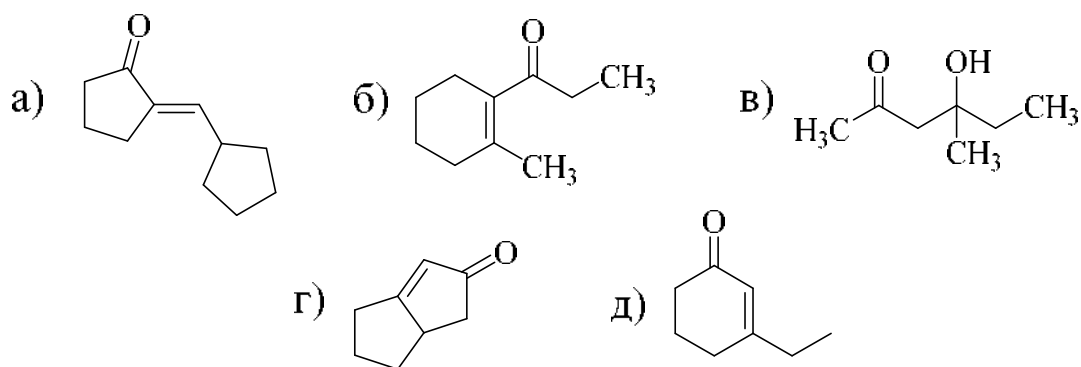
30. Предложите методы, позволяющие перейти от одного соединения к другому:



31. Какие альдоли образуются при действии на смесь ацетальдегида и изомасляного альдегида водного раствора NaOH?

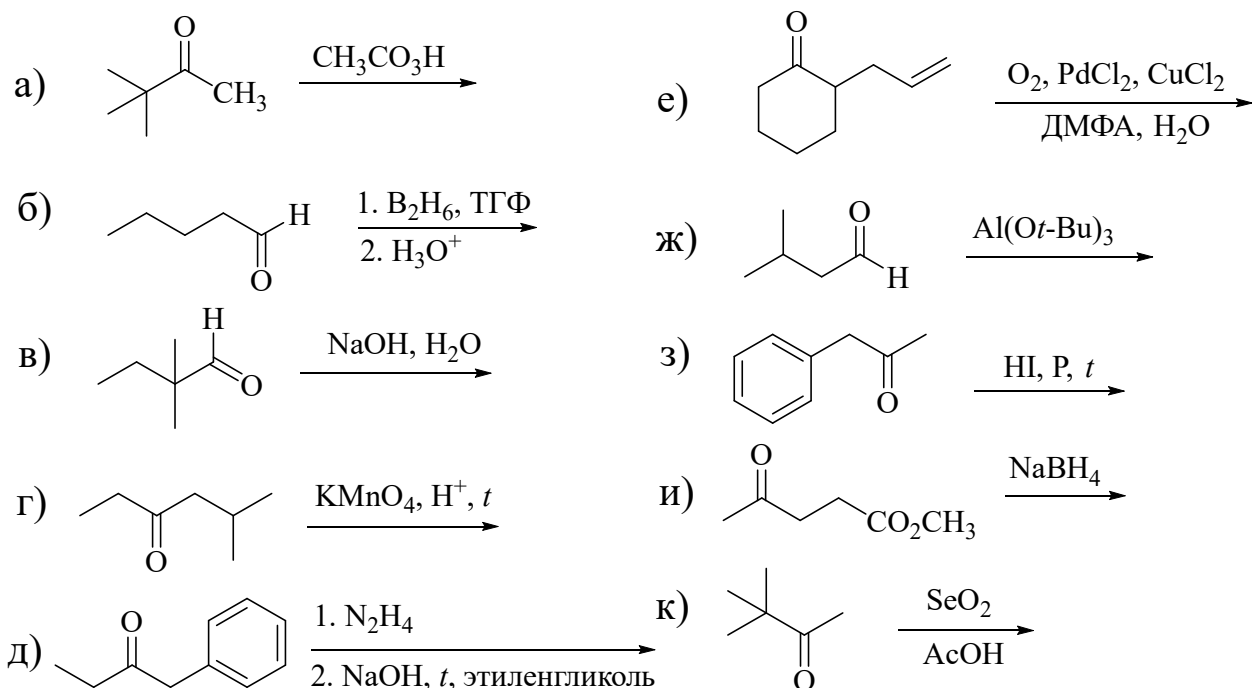
32. Из ацетилена, пропанола-1 и неорганических реагентов получите 2-*n*-пропилгептен-2-аль.

33. Из каких альдегидов и кетонов можно получить следующие соединения:



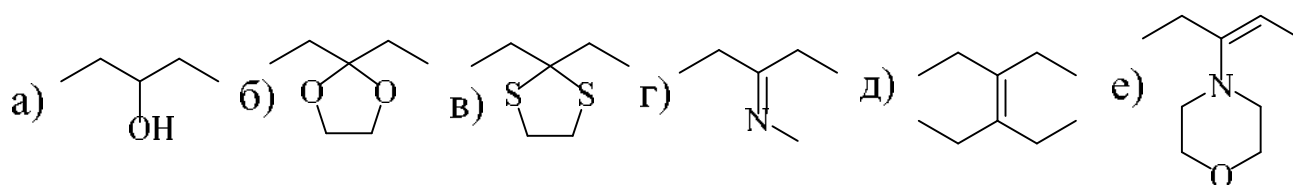
Приведите уравнения реакций.

34. Напишите уравнения окислительно-восстановительных превращений с участием альдегидов и кетонов:

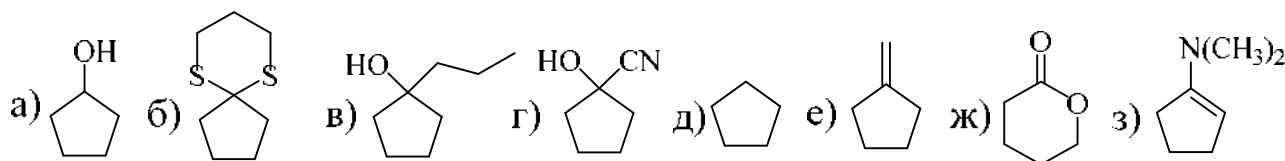


35. Из акролеина и 5-бромпентан-2-она получите окта-5,7-диен-2-он.

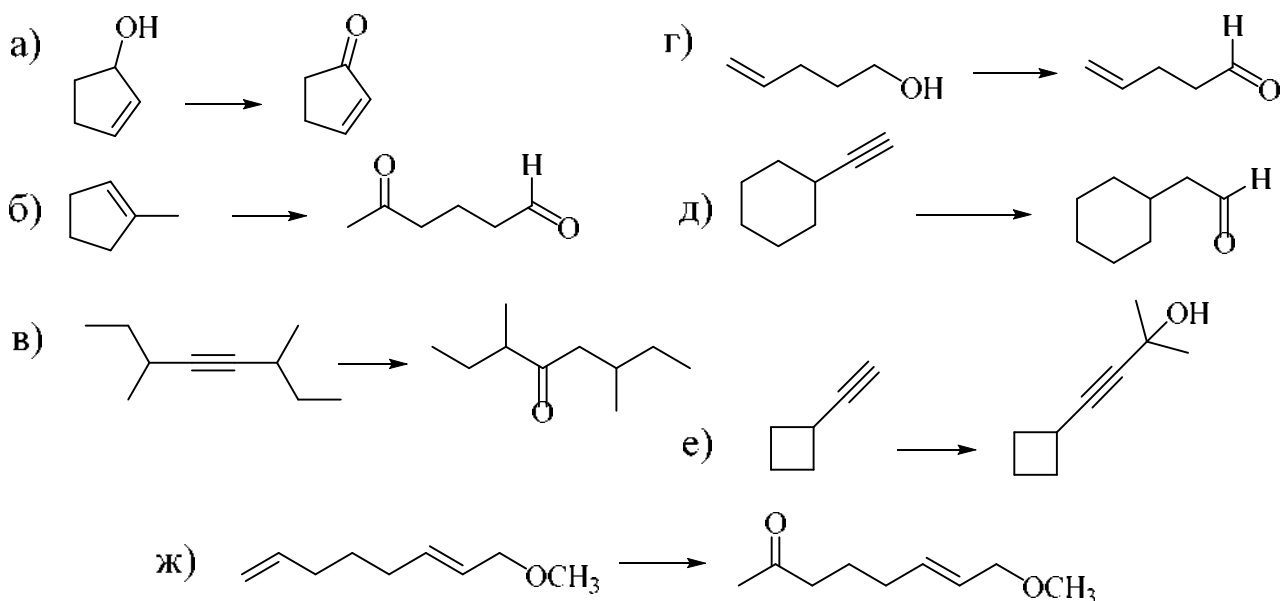
36. Укажите реагенты для превращения представленных ниже веществ в пентанон-3.



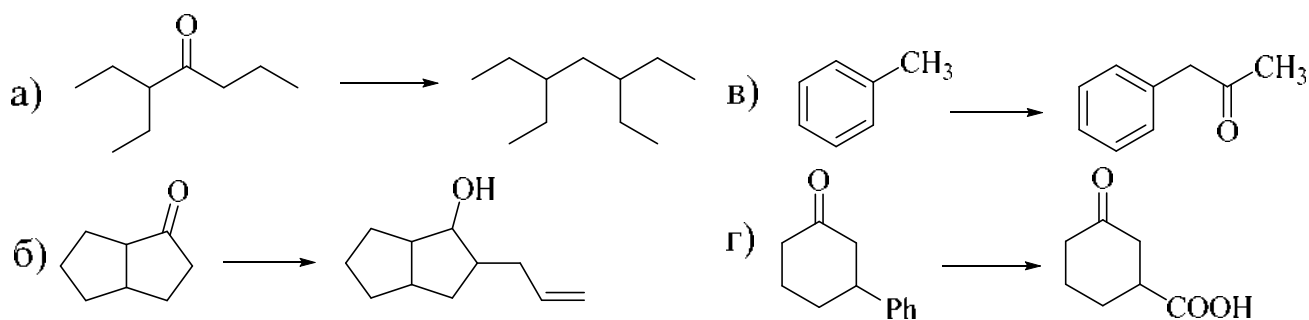
37. Предложите реагенты для получения представленных ниже соединений из циклопентанона:



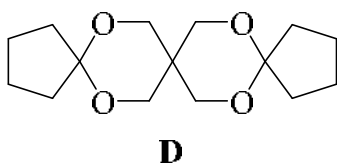
38. Предложите реагенты для следующих превращений:



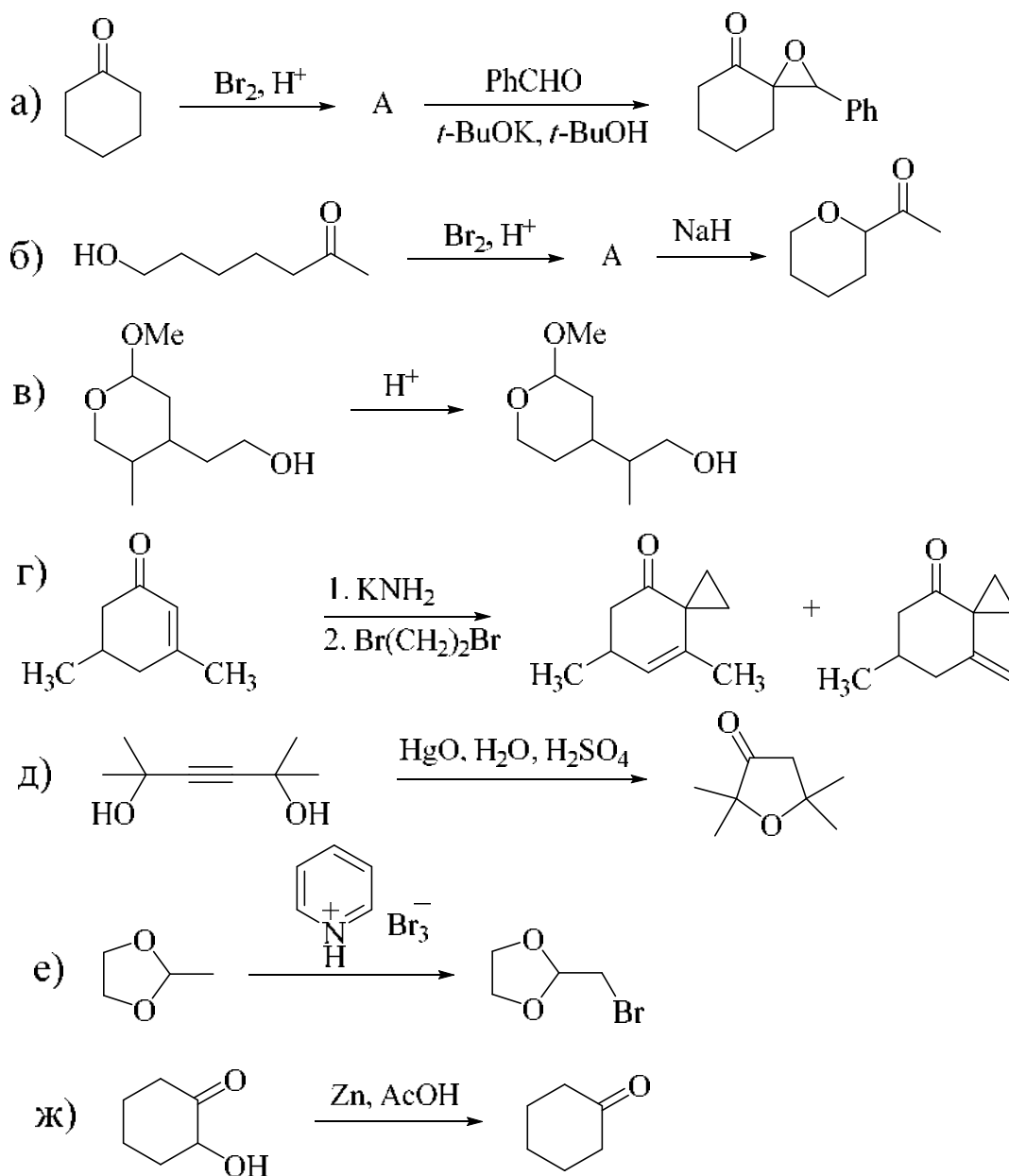
39. Осуществите следующие превращения:



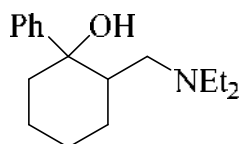
40. Два карбонильных соединения **A** и **B** при нагревании в присутствии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ взаимодействуют друг с другом в соотношении 4:1, образуя продукт **C** и муравьиную кислоту (в виде соли). При взаимодействии соединения **C** с 2 эквивалентами циклопентанона в присутствии кислоты образуется тетрациклическое производное **D**. Определите структуры соединений **A–C**, напишите уравнения реакций.



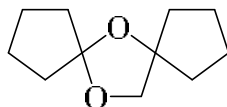
41. Приведите механизмы следующих превращений:



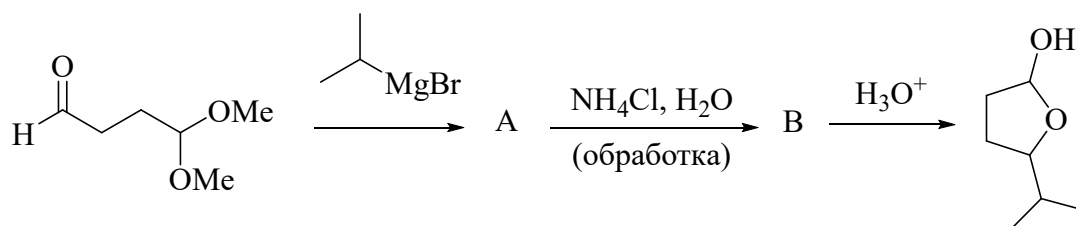
42. Из любых органических соединений, содержащих не более 6 атомов углерода, получите



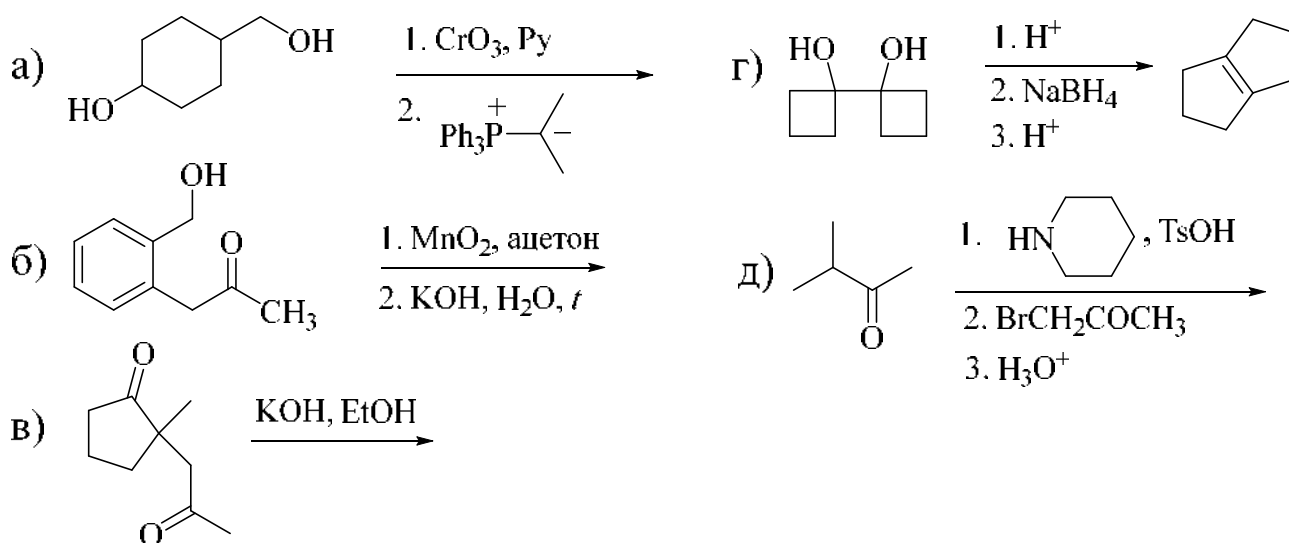
43. Из соединений, содержащих не более 5 атомов углерода, получите



44. Напишите промежуточные продукты в следующей цепи превращений:



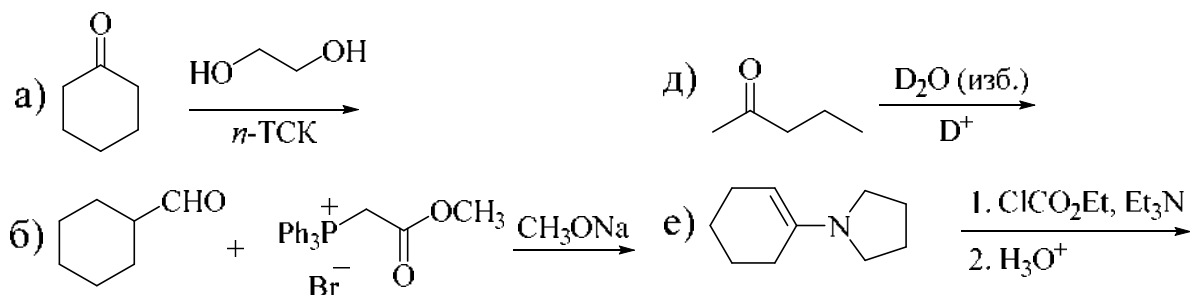
45. Осуществите превращения:

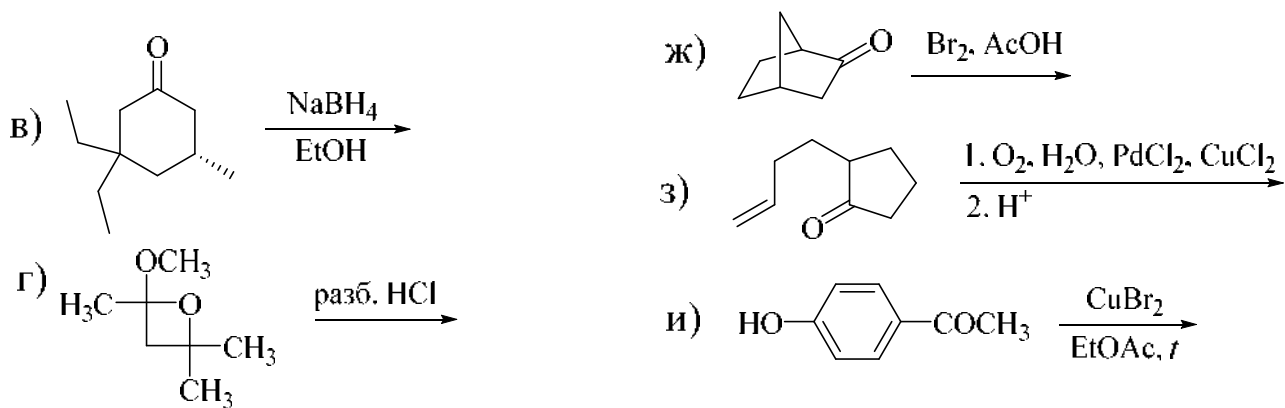


46. Какие из предложенных соединений подвергаются галоформному расщеплению:

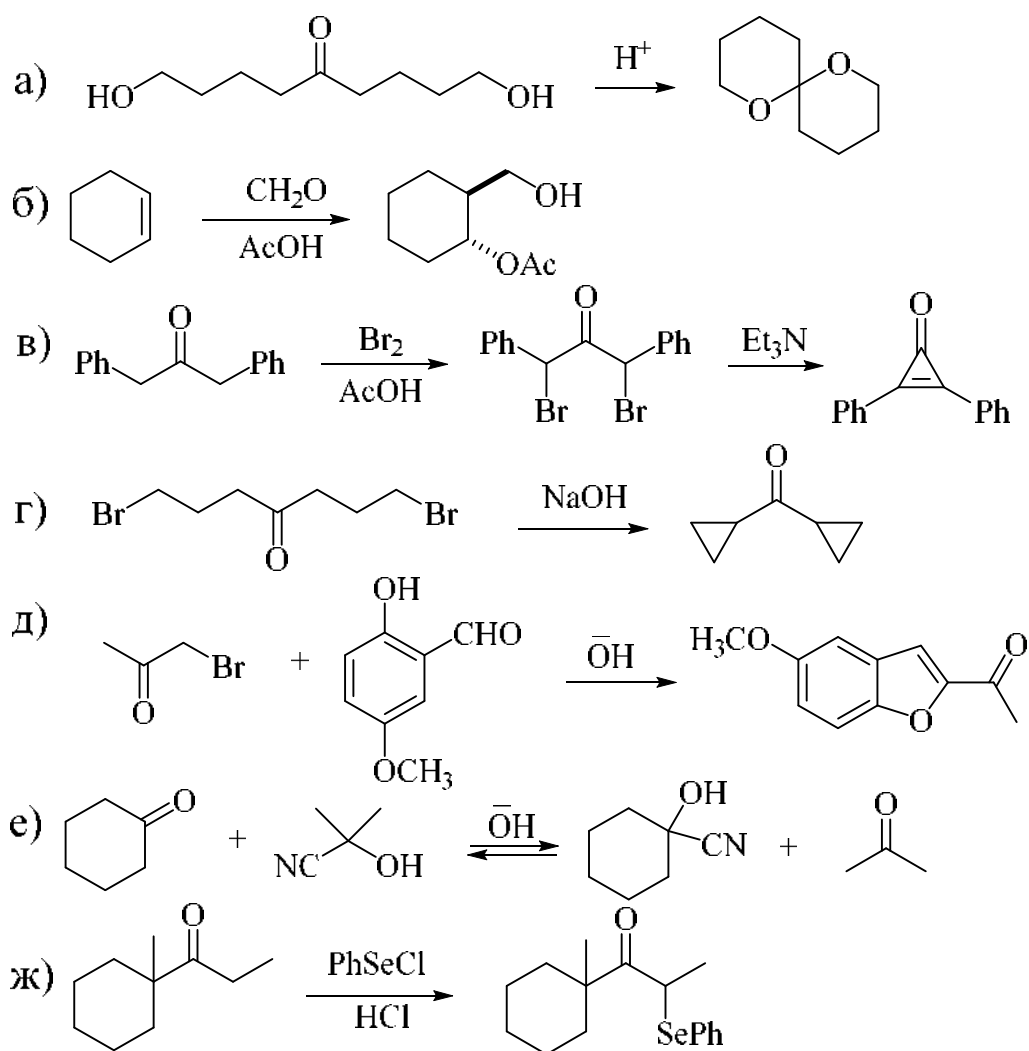
а) циклопентанон; б) ацетон; в) ацетальдегид; г) пропаналь; д) бутанол-1; е) изопропанол; ж) ацетофенон; з) окись мезитила.

47. Приведите уравнения реакций:

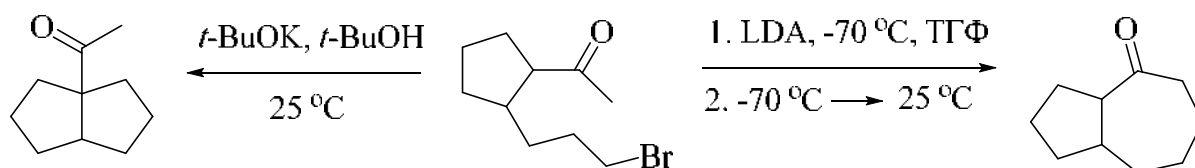




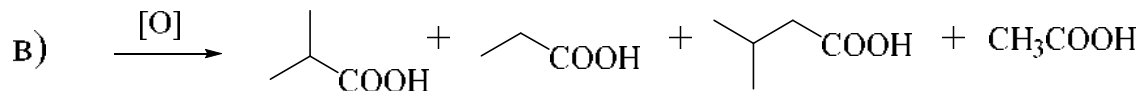
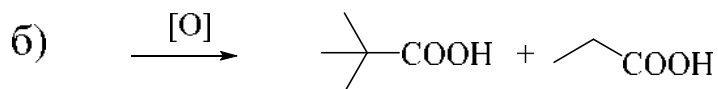
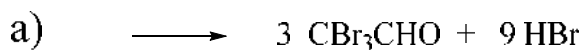
48. Приведите механизмы превращений:



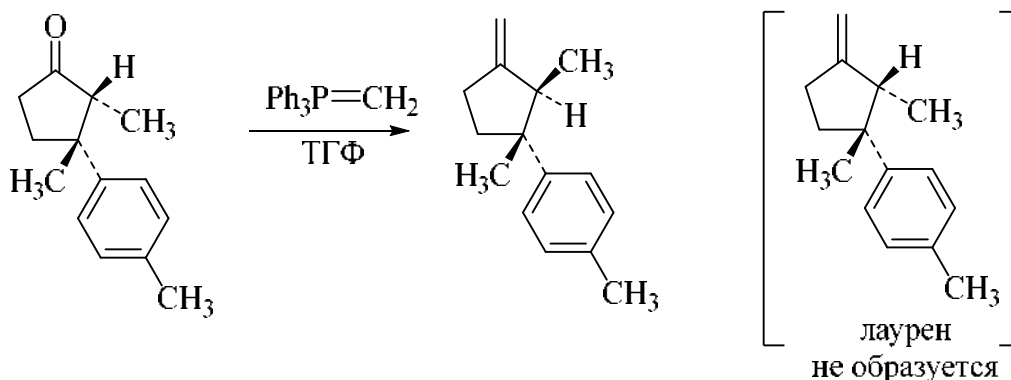
49. Объясните различное протекание реакций. Приведите их механизмы.



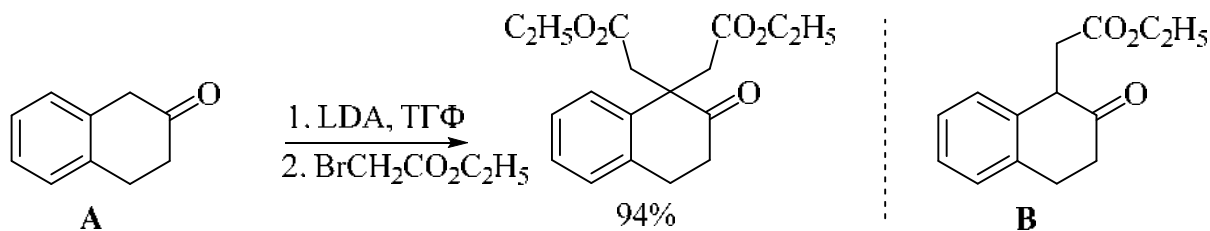
50. Дополните уравнения реакций:



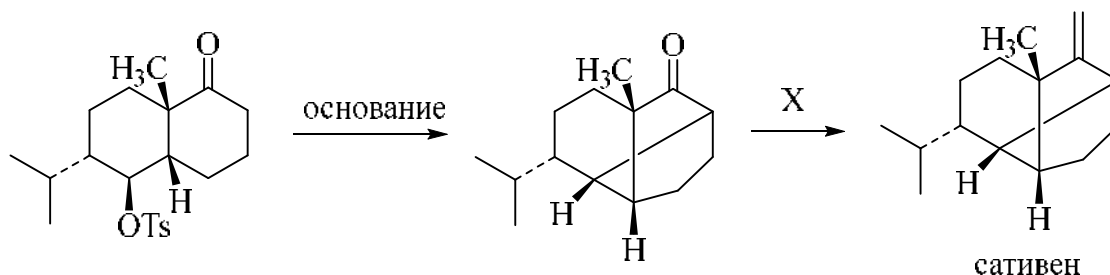
51. В одном из синтезов лаурена – углеводорода, выделенного из морской водоросли *Laurencia glandulifera*, на последней стадии по реакции Виттига вместо ожидаемого природного соединения был выделен его стереоизомер. Объясните полученные результаты.



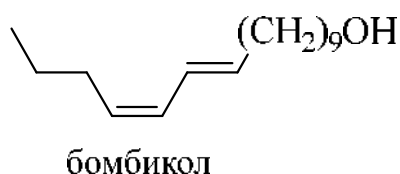
52. Алкилирование енолята кетона А очень трудно остановить на стадии моноалкилирования. Как с использованием енаминов можно получить продукт моноалкилирования В?



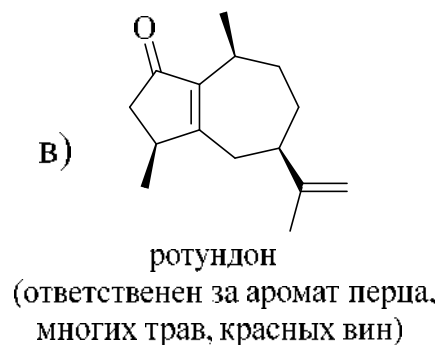
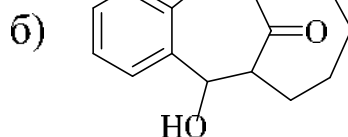
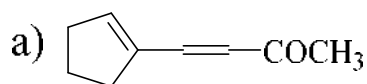
53. Ключевой стадией лабораторного синтеза сативена, выделенного из плесени *Helminthosporium sativum*, является обработка кетотозилата основанием. По какому механизму протекает данное превращение? Какой реагент X необходимо использовать на последней стадии синтеза?



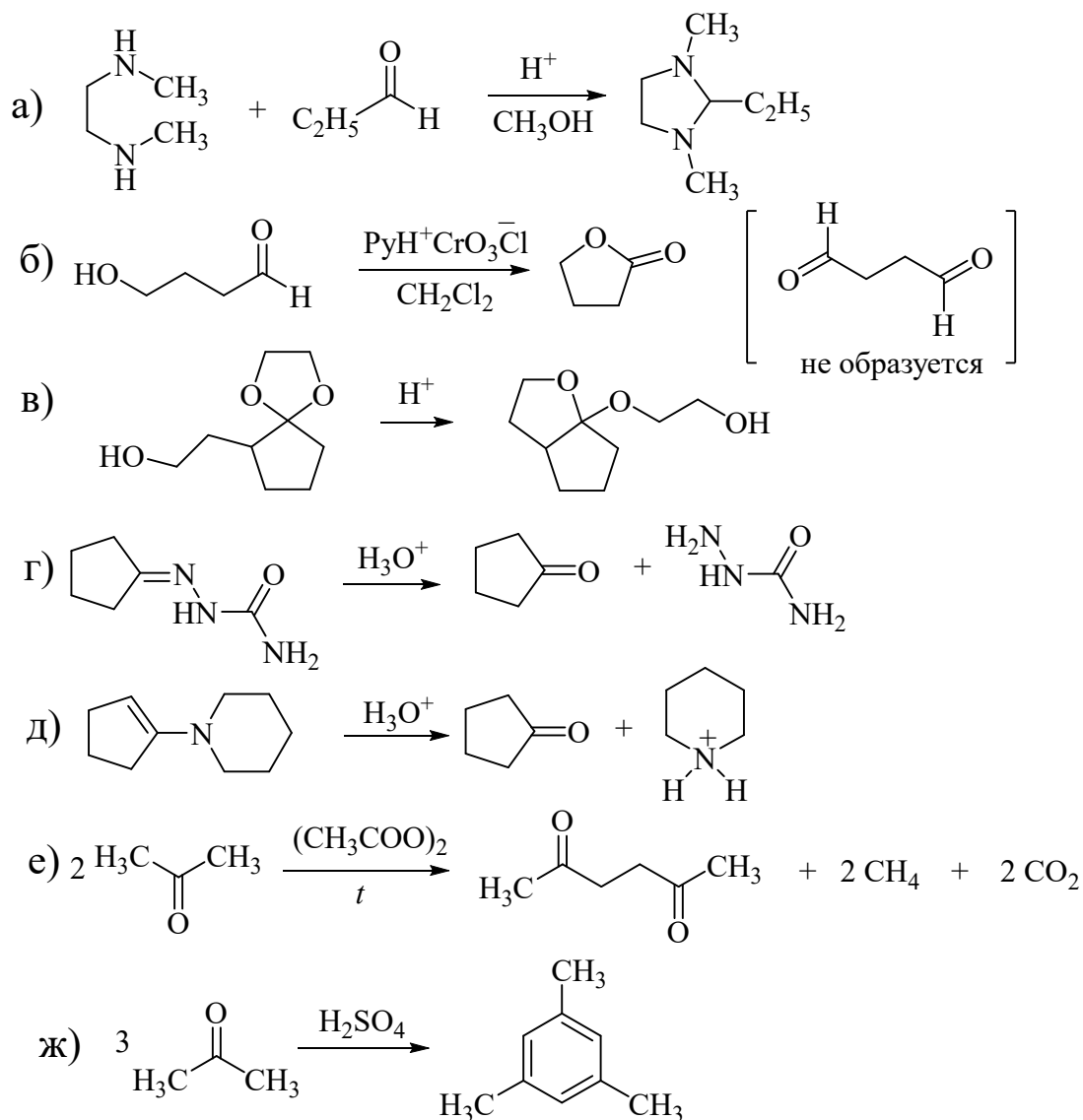
54. Бомбикол – половой феромон самок тутового шелкопряда, из коконов которого изготавливают натуральный шелк. Первоначально он был выделен в количестве всего 12 мг при экстракции 2 тонн куколок бабочки. Предложите синтез бомбикола из $\text{BrCH}_2(\text{CH}_2)_9\text{OH}$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCHO}$ с использованием реакции Виттига. Назовите бомбикол по номенклатуре IUPAC.



55. Какие исходные соединения необходимо взять, чтобы с помощью альдольно-кетоновой конденсации получить следующие продукты:



56. Предложите механизмы следующих превращений:

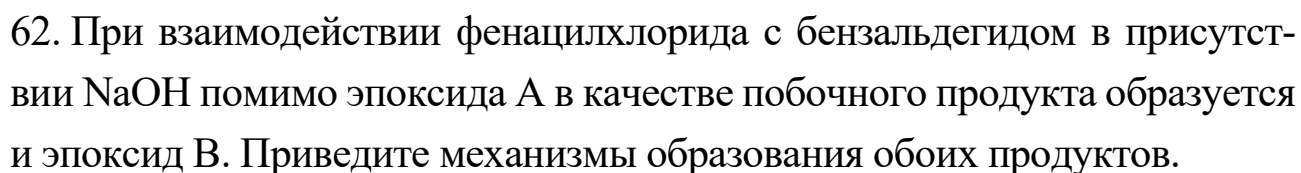


57. При жестком окислении некоторого кетона получены равные количества следующих алифатических кислот: CH_3COOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$ (структура неизвестна). Определите строение кетона.

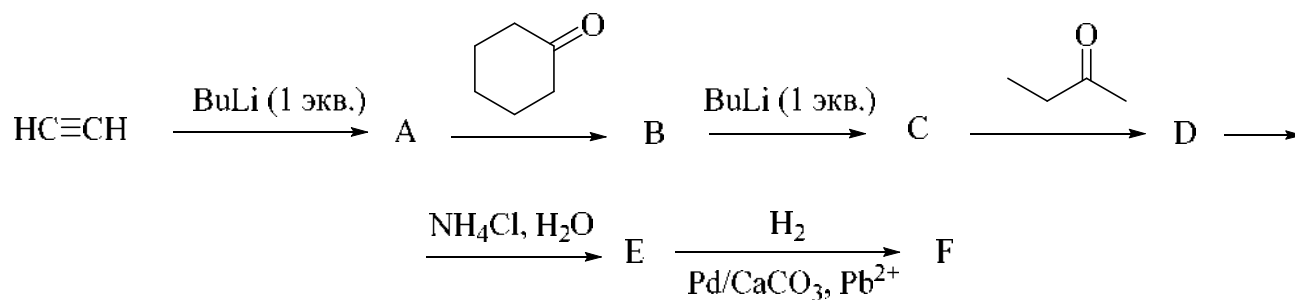
58. Установите строение вещества $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$, если при его окислении SeO_2 образуется смесь двух веществ $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$, а при действии горячей концентрированной азотной кислоты – смесь 2- и 3-метилгександиовых кислот.

59. Три изомерных кетона **A**, **B** и **C** с брутто-формулой $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ при восстановлении по Клемменсену превращаются в гептан. Окисление **A** по

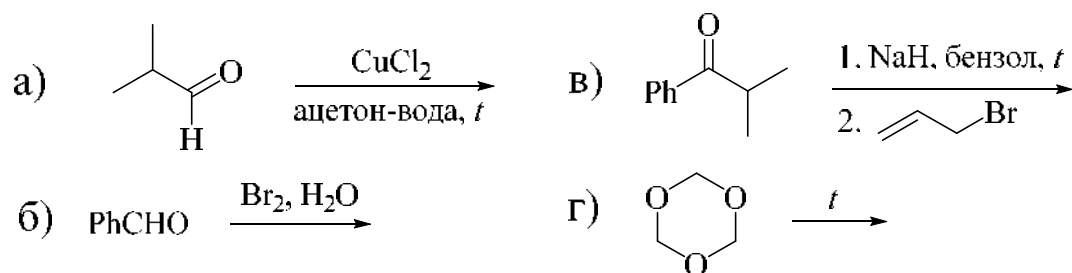
60. Как можно объяснить увеличение pK_E ($pK_E = -\lg K_{\text{енолизации}}$) в следующем ряду:



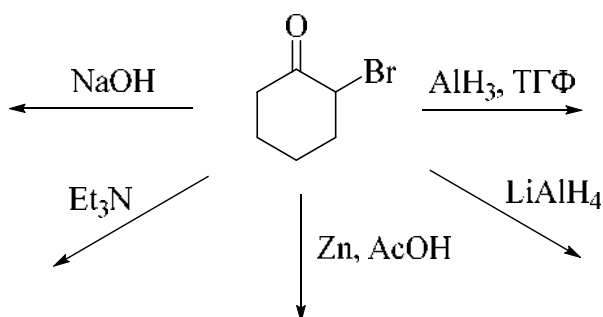
63. Расшифруйте схему превращений:



64. Приведите уравнения реакций:



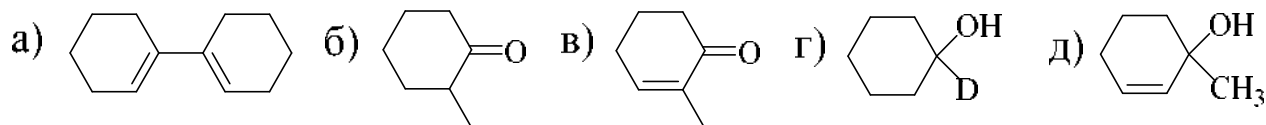
65. Расшифруйте схему превращений:



66. Используя на одной из стадий альдольно-кетоновую конденсацию, получите:

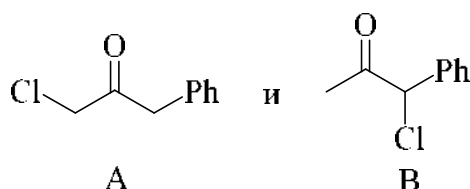
а) 1,3-дифенил-2-бутанол; б) 4-фенил-2-бутанол; в) 2-этил-1-гептанол.

67. Из циклогексанона получите:

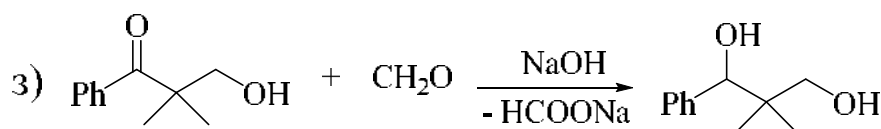
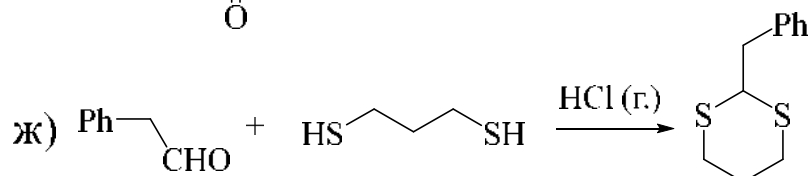
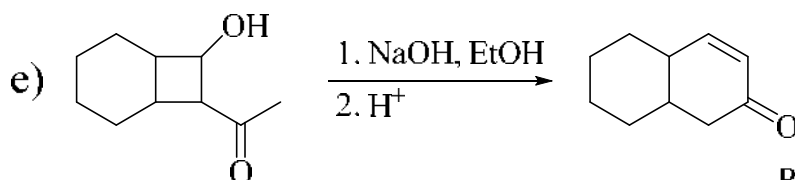
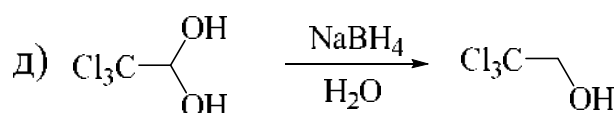
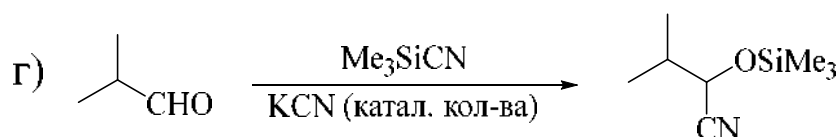
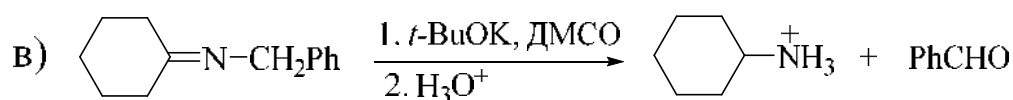
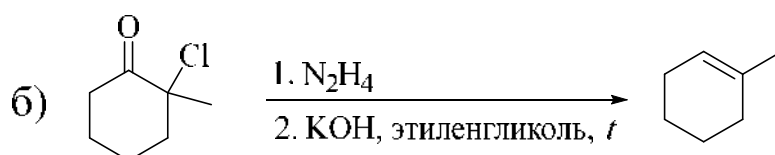
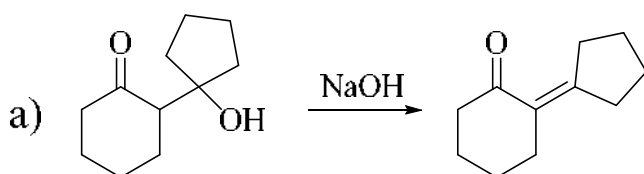


68. Из нонанола-1 получите ундеканаль – половой аттрактант большой пчелиной огневки (*Galleria mellonella*).

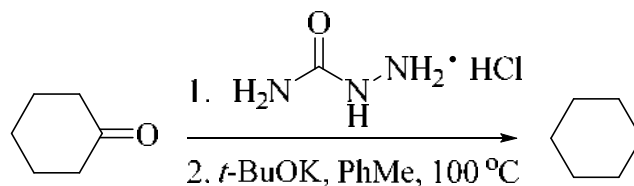
69. Соединения А и В реагируют с метилатом натрия в метаноле с образованием одного и того же продукта – метил-3-фенилпропаноата. Объясните данный факт.



70. Предложите механизмы реакций:

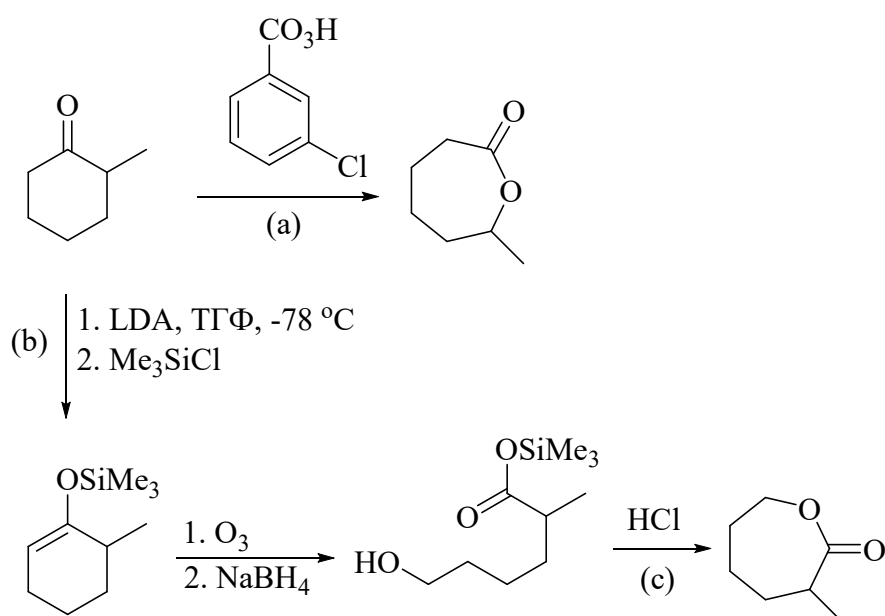


71. Одной из модификаций восстановления по Кижнеру – Вольфу является разложение семикарбазонов под действием *t*-BuOK, например:



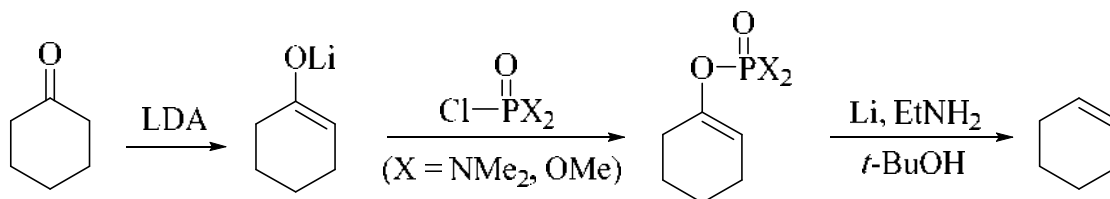
Предложите механизм реакции.

72. Изомерные лактоны на основе 2-метилциклогексанона могут быть получены по следующим схемам:



Приведите механизмы стадий (a)–(c).

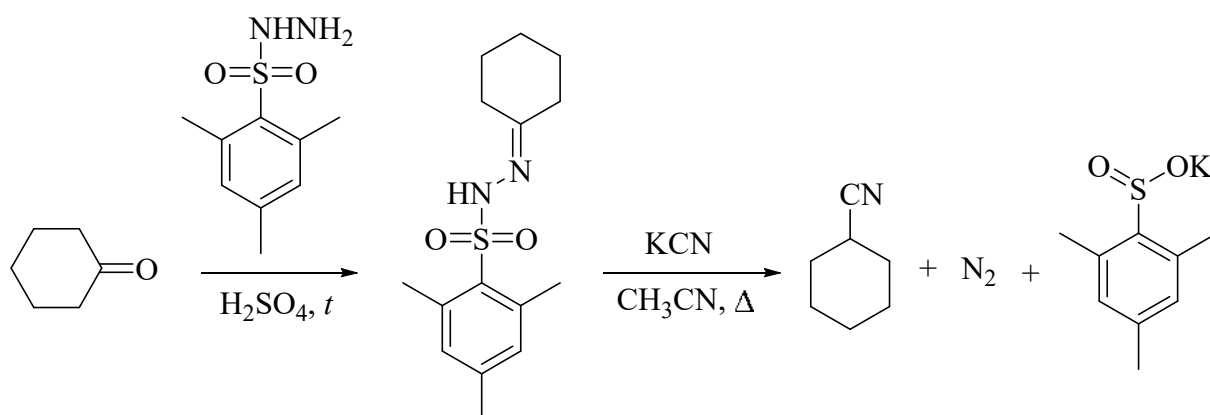
73. Кетоны могут быть превращены в алкены с помощью следующей последовательности превращений:



Учитывая, что последняя стадия по механизму напоминает получение реактивов Гриньяра из галогенпроизводных и протекает через промежуточное образование виниллитиевого производного, приведите ее

механизм. По какому механизму протекает вторая стадия? Почему электрофильной атаке подвергается атом кислорода енолята?

74. Восстановительное цианирование кетонов может быть осуществлено в две стадии через промежуточное образование (мезитиленсульфонил)гидразона. Последующая его обработка KCN в кипящем ацетонитриле приводит к нитрилам. Приведите механизмы обеих стадий.

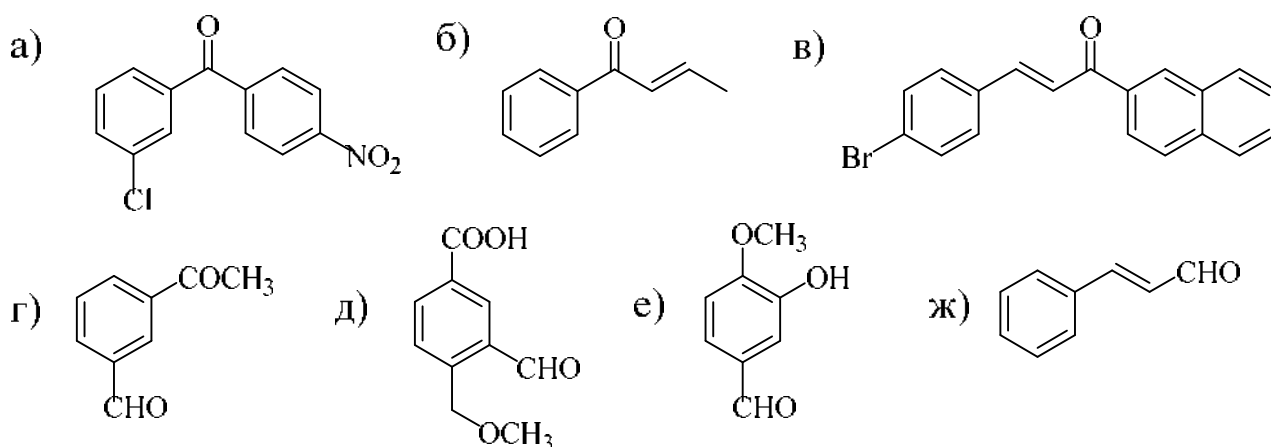


17. α,β -НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ И АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ. ДИАЛЬДЕГИДЫ И ДИКЕТОНЫ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

а) *o*-толуиловый альдегид; б) *м*-винилбензальдегид; в) коричный альдегид; г) бензоин; д) 3-формилбензолсульфокислота; е) 3-бромфенил-мезитилкетон; ж) 4-гидроксibenзофенон; з) ванилин; и) халкон; к) бис(*м*-толил)кетон.

2. Назовите карбонильные соединения:



3. Сравните основные свойства следующих карбонильных соединений:

а) оксациклогекса-2,5-диен-4-он (γ -пирон) и дивинилкетон; б) цикlopentadiенон и циклогексанон; в) циклогексанон и циклогепта-2,4,6-триенон (тропон).

4. Расположите карбонильные соединения в ряд по увеличению активности в реакциях Ad_N :

а) 3-метилбензофенон; б) *n*-бромбензальдегид; в) *n*-метоксибензальдегид; г) 2,4-динитробензальдегид; д) бензальдегид; е) *n*-толуиловый альдегид; ж) *n*-гидроксibenзофенон.

5. Как изменяется дипольный момент глиоксаля с увеличением температуры?

6. Приведите реакции, с помощью которых можно разделить:

а) *n*-бромбензальдегид и бензойную кислоту; б) 3-гидроксибензальдегид и 3-метоксибензальдегид; в) ацетофенон и фенилацетат; г) 3-нитробензальдегид и 3-нитробензиловый спирт.

7. Под действием каких реагентов циклогекс-2-енон может быть превращен в:

а) циклогексанон; б) циклогекс-2-енол; в) циклогексан?

Реагенты: NaBH_4 ; LiAlH_4 , Et_2O ; DIBAL, толуол; H_2 , Pd/C; Zn(Hg) , HCl; Na, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; Li, $\text{NH}_3(\text{ж.})$.

8. Приведите реакции бензальдегида с:

а) пропаналем; б) динитрилом малоновой кислоты; в) циклопентанон; г) семикарбазидом; д) гидразином, взятым в большом избытке; е) гидразином (0.5 экв.); ж) анилином.

9. Какие из перечисленных соединений реагируют с NaHSO_3 :

а) ацетон; б) дифенилкетон; в) пропаналь; г) диизопропилкетон; д) формальдегид? Для одного из карбонильных соединений напишите механизм реакции. Как можно из бисульфитного производного регенерировать карбонильное соединение?

10. Из бензола или толуола получите:

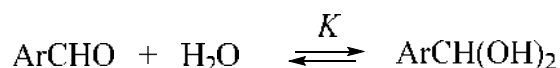
а) бензилбензоат; б) *n*-толилэтилкетон; в) *n*-диацетилбензол; г) 4-нитробензофенон; д) бензиловую кислоту; е) бензоин; ж) *m*-хлорацетофенон; з) тритилфенилкетон.

11. Напишите продукты реакции ацетофенона и фенилацетальдегида со следующими реагентами:

а) NaBH_4 , затем H_3O^+ ; б) NH_2OH ; в) HCN, KCN; г) $\text{Ph}_3\text{P=CH}_2$; д) CH_3OH (2 экв.), HCl_Γ (катализатор); е) реактив Толленса; ж) N_2H_4 , KOH, этиленгликоль, 200 °C.

12. Несмотря на токсичность цианидов, циангидрины широко распространены в природе. Например, циангидрин бензальдегида используется многоножкой *Apheloria corrugata* как средство защиты от врагов. Во время атаки она выделяет циангидрин, который энзиматически расщепляется на бензальдегид и HCN. Приведите механизм образования циангидрина бензальдегида. В каких условиях из бензальдегида образуется бензоин?

13. В таблице представлены константы равновесия K и % гидратной формы при равновесии для ряда ароматических альдегидов. Объясните данные экспериментальные факты.



Ar	% гидратной формы	K
Ph	0.8	0.008
4-ClC ₆ H ₄	1.6	0.016
4-CF ₃ C ₆ H ₄	5.2	0.055
4-NO ₂ C ₆ H ₄	15	0.17
3,5-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃	78	3.55

14. Какие продукты образуются в условиях реакции Канниццаро из:
а) 4-бромбензальдегида; б) смеси формальдегида и триметилуксусного альдегида; в) смеси бензальдегида и *m*-толуилового альдегида?

15. Каким образом можно осуществить следующие переходы:
а) фенилуксусный альдегид → метилфенилкетон; б) бензол → *m*-бромкоричная кислота; в) бензол → *o*-этилбензиловый спирт; г) толуол → *n*-нитробензальдегид; д) бензол → оксим 3-нитробензальдегида; е) бензальдегид → бутилбензол; ж) бензальдегид → 3-бромбензилбромид?

16. Салициловый альдегид и *o*-гидроксиацетофенон при окислении перекисью водорода в щелочной среде образуют один и тот же продукт – пирокатехин. Объясните механизм этой реакции.

17. Прямое окисление метильной группы в альдегидную (под действием $\text{MnO}_2 + \text{H}^+$, $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$, SeO_2) удастся осуществить, если в ароматическом кольце есть сильные электроноакцепторные группы. Приведите полные уравнения реакции окисления 4-нитротолуола и 4-метилпиридина под действием диоксида селена.

18. Вератровый (3,4-диметоксибензиловый) спирт можно получить с выходом 90 % из вератрового альдегида, формальдегида и гидроксида натрия. Напишите уравнение этой реакции и ее механизм.

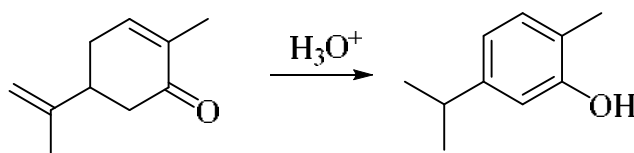
19. Из изобутилена получите 2,6-диметилгепт-2-ен-4-он.

20. Предложите схемы получения *n*-метоксибензальдегида из:

а) *n*-гидроксibenзальдегида; б) *n*-крезола; в) анизола.

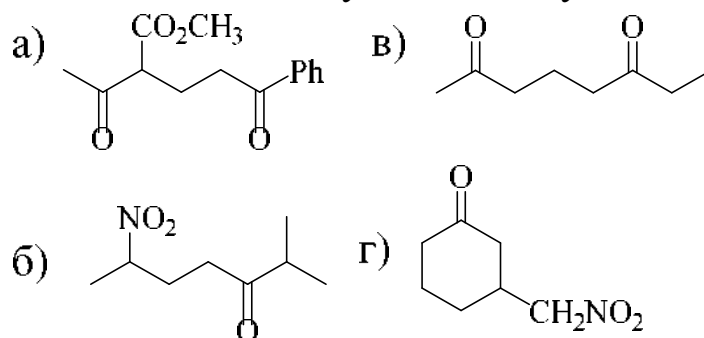
Укажите условия реакции. Для случаев а) и б) предложите способ обнаружения исходного вещества в конечном продукте синтеза.

21. При нагревании с разбавленной серной кислотой карвон изомеризуется в карвакрол. Приведите механизм реакции.

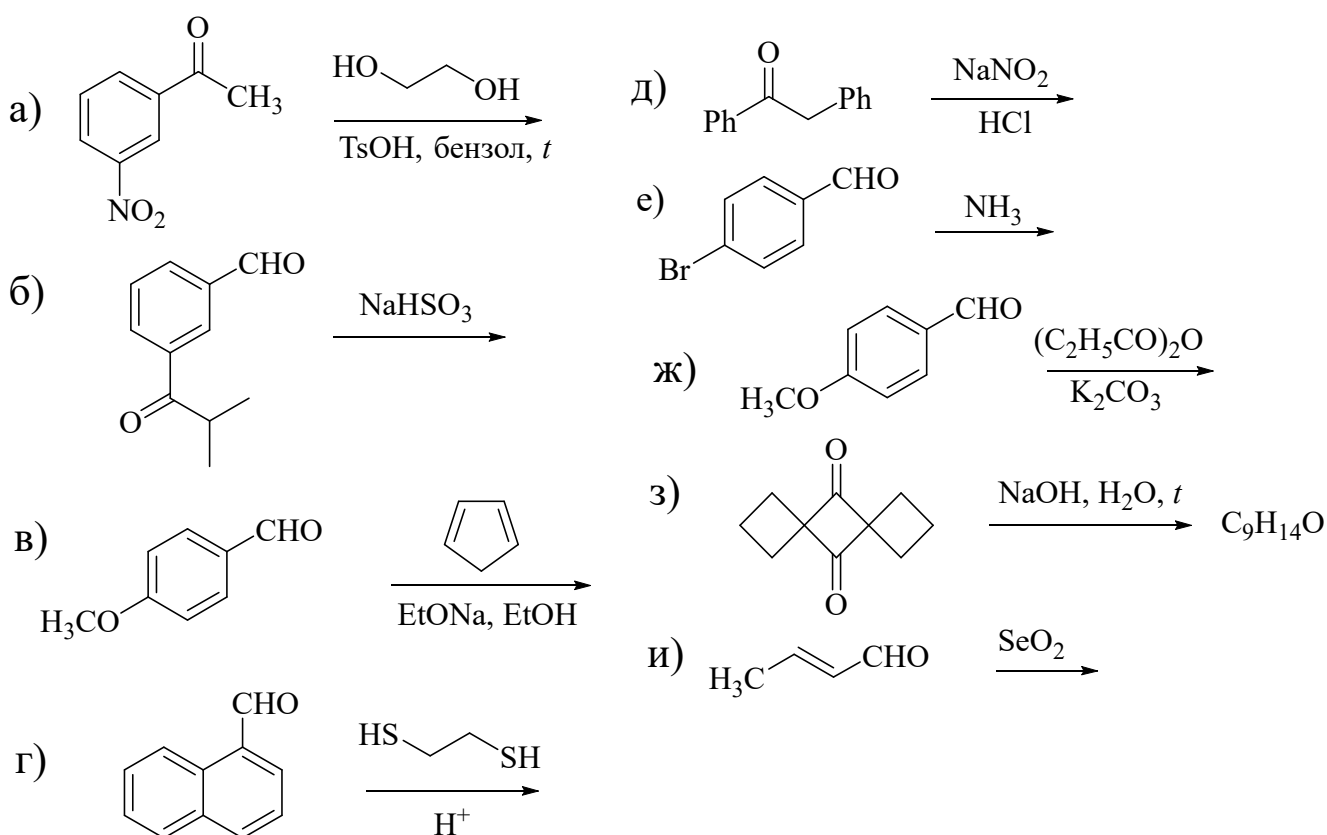


22. Внутримолекулярная альдольно-кетоновая конденсация гептан-2,5-диона под действием водного раствора NaOH приводит к смеси 2 енонов в соотношении 9:1. Напишите их структуры и механизм образования.

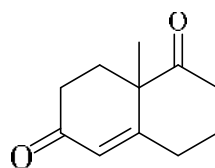
23. Приведите структуры доноров и акцепторов Михаэля, которые необходимо использовать для получения следующих соединений:



24. Закончите уравнения реакций:

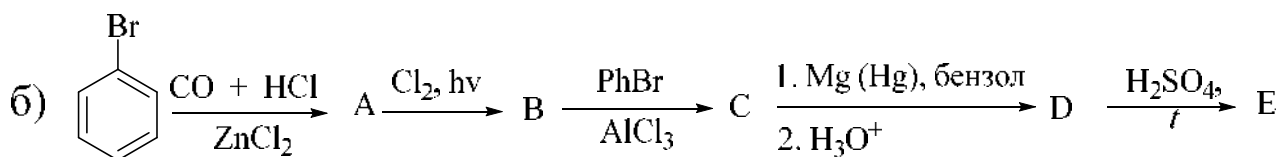
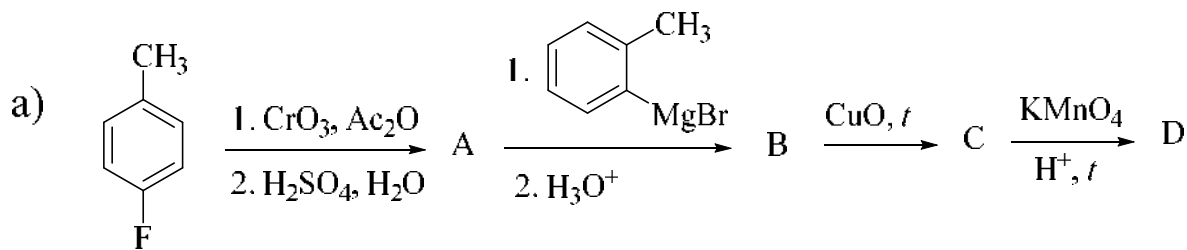


25. Как можно получить кетон Виланда – Мишера, часто используемого как исходное соединение при синтезе стероидных гормонов, из 1,3-циклогександиона?

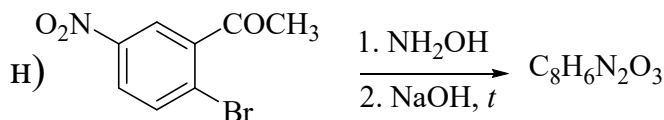
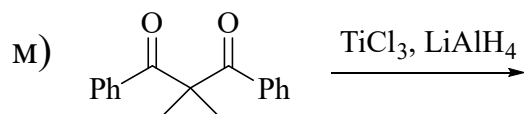
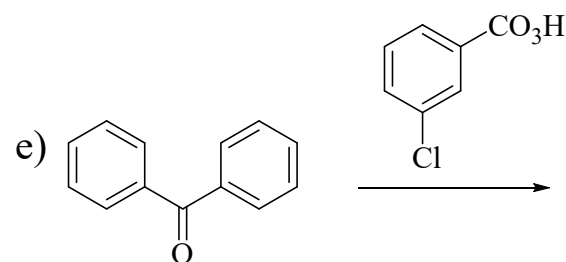
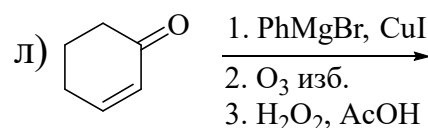
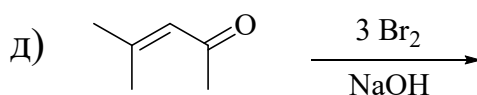
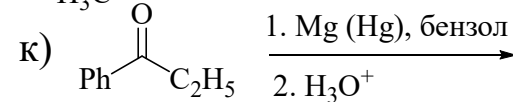
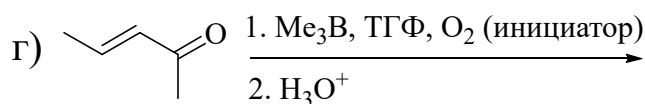
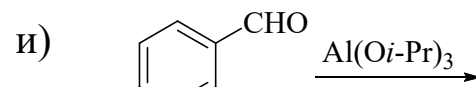
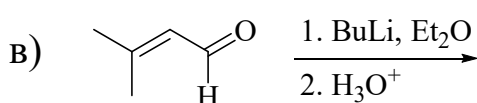
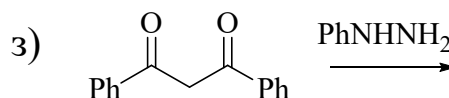
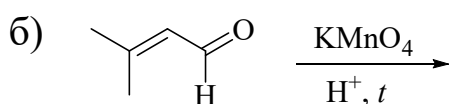
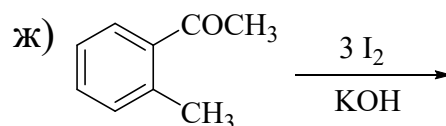
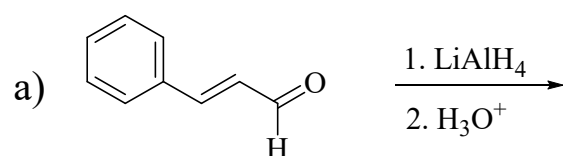


кетон Виланда – Мишера

26. Расшифруйте схемы превращений:



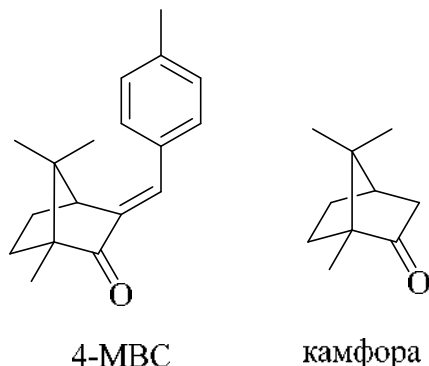
27. Напишите уравнения реакций:



28. Объясните следующие факты:

а) в диацетиле содержание енольной формы составляет около 0.01 %, а в случае циклогександиона-1,2 почти 100 %; б) *n*-гидроксibenзальдегид не вступает в реакцию Канниццаро, а *m*-гидроксibenзальдегид вступает.

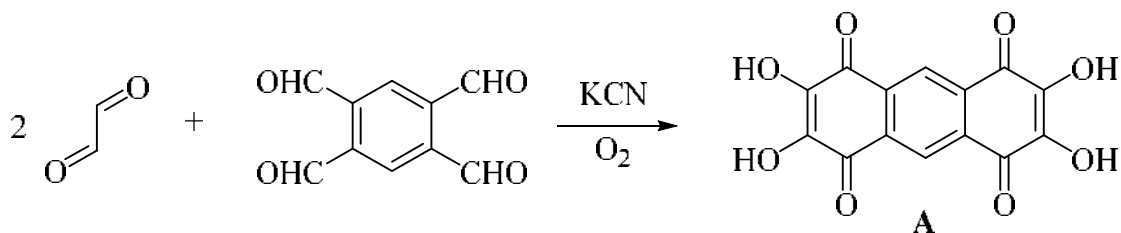
29. 4-Метилбензилиденкамфора (4-МВС) входит в состав защитных кремов, эффективно абсорбируя УФ-В-излучение ($\lambda = 280\text{--}320\text{ нм}$), ответственное за большую часть солнечных ожогов. Предложите синтез 4-МВС из камфоры и толуола.



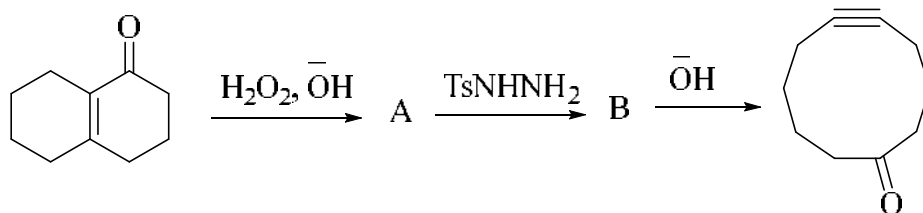
30. Предложите способы получения следующих соединений:

а) диацетила из бутанола-2; б) *n*-крезола из *n*-метилацетофенона; в) *m*-нитропропилбензола из пропиофенона; г) дифенилциклопропенона из дифенилацетилен; д) дифенилциклопропенона из дибензилкетона.

31. При взаимодействии бензол-1,2,4,5-тетракарбальдегида с глиоксалем в присутствии KCN и кислорода воздуха был выделен хинон А. Предложите механизм его образования.

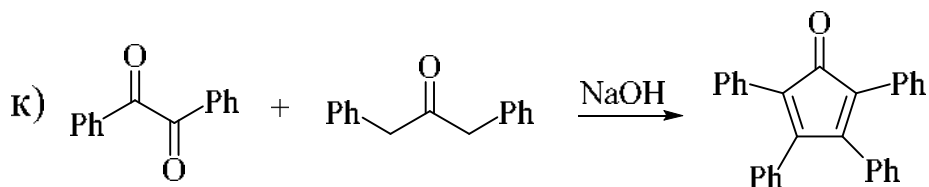
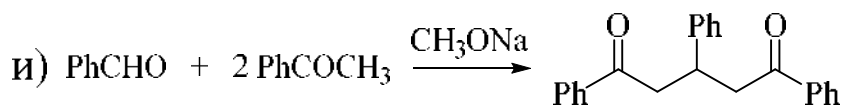
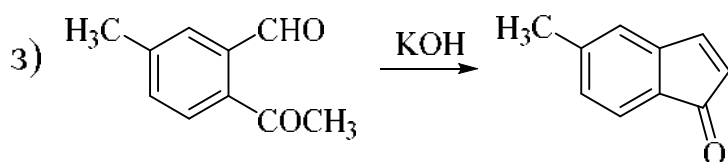
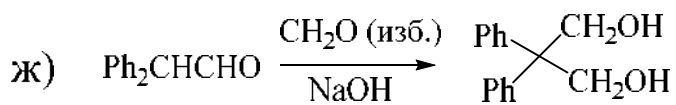
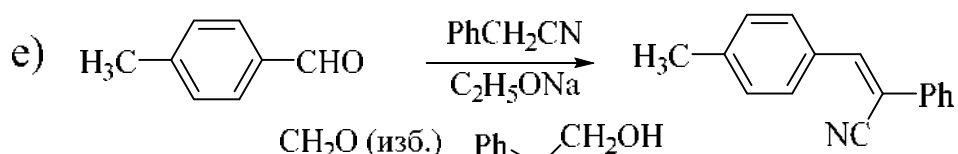
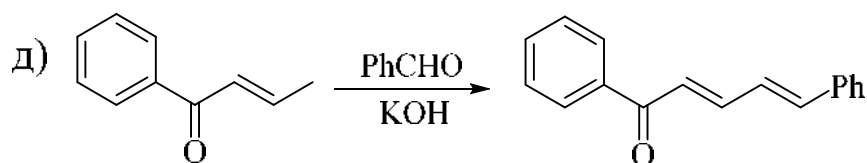
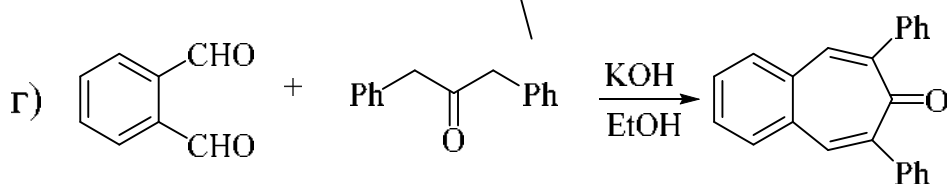
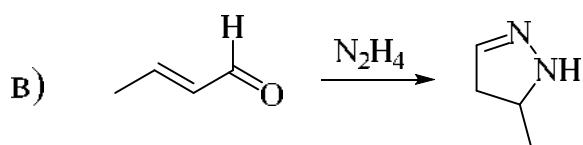
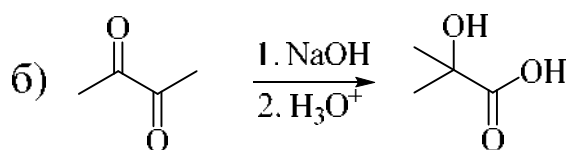
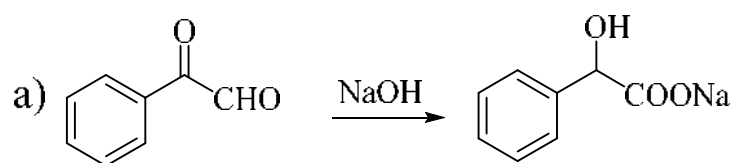


32. Предложите структуры промежуточных продуктов в следующей цепи превращений:

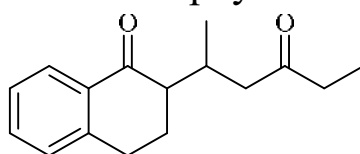


Приведите механизмы отдельных стадий.

33. Предложите механизмы реакций:



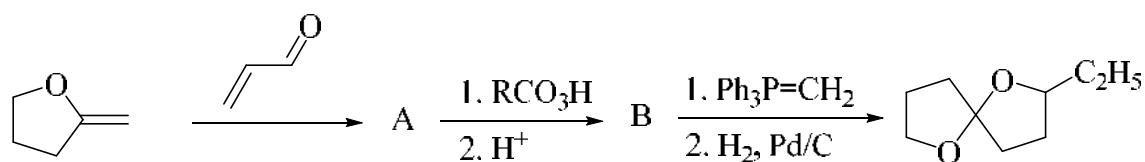
34. Какие исходные соединения необходимо взять для получения приведенного ниже соединения по Сторку?



35. Какие продукты после гидролиза следует ожидать при взаимодействии енамина, полученного из циклогексанона и морфолина, с:

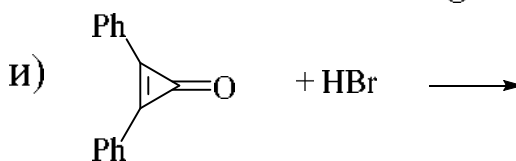
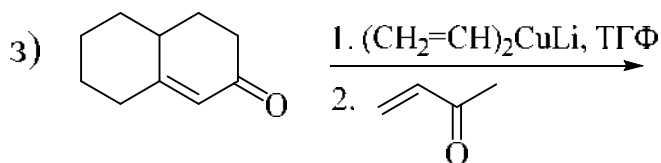
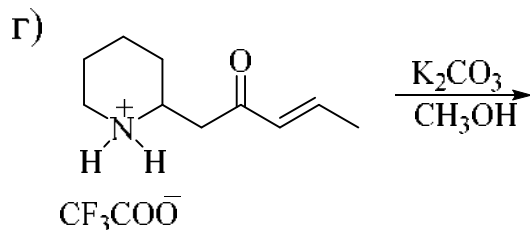
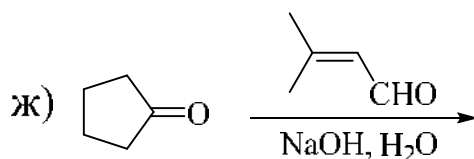
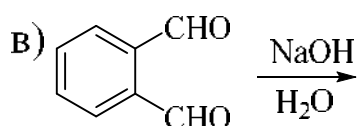
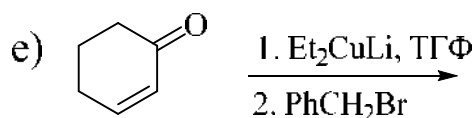
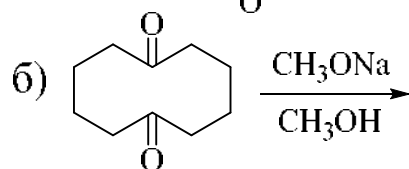
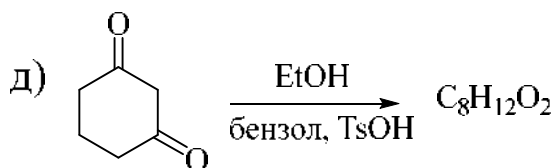
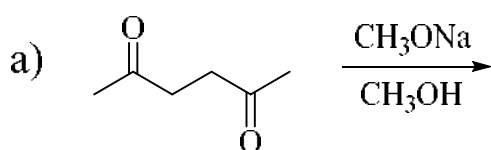
а) $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$; б) $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$; в) $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$?

36. Феромон короеда-халькографа *Pityogenes chalcographus*, повреждающего хвойные деревья, может быть получен по схеме:

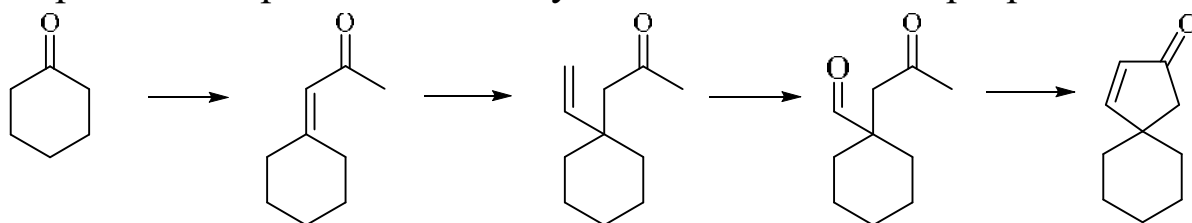


Расшифруйте пропущенные элементы схемы.

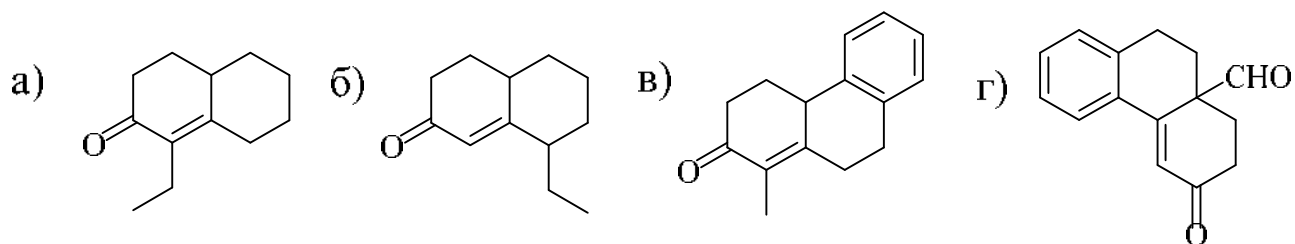
37. Приведите продукты следующих превращений:



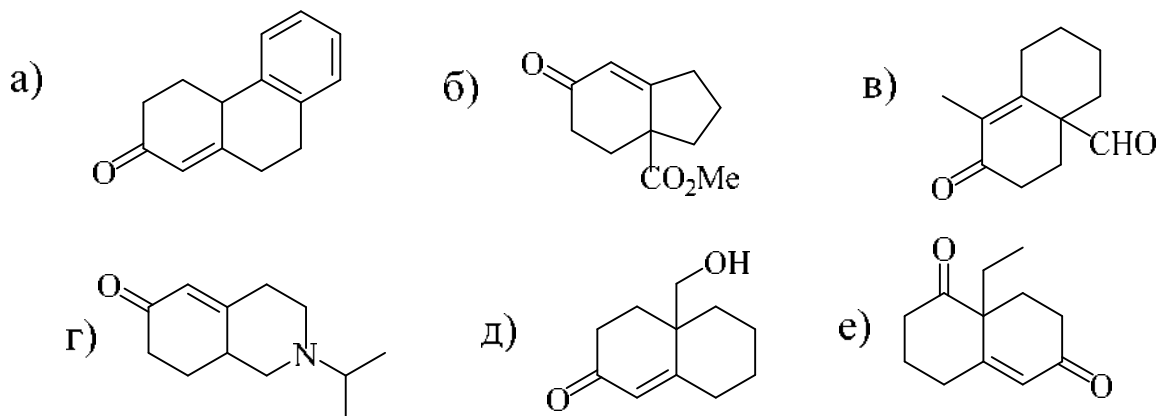
38. Предложите реагенты для осуществления схемы превращений:



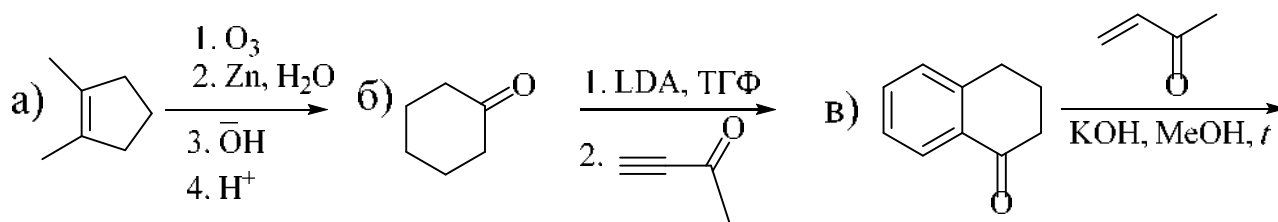
39. Каким образом с помощью реакции Сторка и внутримолекулярной альдольно-кетоновой конденсации (вариант аннелирования по Робинсону) можно получить следующие соединения:



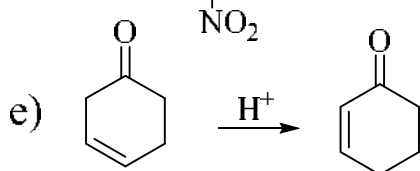
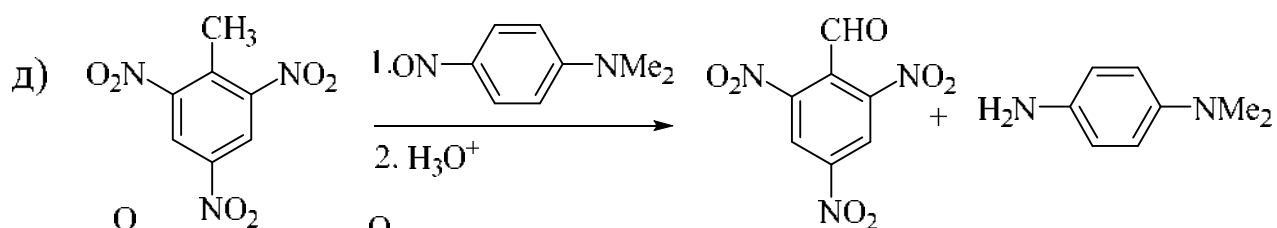
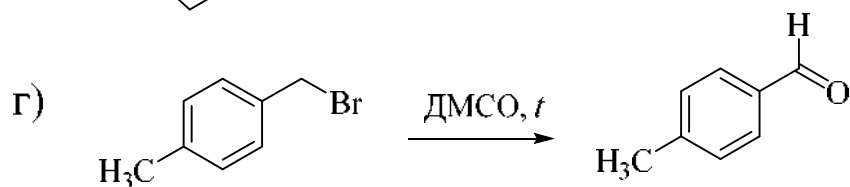
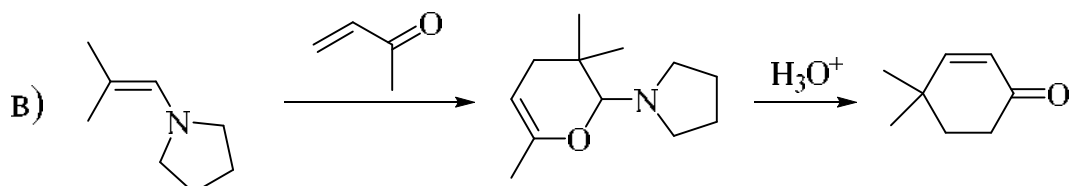
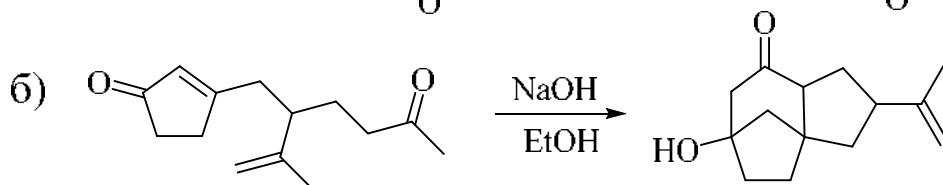
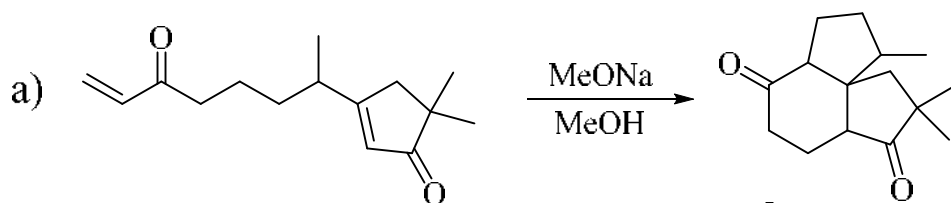
40. Какие исходные соединения необходимо взять, чтобы в результате аннелирования по Робинсону получить следующие продукты:



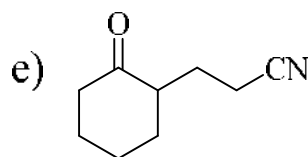
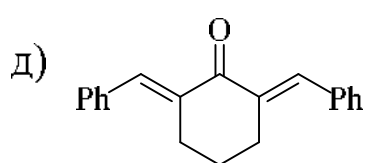
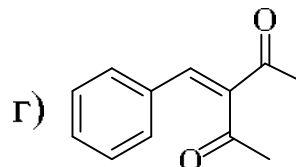
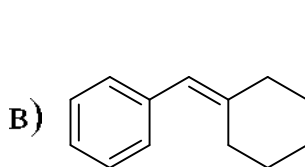
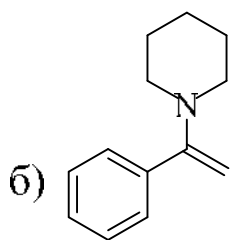
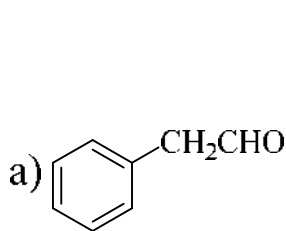
41. Расшифруйте схемы превращений:



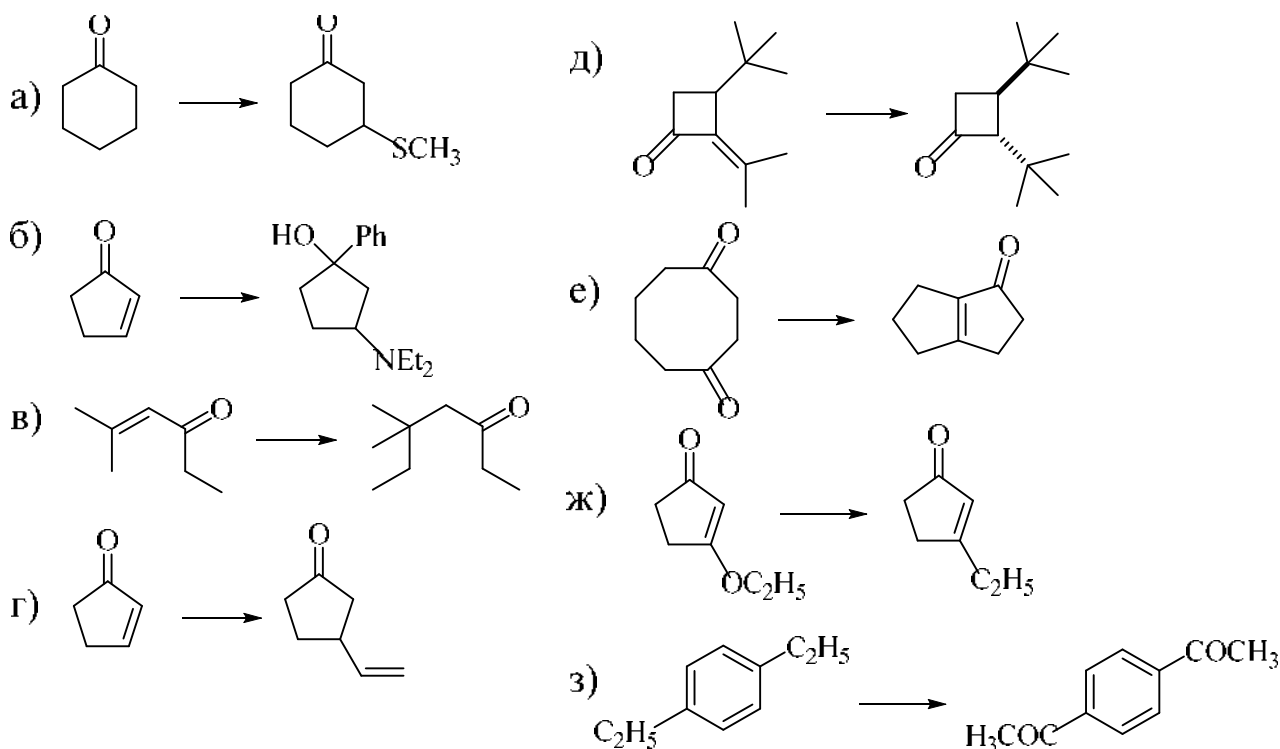
42. Предложите механизмы реакций:



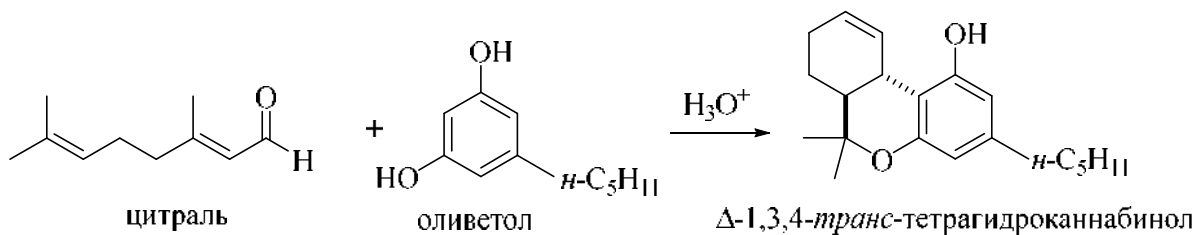
43. Из бензальдегида или циклогексанона и любых необходимых реагентов синтезируйте:



44. Каким образом можно осуществить представленные ниже превращения:

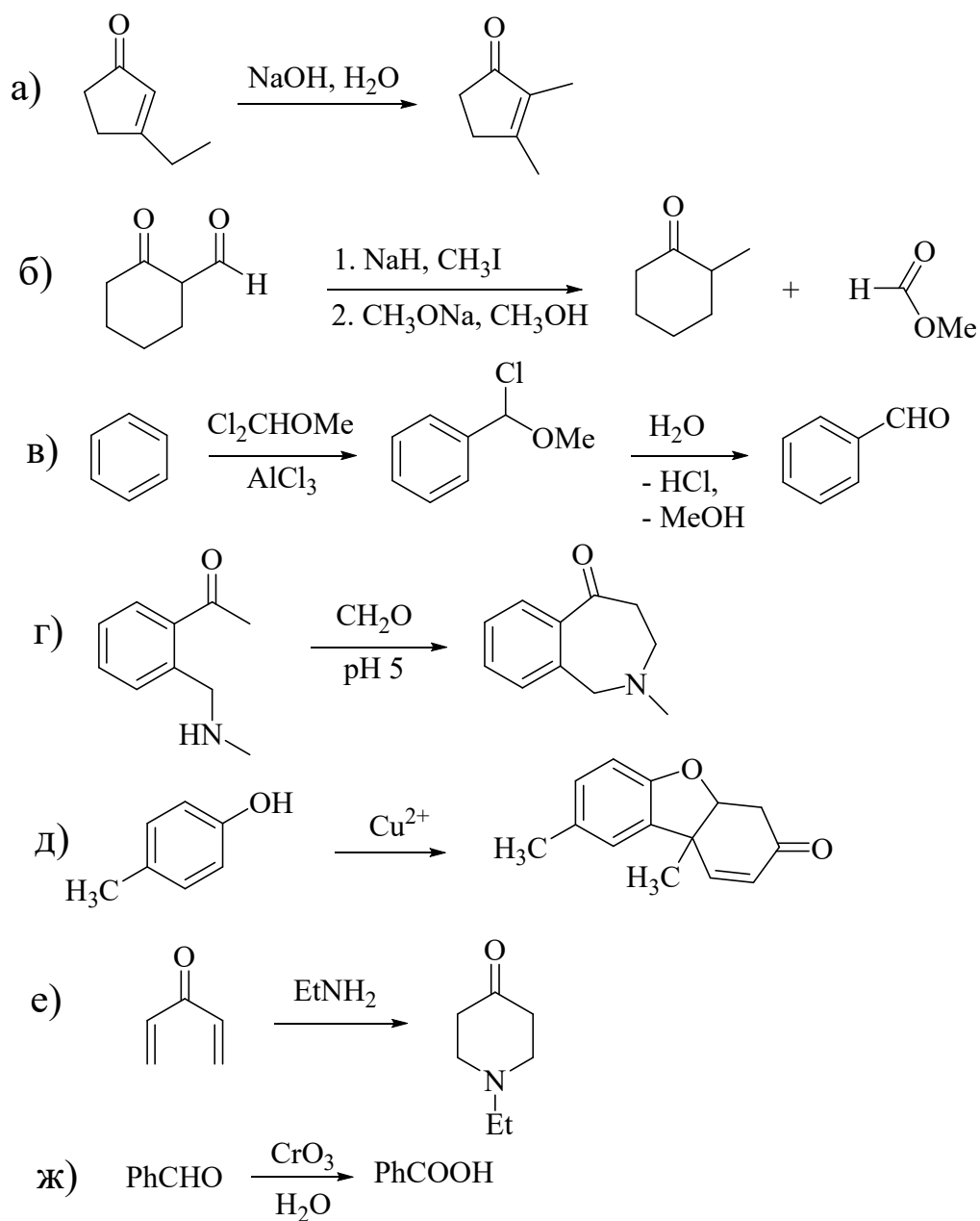


45. При взаимодействии терпена цитраля с оливетолом в присутствии разбавленной кислоты образуется смесь продуктов, одним из которых является психоактивный компонент марихуаны – Δ -1,3,4-транс-тетрагидроканнабинол. Представьте механизм его образования.

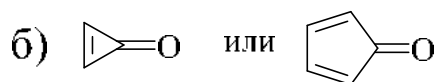
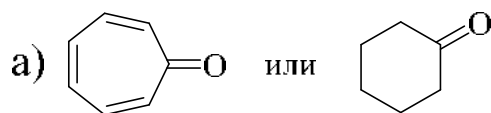


46. Соединение А состава $C_{14}H_{10}O_2$ не реагирует с реактивом Толленса, с гидроксиламином дает диоксим В, который может существовать в виде трех геометрических изомеров. Приведите структуры соединения А, трех изомеров диоксима В. Получите соединение А из толуола.

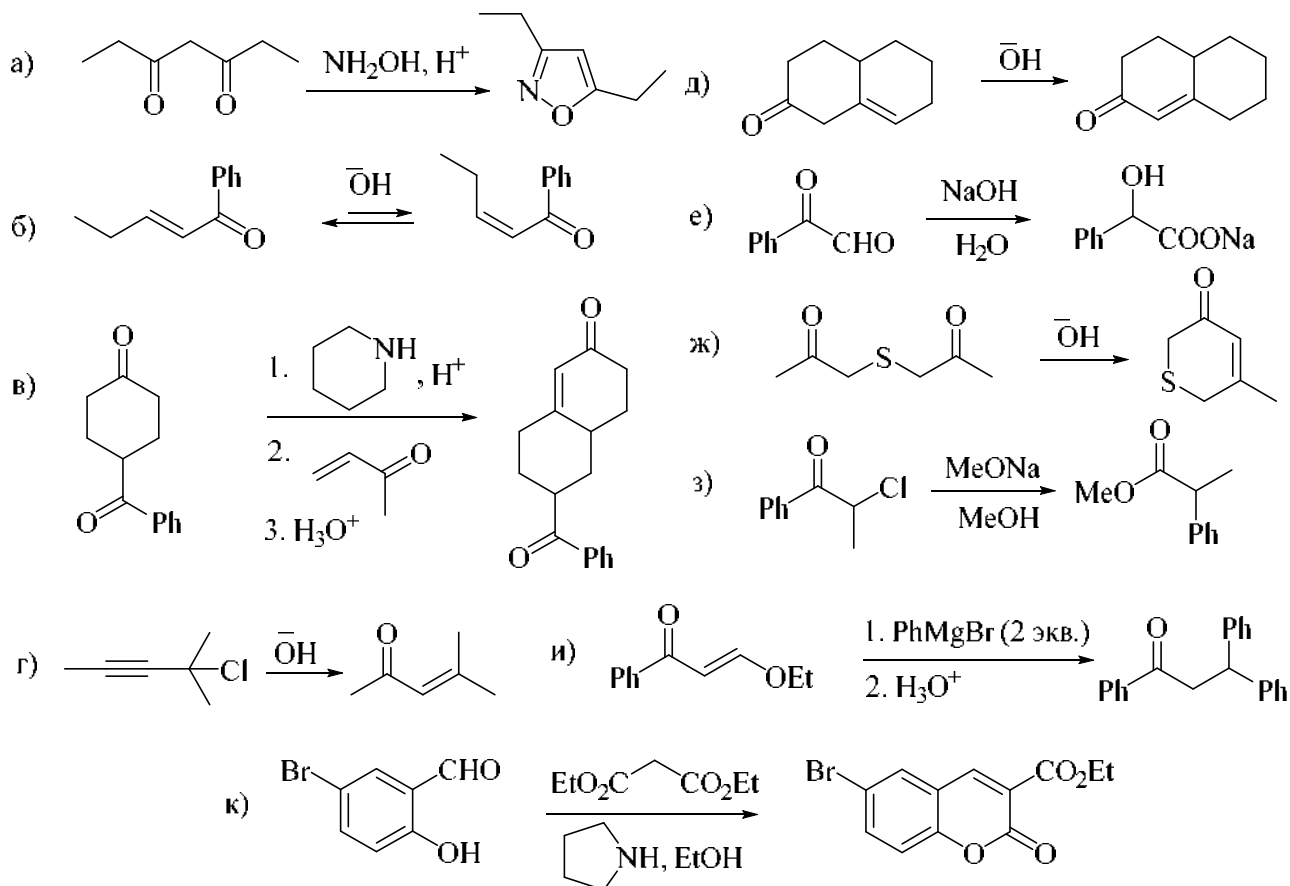
47. Приведите механизмы следующих превращений:



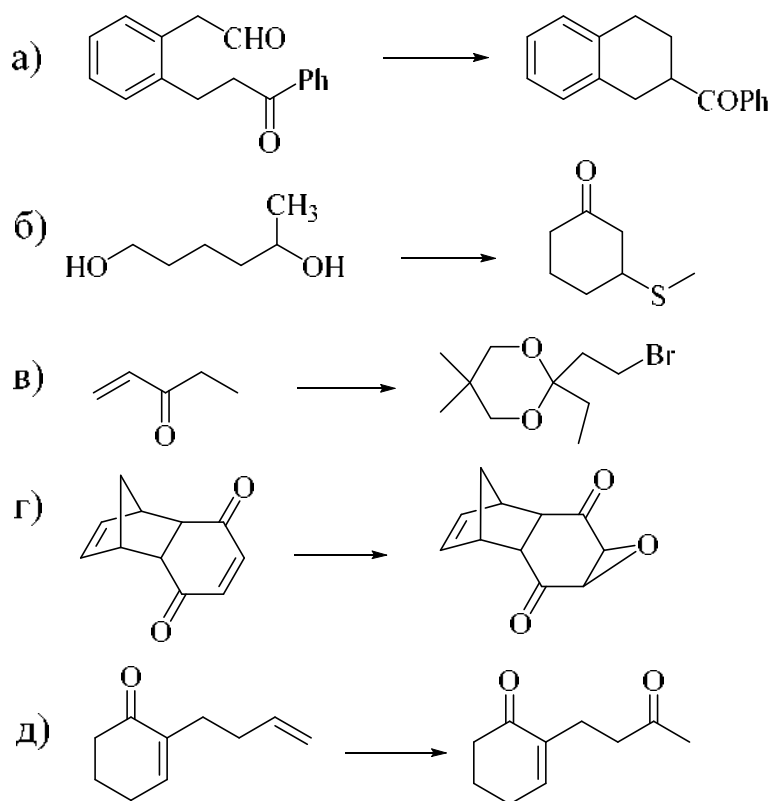
48. В каком из соединений в каждой паре связь C=O длиннее:



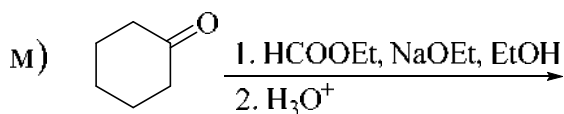
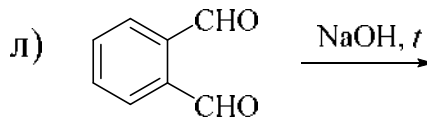
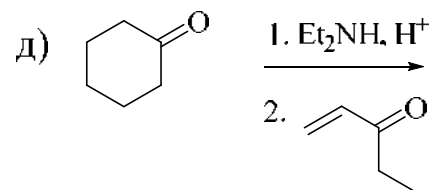
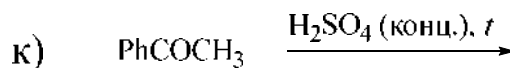
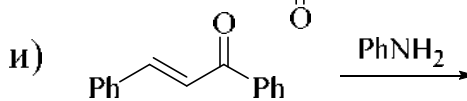
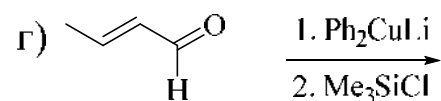
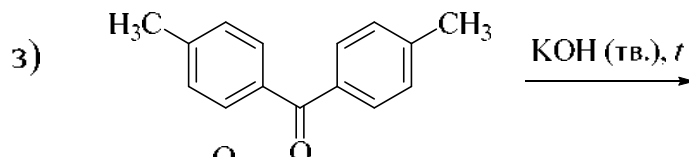
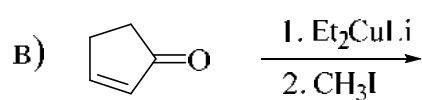
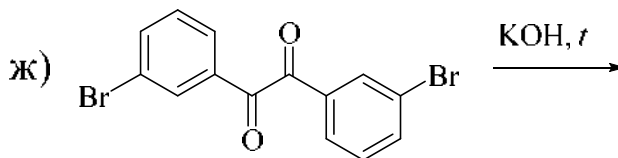
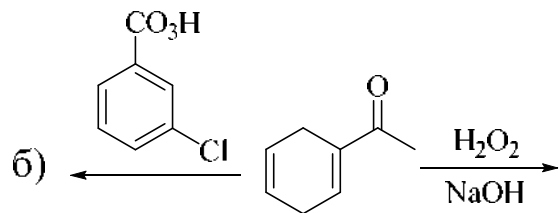
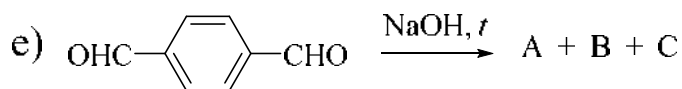
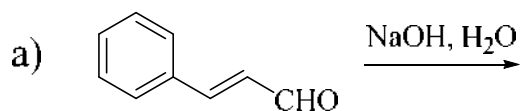
49. Приведите механизмы следующих превращений:



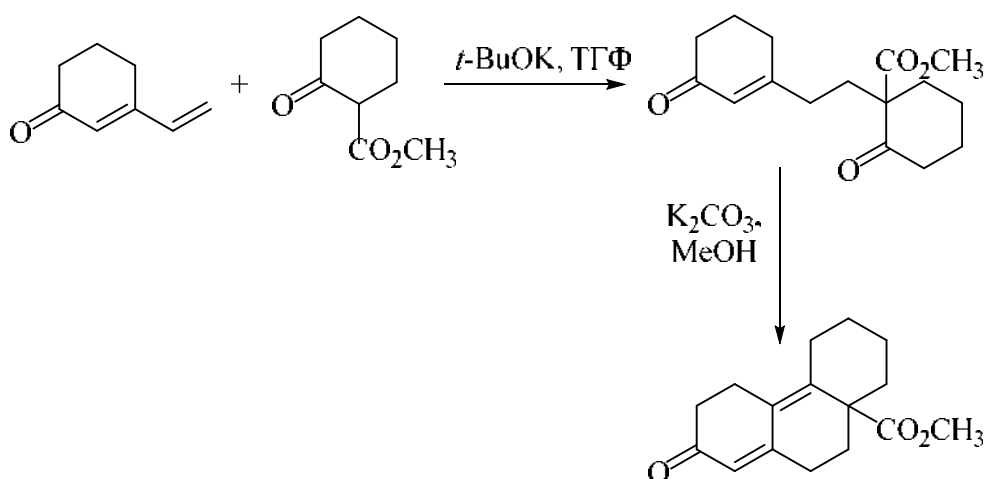
50. Каким образом можно осуществить следующие превращения:



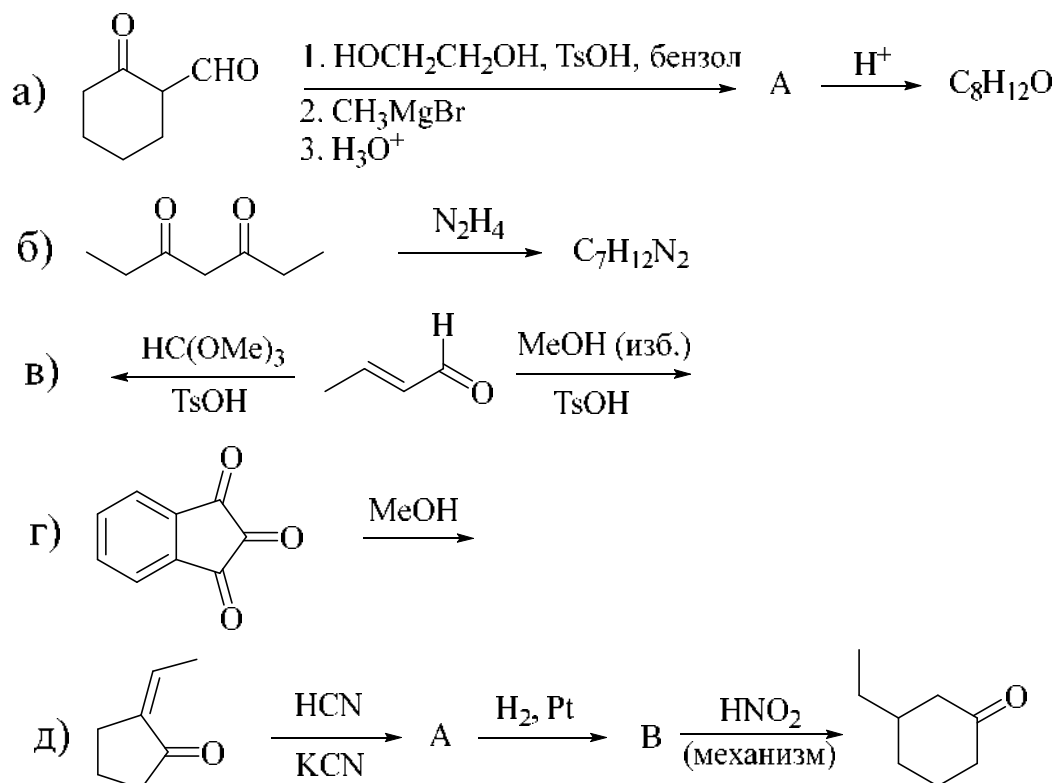
51. Напишите уравнения реакций:



52. Объясните направление протекания реакций:



53. Предложите продукты следующих реакций:



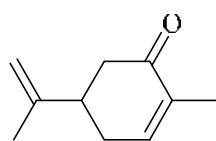
54. При озонлизе углеводорода C_9H_{16} были получены формальдегид, уксусный альдегид и дикетон $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ в молярном соотношении 1:1:1. Для установления строения дикетона он был введен в реакцию с избытком метилмагнийиодида; продукт этой реакции при нагревании с гидросульфатом калия дал в основном 2,5-диметилгексадиен-2,4. Установите строение исходного углеводорода, напишите уравнения реакций.

55. Соединение с брутто-формулой $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ образует оксим и фенилгидразон, реагирует с NaHSO_3 , восстанавливает $\text{Cu}(\text{OH})_2$, а при окислении бихроматом калия в кислой среде превращается в вещество $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ с согласованной ориентацией заместителей в S_E -реакциях. Установите структуру исходного соединения, приведите уравнения реакций.

56. Установите 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 $C_7H_6O_2$. Приведите уравнения упомянутых реакций.

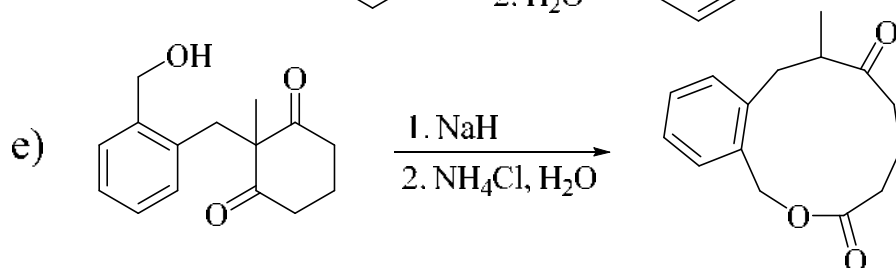
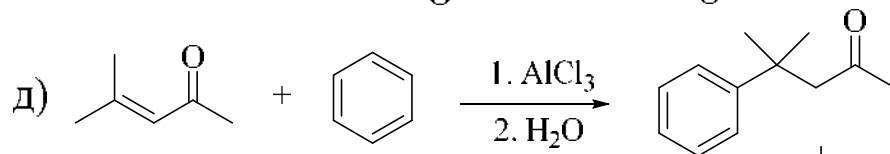
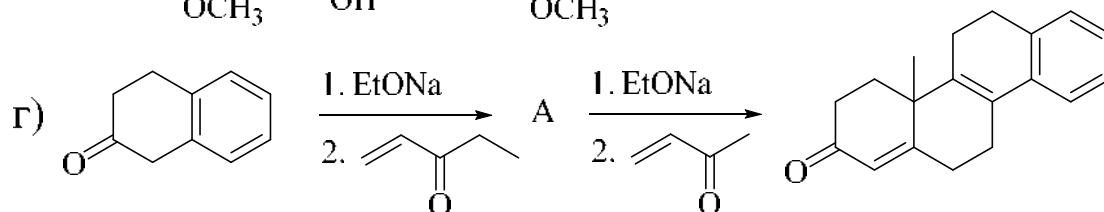
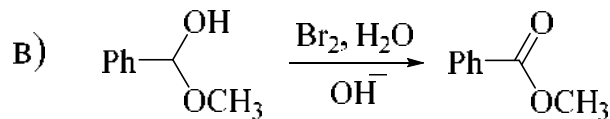
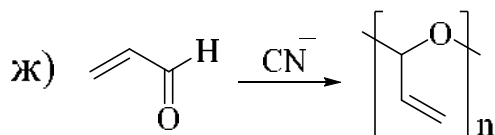
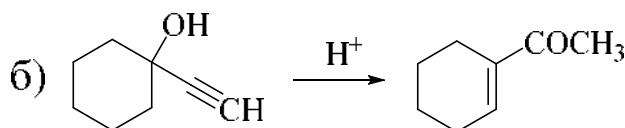
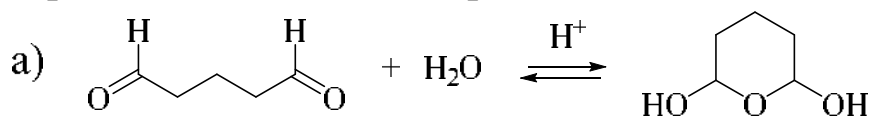
57. Карвон – основной компонент масла мяты. Напишите для карвона реакции с:

а) Et_2CuLi , затем H_3O^+ ; б) $PhCH_2NH_2$; в) H_2 , Pd/C ; г) $LiAlH_4$, затем H_3O^+ ; д) $Ph_3P=CHCH_3$; е) CH_3Li , затем H_3O^+ .

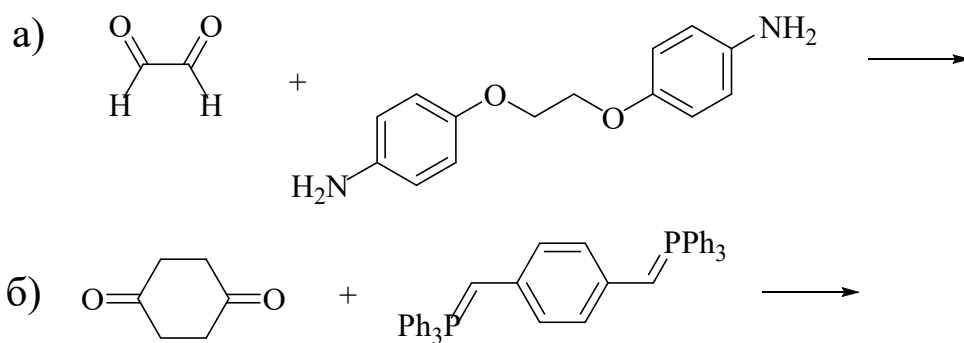


карвон

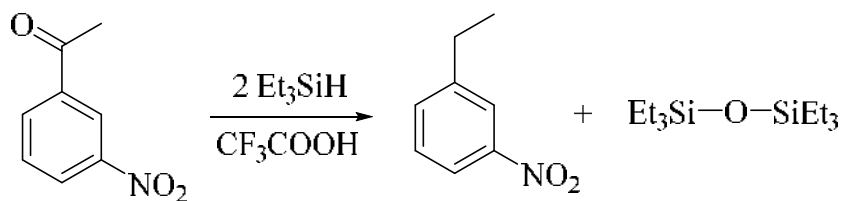
58. Предложите механизмы реакций:



59. Приведите структуры полимеров:

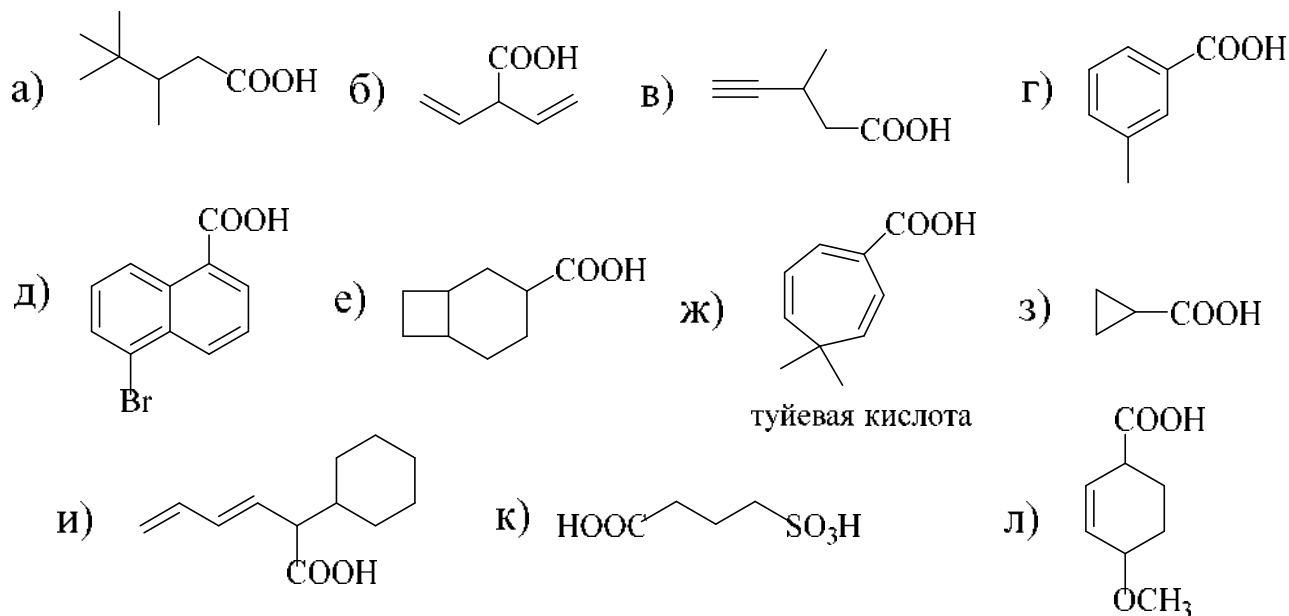


60. Предложите механизм ионного гидрирования ароматических альдегидов и кетонов на примере восстановления *m*-нитроацетофенона:

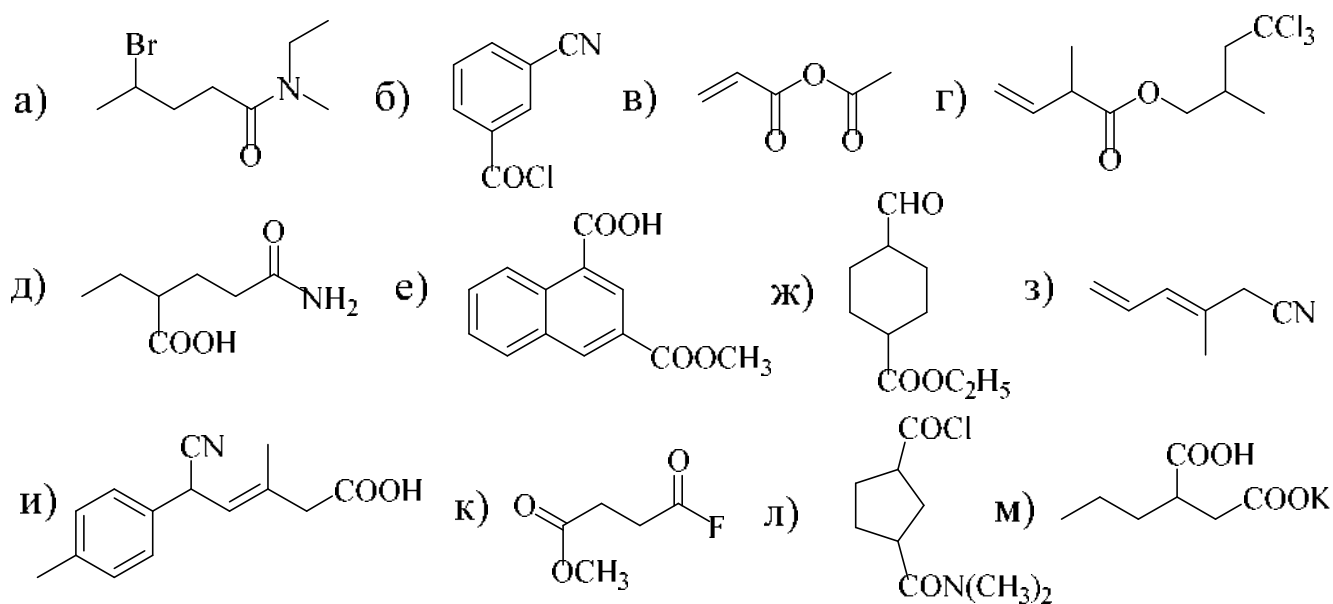


18. ОДНООСНОВНЫЕ ПРЕДЕЛЬНЫЕ И НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

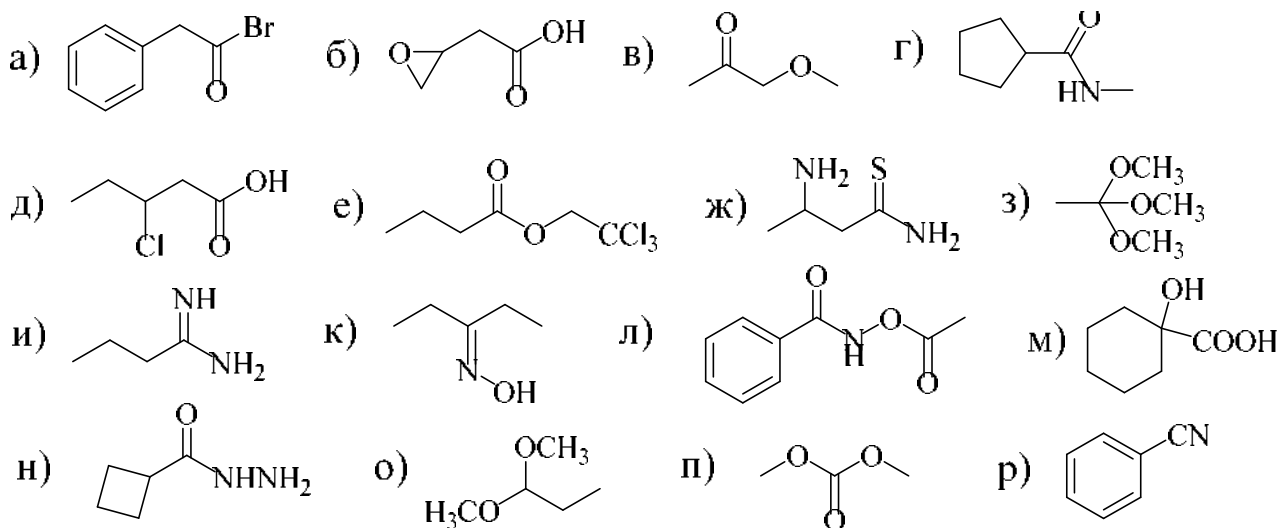
1. Назовите по номенклатуре IUPAC карбоновые кислоты:



2. Назовите по номенклатуре IUPAC следующие производные карбоновых кислот:



3. 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.



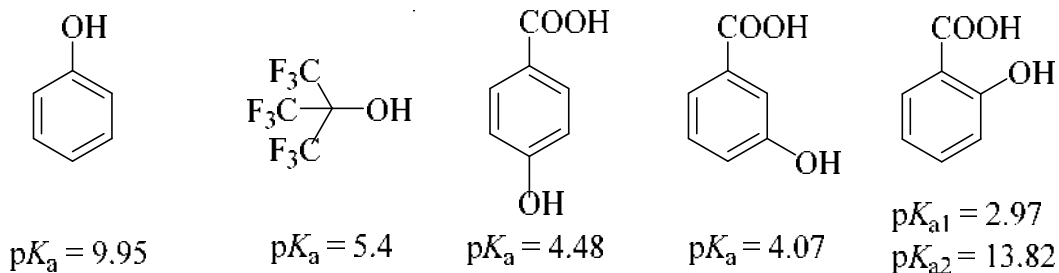
4. Многие сложные эфиры обуславливают запах цветов, фруктов, являются феромонами. Например, изопентилвалерат – компонент запаха яблок, изобутилпропионат – рома, изопентилацетат – бананов, а (Z)-7-додеценилацетат – феромон некоторых бабочек и слонов. Приведите структуры упомянутых сложных эфиров.

5. Спермацет – душистое вещество, которое добывали из кашалотов до момента запрета в 1976 г. С химической точки зрения основным компонентом спермацета является цетилпальмитат. Приведите его структурную формулу, назовите по номенклатуре IUPAC.

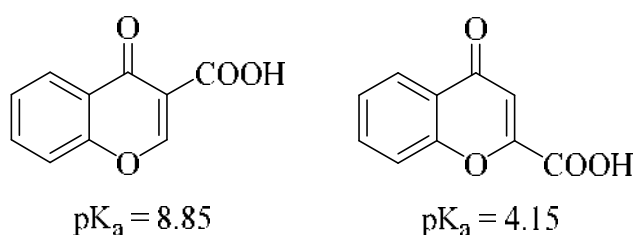
6. Какая кислота (в паре) сильнее:

а) $\text{Me}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ или $\text{Br}^-\text{Me}_3\text{N}^+\text{CH}_2-\text{COOH}$; б) пропановая или α -гидроксипропановая; в) бензойная или циклогексанкарбоновая; г) хлоруксусная или бромуксусная; д) *o*-нитробензойная или *m*-нитробензойная; е) трихлоруксусная или трифторуксусная; ж) уксусная или надуксусная; з) 2-гидроксibenзойная или 2-этоксibenзойная?

7. Объясните порядок изменения кислотности в следующем ряду:

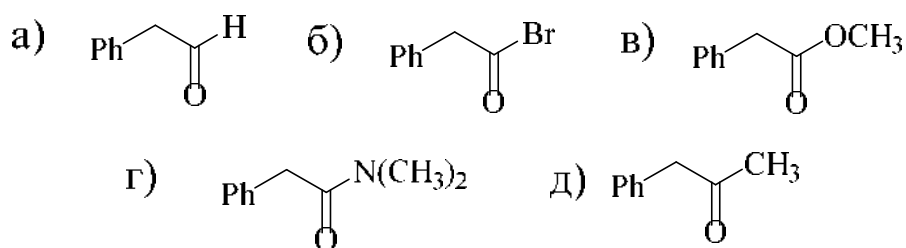


8. Как можно объяснить значительно меньшую кислотность хромон-3-карбоновой кислоты по сравнению с хромон-2-карбоновой кислотой?



9. Феромоны тревоги медоносной пчелы — это два вещества: изоамилацетат и 2-гептанон. При ужалении одновременно с ядом выделяются эти феромоны, которые вызывают ярость остальных пчел. Они устремляются на врага и стараются вонзить жало поблизости от места первоначального укуса. Изоамилацетат также является одним из компонентов запаха бананов и груш. Поэтому не рекомендуется есть бананы вблизи ульев. Приведите 5 способов получения изоамилацетата.

10. Расположите соединения в порядке увеличения легкости енолизации:



11. Предложите метод синтеза бутановой кислоты из:

а) 1-бутанола; б) бутанала; в) 1-бутена; г) 4-октена.

12. Предложите метод синтеза бензойной кислоты, меченой ^{14}C по карбонильному атому углерода, из бромбензола и:

а) $^{14}\text{CH}_2\text{O}$; б) $^{14}\text{CO}_2$.

13. Получите из бензойной кислоты:

а) бензоилбромид; б) *м*-бромбензальдегид; в) фенилуксусную кислоту; г) дибензилкарбонат; д) бензойный ангидрид; е) бензилбензоат; ж) бензилфенилкетон; з) *м*-нитробензонитрил; и) *N*-этилбензамид.

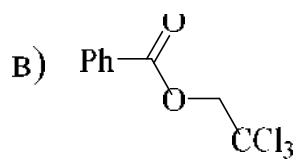
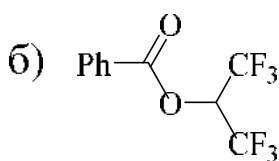
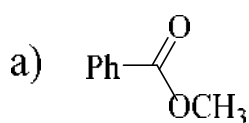
14. Расположите следующие соединения в порядке увеличения скорости реакции с аммиаком:

а) пропановая кислота; б) пропанамид; в) ацетилбромид; г) бензилформиат; д) диметилкетен.

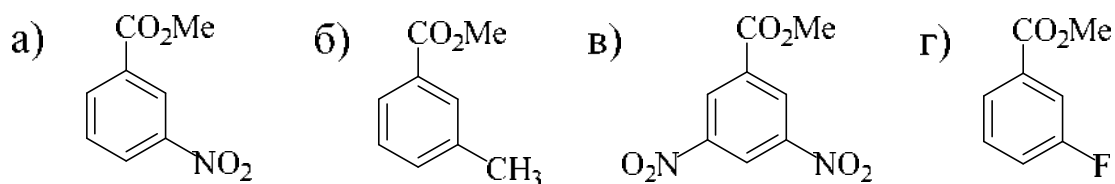
15. В каком порядке изменяется скорость щелочного гидролиза следующих производных пропионовой кислоты: этилового эфира, фторангидрида, амида и ангидрида? Рассмотрите механизм гидролиза на примере фторангидрида.

16. На примере метилпропаноата рассмотрите механизм гидролиза сложных эфиров в щелочной и кислой среде. В каком случае реакция является необратимой? Приведите пример сложного эфира, необратимо гидролизующегося в кислой среде.

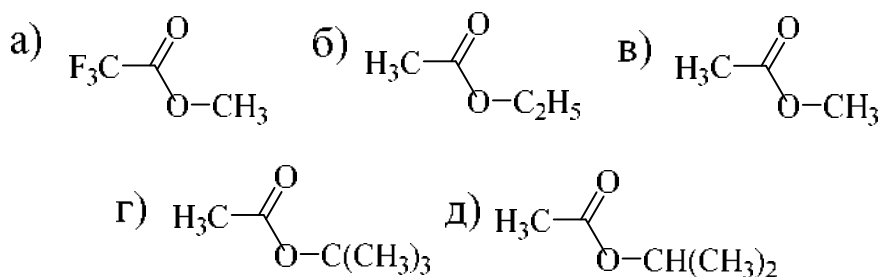
17. Расположите соединения в порядке увеличения карбонильной активности:



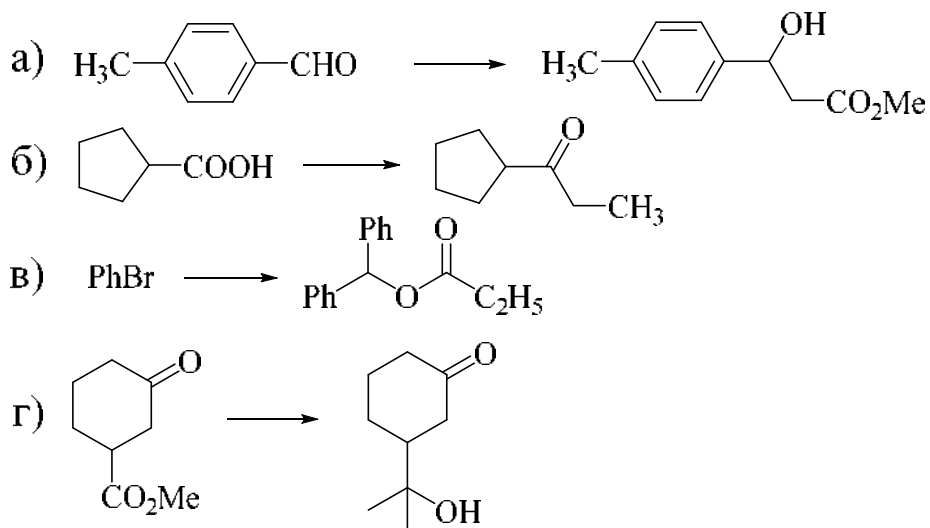
18. Расставьте соединения в порядке увеличения скорости щелочного гидролиза:



19. В каком порядке уменьшается скорость щелочного гидролиза эфиров:

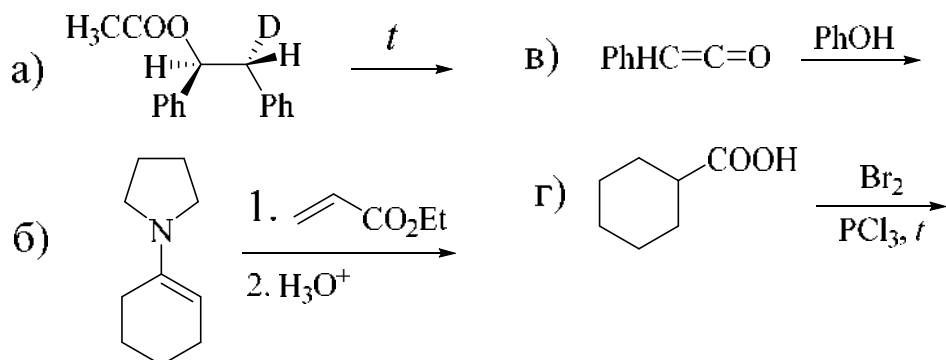


20. Осуществите превращения:

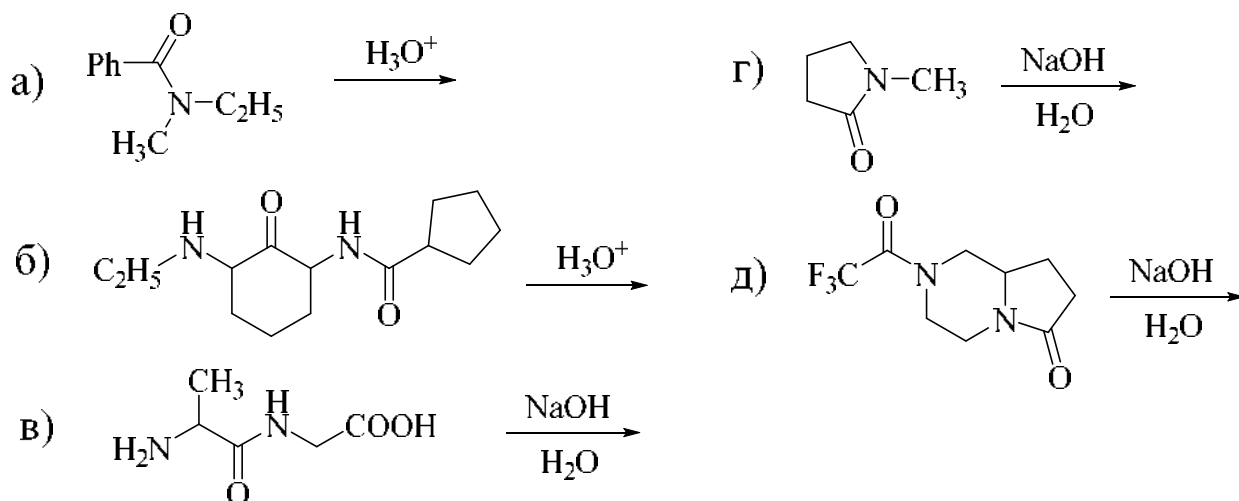


21. Капролактон может полимеризоваться как под действием кислот, так и под действием оснований (например, метилата натрия). Напишите механизмы катионной и анионной полимеризации капролатона.

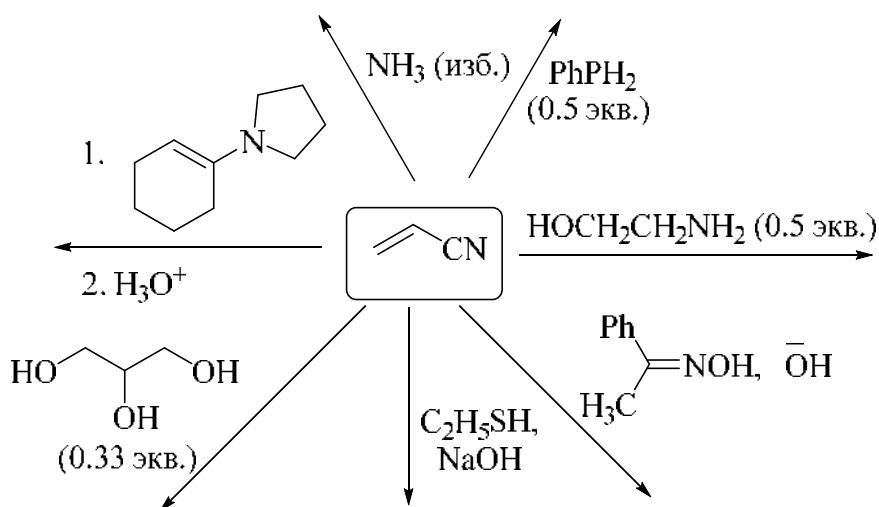
22. Завершите уравнения реакций:



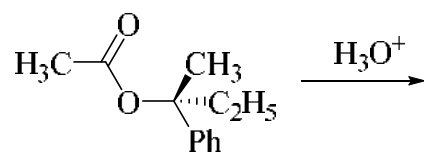
23. Приведите продукты гидролиза следующих амидов и лактамов:



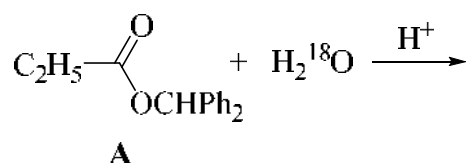
24. Напишите продукты реакций цианоэтилирования:



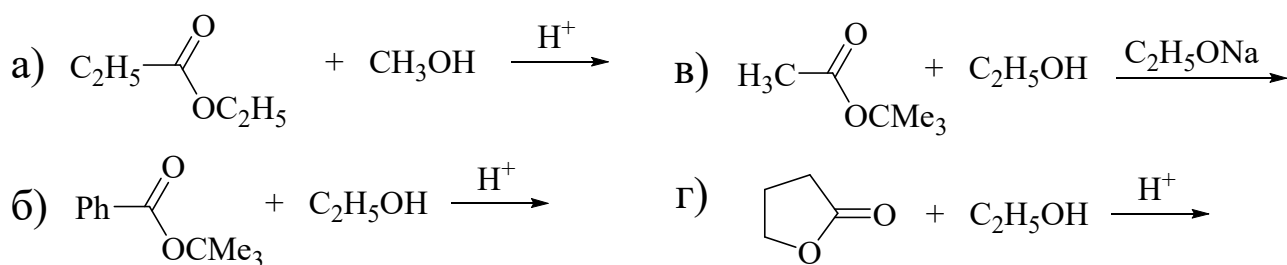
25. Каков стереохимический результат гидролиза оптически активного эфира?



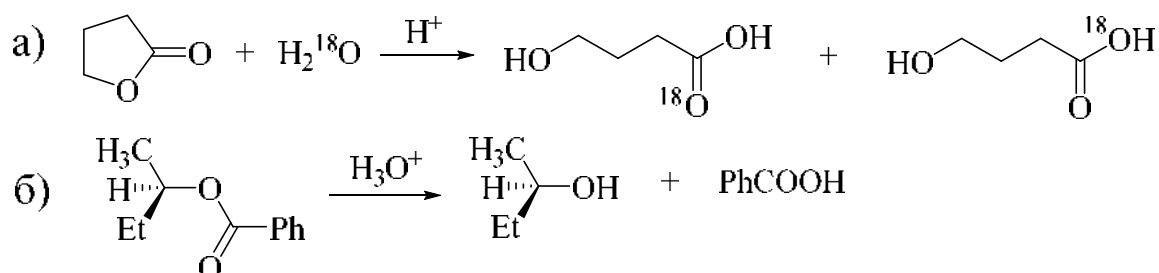
26. Будут ли продукты гидролиза сложного эфира **A** содержать изотоп ^{18}O ?



27. Приведите механизмы реакций переэтерификации:



28. Приведите механизмы гидролиза:



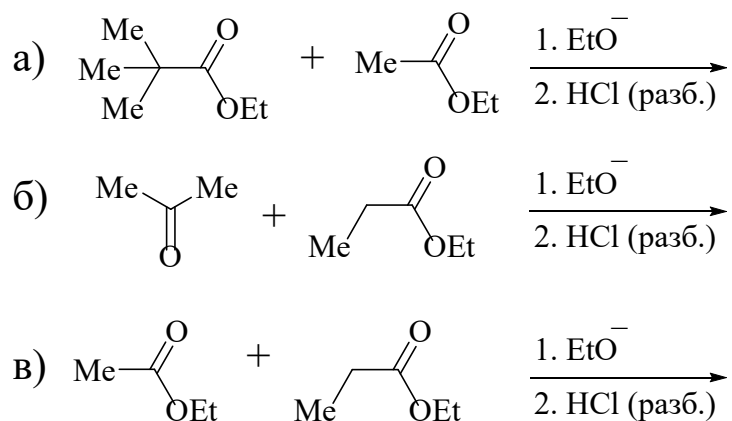
29. Бензойная кислота при стоянии в H_2^{18}O обогащается кислородом ^{18}O . Приведите механизм протекающей реакции.

30. Какие продукты образуются при реакции хлористого бензоила с:
 а) диэтиламино; б) бензоатом калия; в) этанолом; г) водным раствором КОН?

31. Расположите *n*-замещенные бензойные кислоты $n\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ в порядке увеличения скорости реакций электрофильного замещения с их участием, если известно, что $pK_a = 4.27$ ($\text{X} = \text{SiMe}_3$), 4.03 ($\text{X} = \text{CH=CHCN}$), 4.10 ($\text{X} = \text{HgCH}_3$), 3.84 ($\text{X} = \text{OSO}_2\text{CH}_3$), 3.59 ($\text{X} = \text{PCl}_2$).

32. Как можно объяснить тот факт, что метиловый эфир 2,4,6-триметилбензойной кислоты не гидролизуеться разбавленными водными растворами кислот и оснований, но подвергается гидролизу под действием конц. H_2SO_4 с последующим разбавлением водой? Каким образом можно получить из 2,4,6-триметилбензойной кислоты ее эфир?

33. Приведите продукты перекрестной конденсации Кляйзена:



34. Корвалол – успокаивающий, седативный препарат на основе ментола, этилового эфира α -бромизовалериановой кислоты и фенобарбитала. Получите этиловый эфир α -бромизовалериановой кислоты из неорганических веществ.

35. Как химическим путем различить соединения в каждой из пар:
 а) муравьиная и уксусная кислоты; б) *n*-толуиловая кислота и ацетофенон; в) пропионовая и акриловая кислоты; г) этиловый эфир *n*-гидроксibenзойной кислоты и *n*-этоксibenзойная кислота?

36. Из пропилена и неорганических реагентов получите изопропиловый эфир пропионовой кислоты. Приведите уравнения соответствующих реакций.

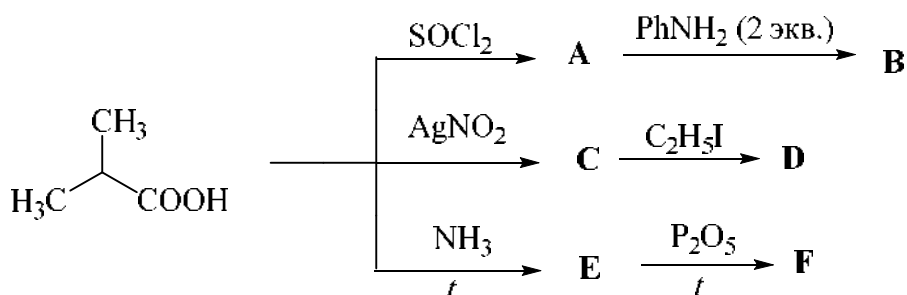
37. Относительная реакционная способность α -, β - и γ -водородных атомов в реакции радикального хлорирования нитрила масляной кислоты соответственно равна 0.04:3.1:1. Каково соотношение (в процентах) количеств α -, β - и γ -хлорзамещенных нитрилов в продуктах хлорирования?

38. Синтезируйте из циклогексанола:

а) циклогексанкарбоновую кислоту; б) 2-циклогексенкарбонитрил. Напишите уравнения соответствующих реакций.

39. Установите строение соединения состава $C_8H_{16}O_2$, которое после кипячения с водным раствором KOH превращается в два вещества: $C_4H_7O_2K$ и $C_4H_{10}O$. Из $C_4H_7O_2K$ электролизом получен гексан, а из $C_4H_{10}O$ под воздействием серной кислоты – изобутилен.

40. Напишите следующие уравнения реакций:



41. Исходя из толуола и неорганических реагентов получите бензилбензоат.

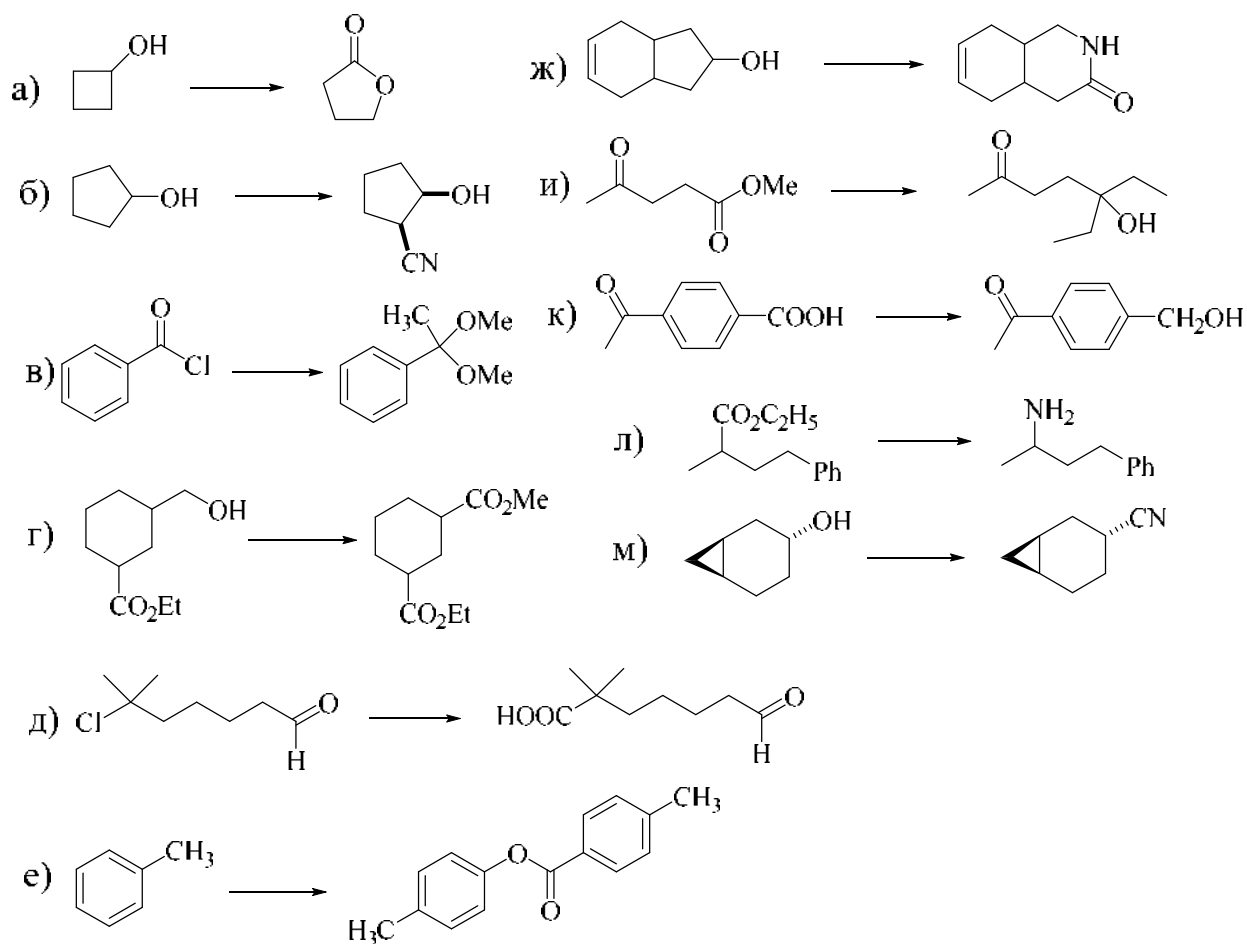
42. Напишите реакции диметилкетена с:

- а) водой; б) 1-пропанолом; в) фенолом; г) метиламином; д) анилином; е) уксусной кислотой.

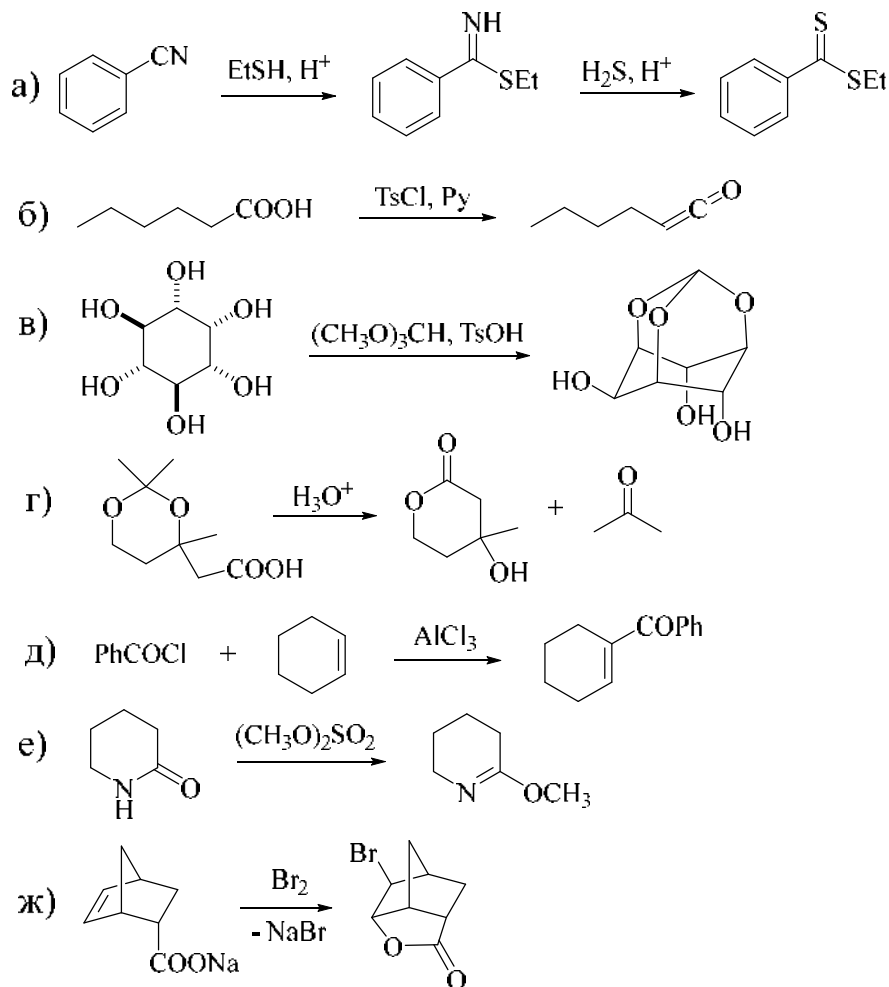
43. Одним из современных вариантов перегруппировки Гофмана, не требующих использования молекулярного брома и сильных оснований, является взаимодействие амидов с фенилиодозобис(трифторацетатом) $\text{PhI}(\text{OCOCF}_3)_2$. Приведите механизм данного превращения на примере циклобутанкарбоксиамида.

44. Определите структуру соединения, которое в реакции «серебряного зеркала» в качестве единственного органического продукта дает этанол.

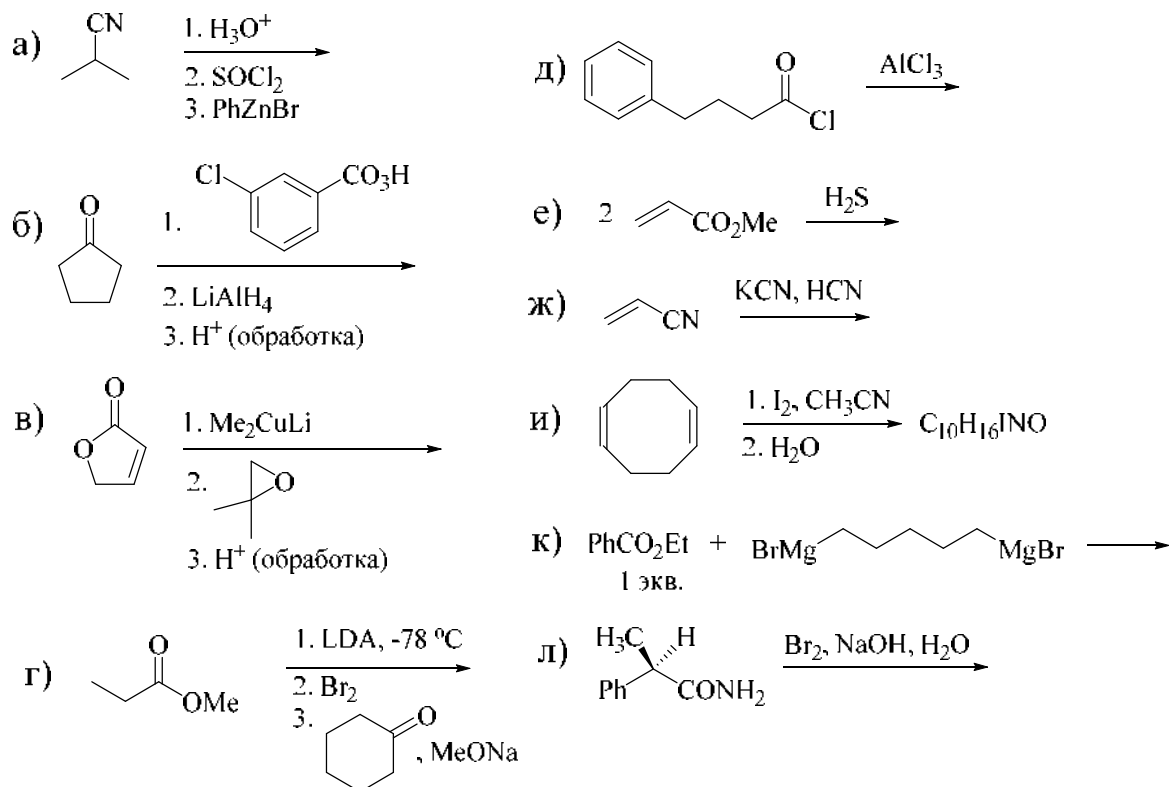
45. Каким образом можно осуществить следующие превращения:



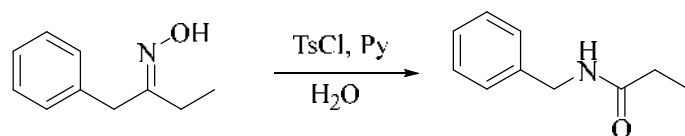
46. Приведите механизмы реакций:



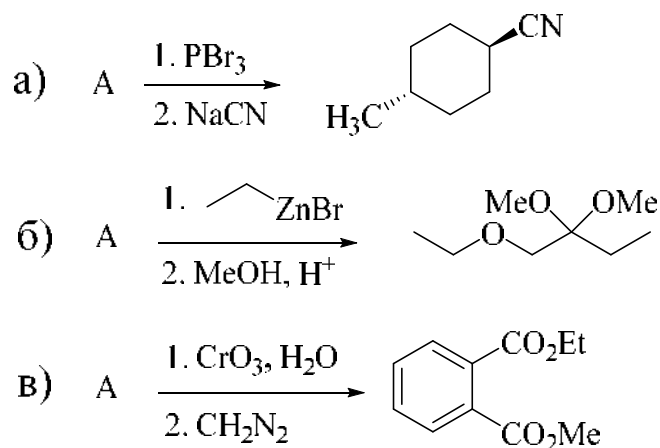
47. Приведите продукты следующих превращений:



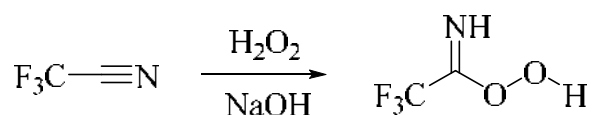
48. Вариантом классической перегруппировки Бекмана является обработка оксимов тозилхлоридом в присутствии пиридина. Приведите механизм указанной ниже реакции:



49. Установите структуры исходных соединений:

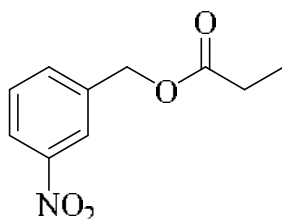


50. Алкены могут быть эпоксидированы трифторпероксиацетимидовой кислотой, которую генерируют из трифторацетонитрила и щелочного раствора пероксида водорода.

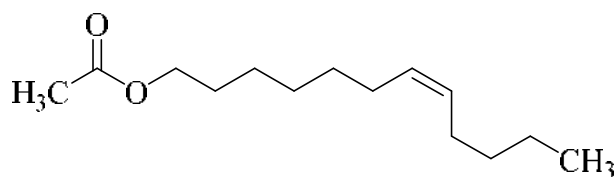


Приведите механизмы образования трифторпероксиацетимидовой кислоты и окисления 1-метилциклогексена ею.

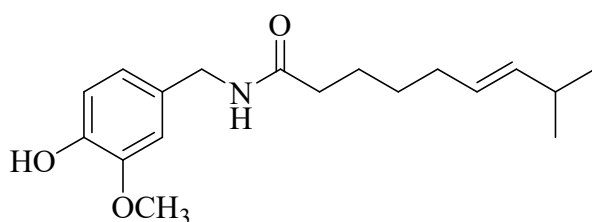
51. Из бензола и соединений, содержащих не более трех атомов углерода, получите



52. Ацетат (*Z*)-додеценола-7 является феромоном многих чешуекрылых. Получите это соединение из веществ, содержащих не более четырех атомов углерода.

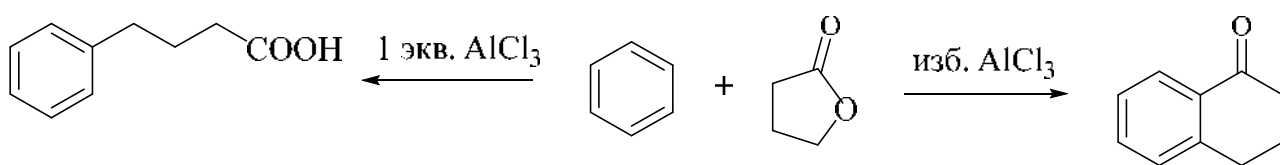


53. Капсаицин – активный компонент красного перца, обуславливающий его жгучий вкус.



Назовите капсаицин по номенклатуре IUPAC. Получите капсаицин из соединений, содержащих не более 6 атомов углерода.

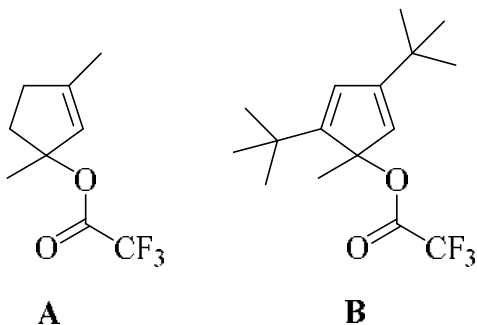
54. При взаимодействии бензола с γ -бутиролактоном в присутствии 1 экв. AlCl_3 образуется 4-фенилбутановая кислота, а при избытке AlCl_3 – в основном α -тетралон. Приведите механизмы указанных реакций.



55. Предложите два способа получения смешанного ангидрида уксусной и циклопентанкарбоновой кислот.

56. Получите из ацетона пиваловую кислоту.

57. Скорость сольволиза соединения А в 2,2,2-трифторэтанол при 25 °С в 10^{14} раз выше, чем соединения В. Объясните данный факт.

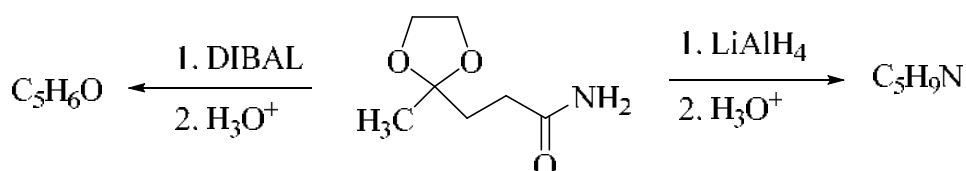


58. Получите бутановую кислоту из пентановой.

59. Для бутановой кислоты напишите реакции с:

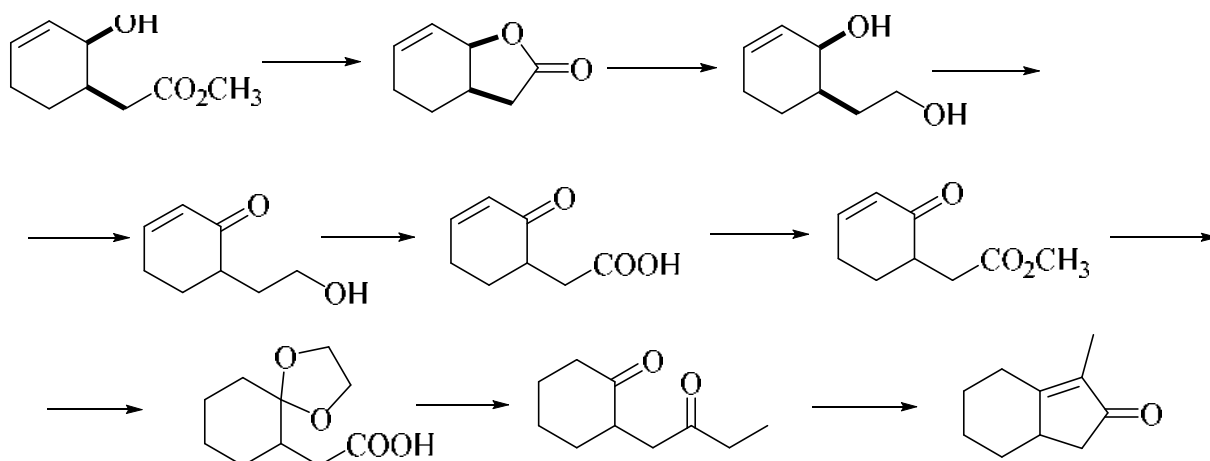
а) PBr_3 ; б) Br_2 , P ; в) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COBr}$, Py ; г) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2SO_4 (конц.);
 д) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, t ; е) B_2H_6 , ТГФ.

60. Расшифруйте схемы превращений:

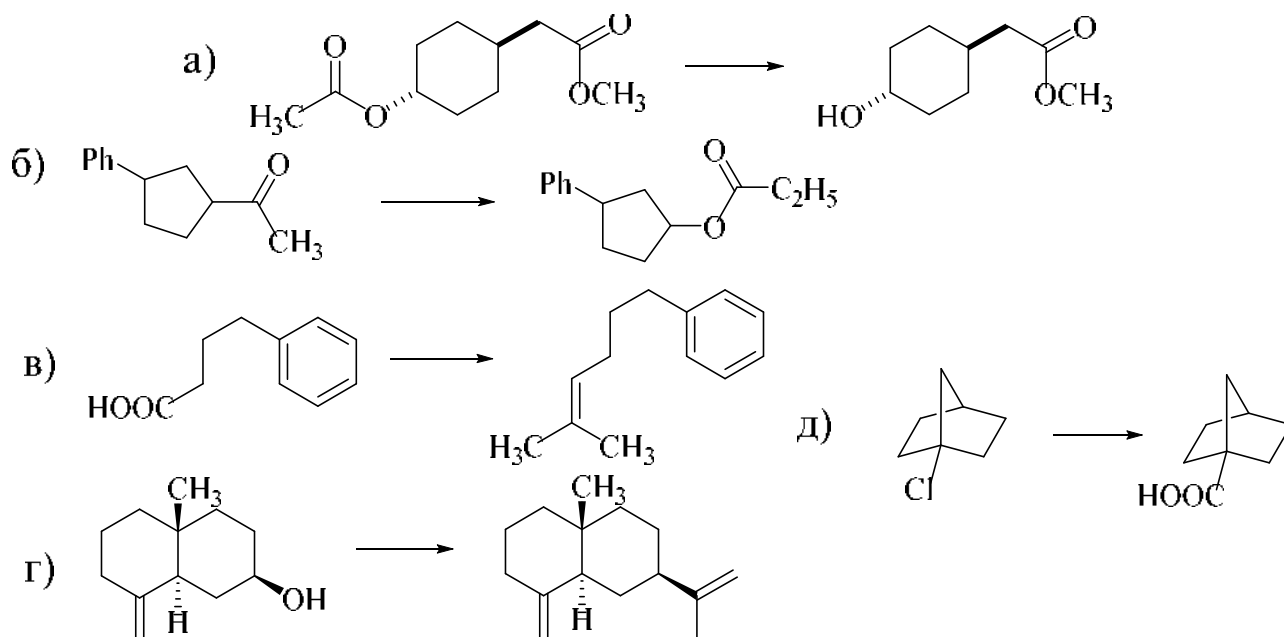


61. N,N-Диэтил-3-метилбензамид (ДЭТА) – один из наиболее широко используемых репеллентов для отпугивания комаров, клещей и др. Предложите метод его получения из бензойной кислоты.

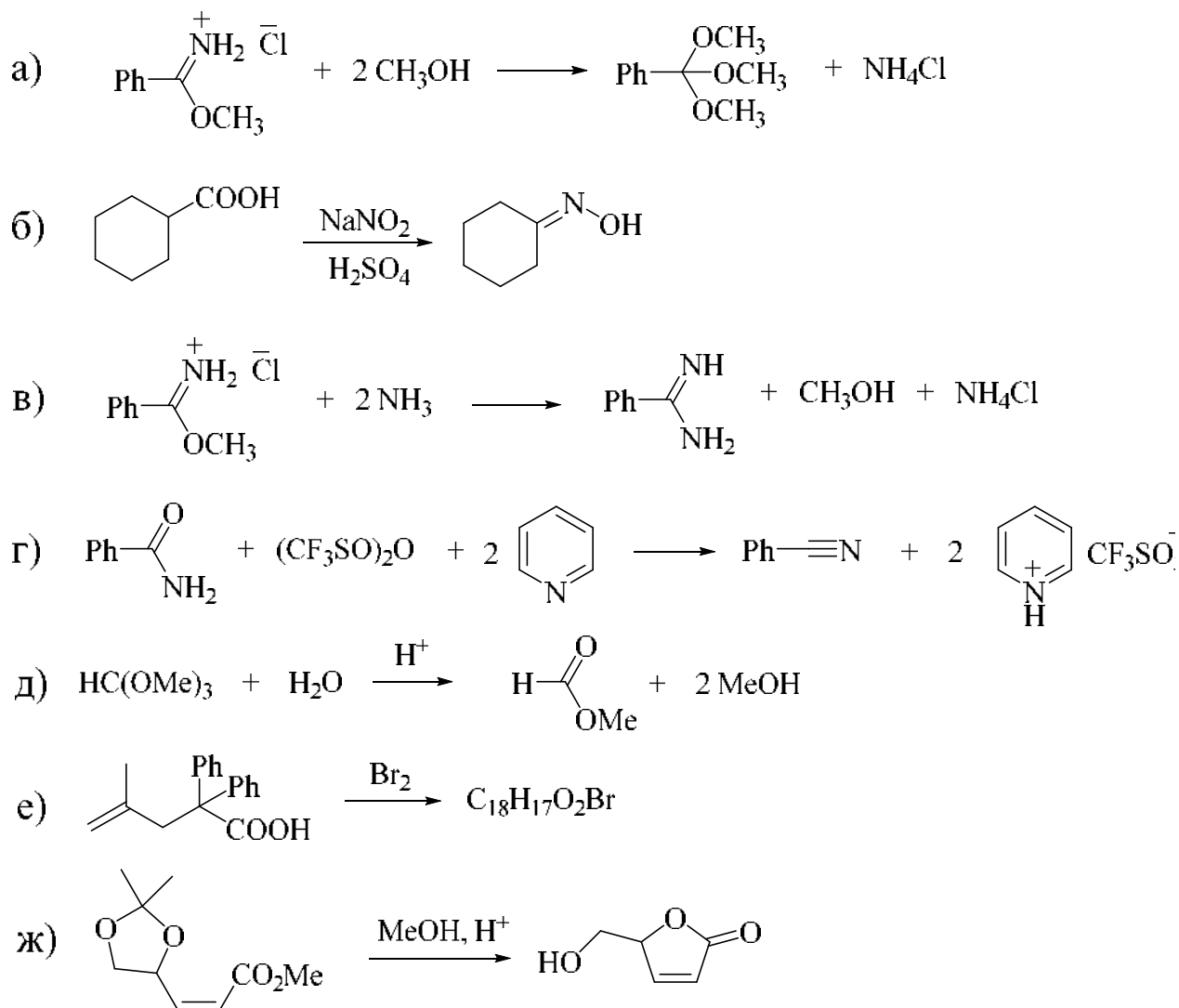
62. Предложите реагенты для осуществления следующей цепи превращений:



63. Каким образом можно осуществить следующие превращения:

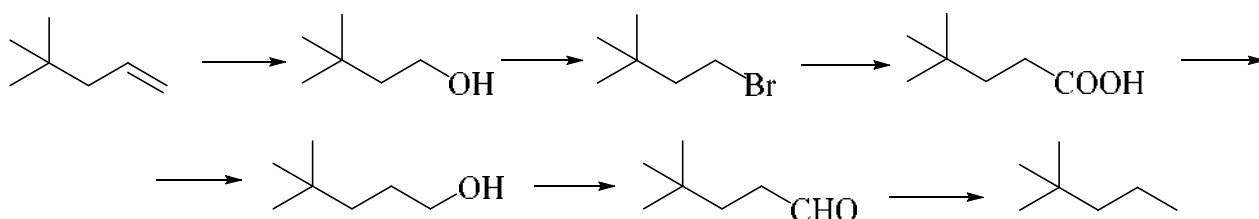


64. Предложите механизмы следующих реакций:

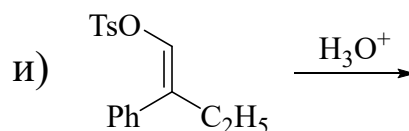
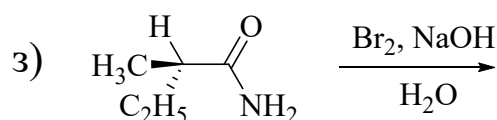
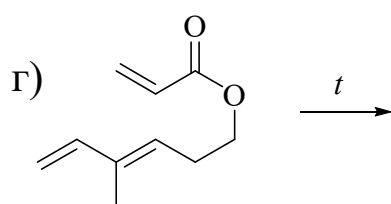
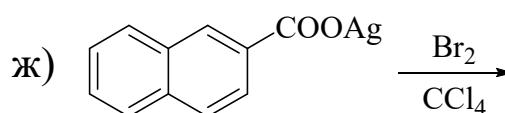
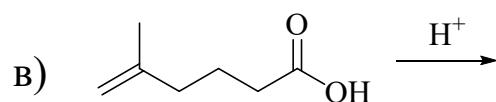
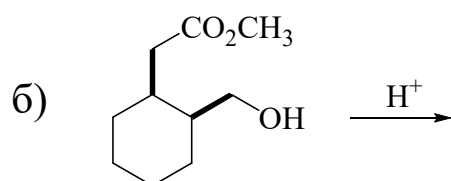
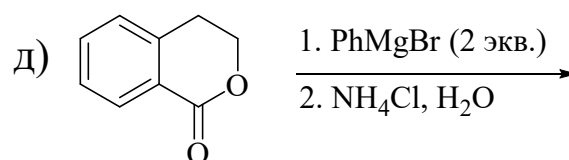
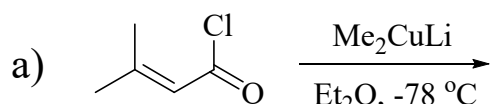


65. При окислении первичных спиртов до карбоновых кислот иногда образуются сложные эфиры как побочные продукты. Объясните образование этилацетата в качестве побочного продукта при окислении этанола под действием CrO_3 .

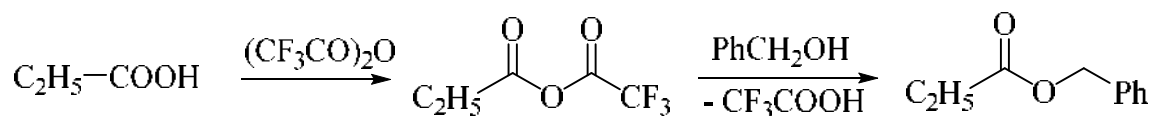
66. Предложите реагенты для осуществления следующей цепи превращений:



67. Приведите уравнения реакций:



68. Предложите механизмы реакций:



Объясните причину образования бензилпропаноата, а не бензилтрифторацетата.

69. Для глицерилтриолеата напишите реакции с избытком следующих реагентов:

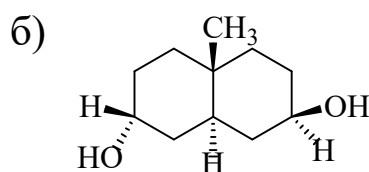
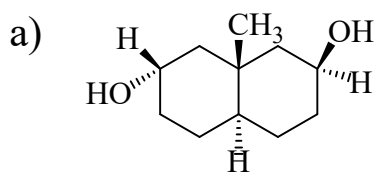
- а) Br_2 , CHCl_3 ; б) LiAlH_4 , затем H_3O^+ ; в) H_2 , Pd/C ; г) O_3 , затем Zn/AcOH ; д) CH_3MgI , затем H_3O^+ ; е) NaOH , H_2O , t .

70. Как можно превратить олеиновую кислоту в:

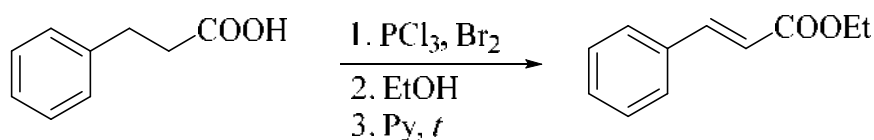
- а) этилолеат; б) нонаналь; в) 9-октадециновую кислоту; г) этилстеарат; д) нонандиовую кислоту; е) 2-бромстеариновую кислоту?

71. Приведите механизм анионной полимеризации β -пропиолактона под действием NaOH .

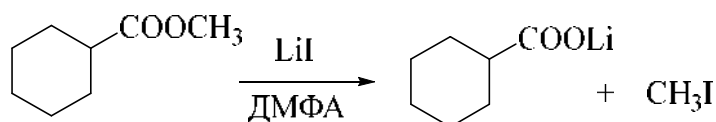
72. Учитывая, что экваториальные спирты ацилируются легче, чем аксиальные, приведите продукты реакций следующих гликолей с 1 экв. уксусного ангидрида:



73. Приведите механизмы всех стадий получения этилциннамата из гидрокоричной кислоты:

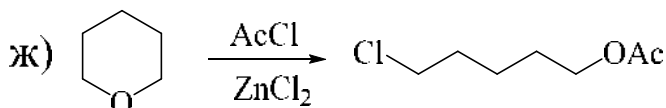
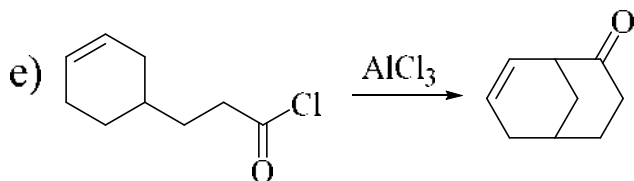
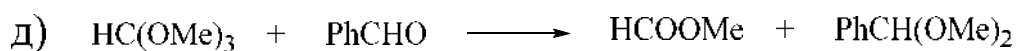
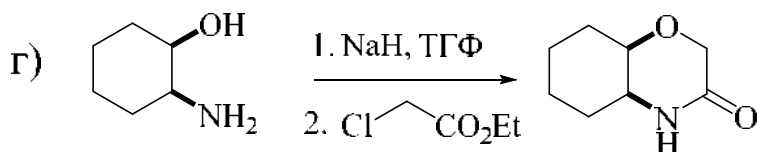
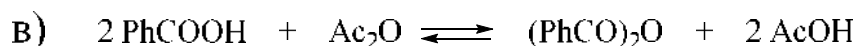
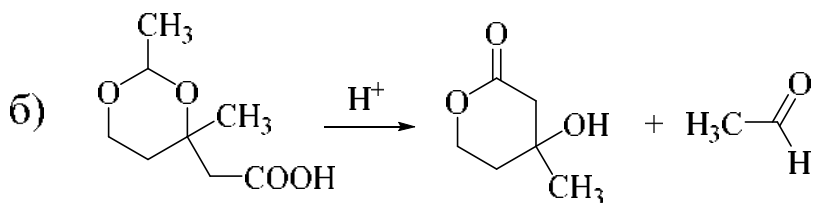
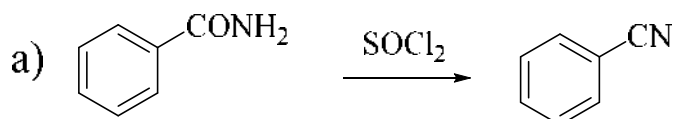


74. По какому механизму протекает реакция



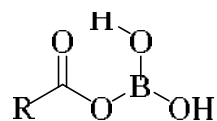
если известно, что ее скорость больше в ДМФА, чем в этаноле, а при замене метилового эфира на этиловый скорость реакции уменьшается примерно в 10 раз?

75. Предложите механизмы следующих реакций:



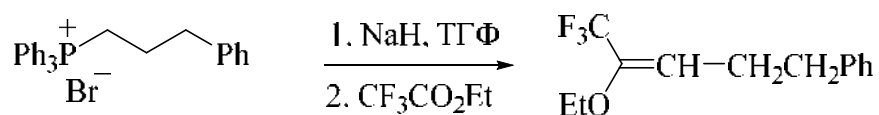
76. Оптически активный триглицерид при полном гидролизе дает в два раза больше стеариновой кислоты, чем пальмитиновой. Какова его структура?

77. Образование амидной связи может катализироваться борной кислотой за счет образования смешанного ангидрида карбоновой и борной кислот:

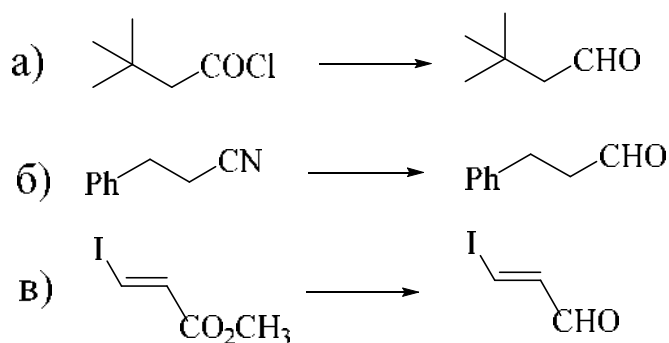


Приведите механизм реакции между фенилуксусной кислотой и бензиламином в присутствии $\text{B}(\text{OH})_3$ (1 %).

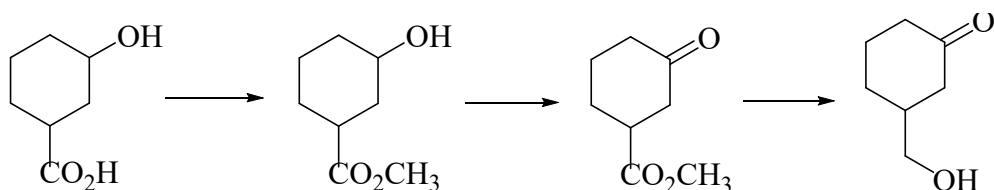
78. Хотя обычно сложные эфиры не вступают в реакцию Виттига, указанный ниже синтез удастся осуществить. В чем причина?



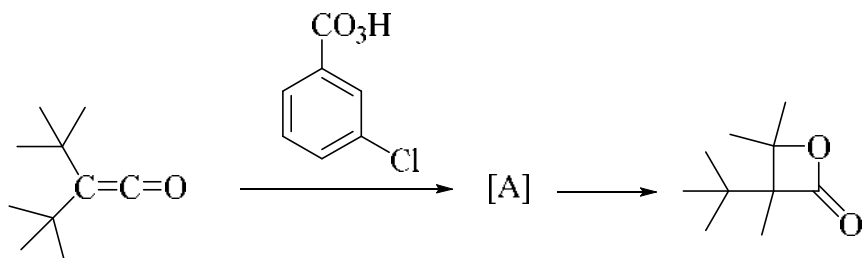
79. Каким образом можно осуществить следующие превращения:



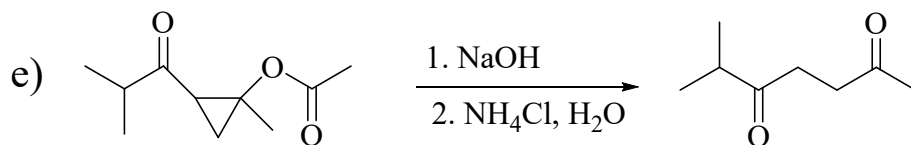
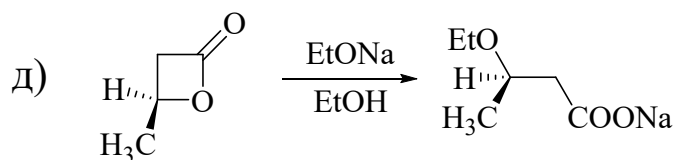
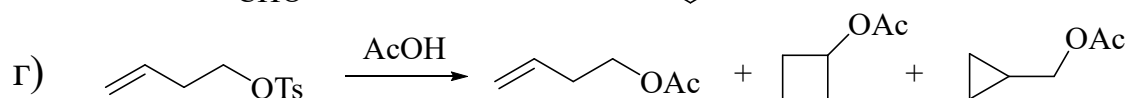
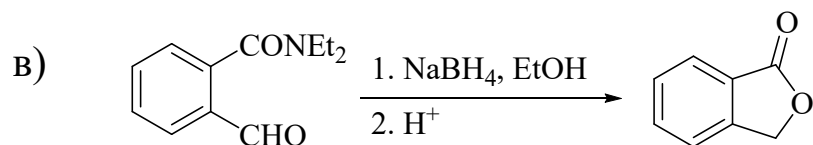
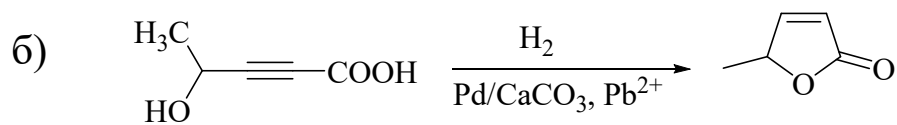
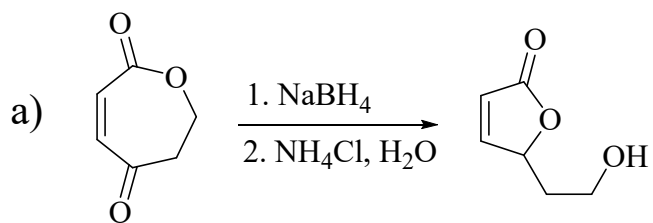
80. Предложите реагенты для осуществления следующей цепи превращений:



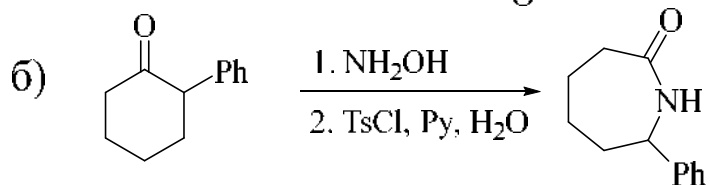
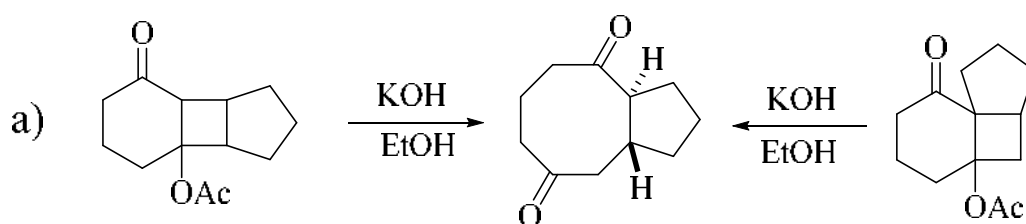
81. Предложите структуру интермедиата А и механизм его перегруппировки в конечный β-лактон:



82. Объясните протекание реакций:

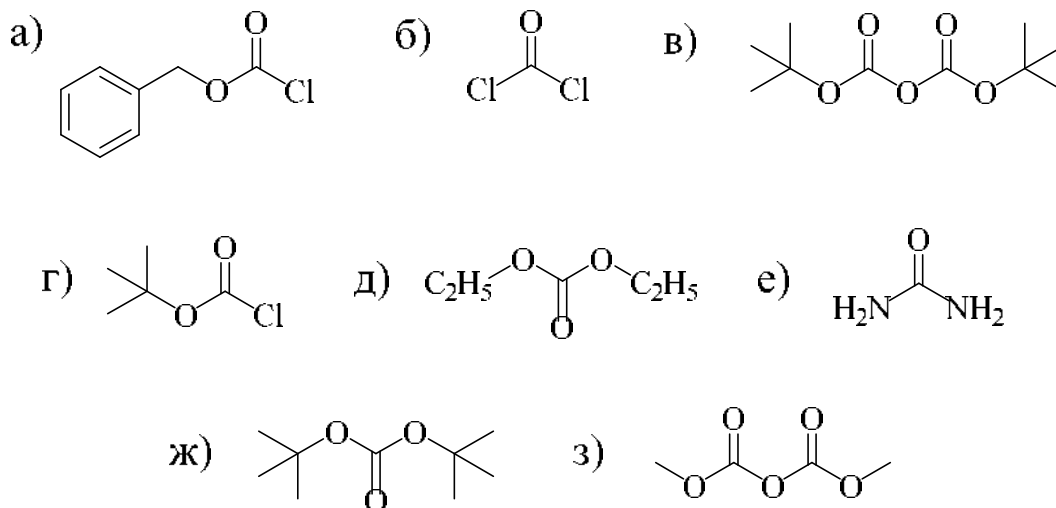


83. Предложите механизмы реакций:

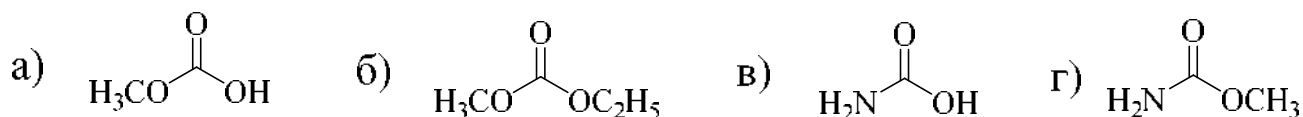


19. ПРОИЗВОДНЫЕ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

1. Расположите производные угольной кислоты в порядке увеличения реакционной способности в реакциях с нуклеофилами. Назовите указанные соединения.

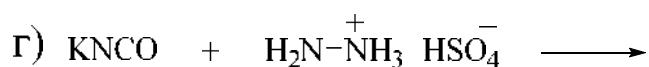
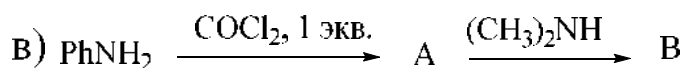
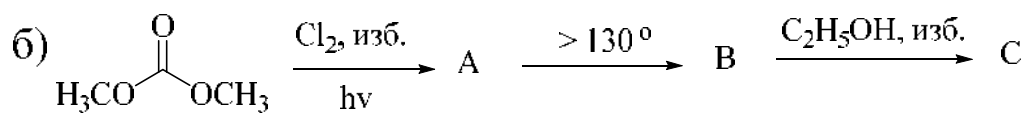
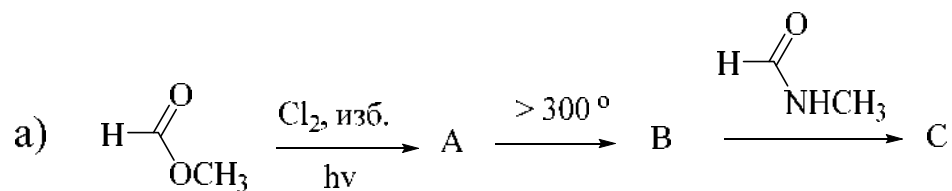


2. Разложение каких из представленных ниже соединений будет катализироваться водой? Напишите продукты разложения.

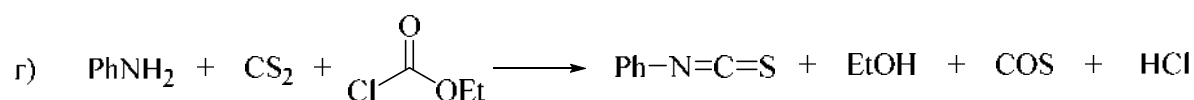
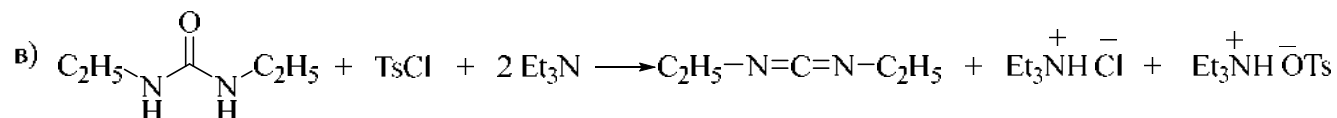
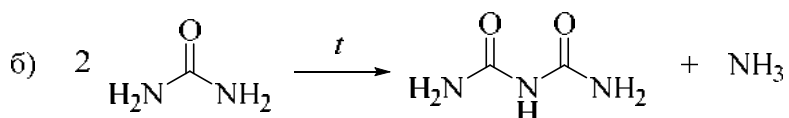
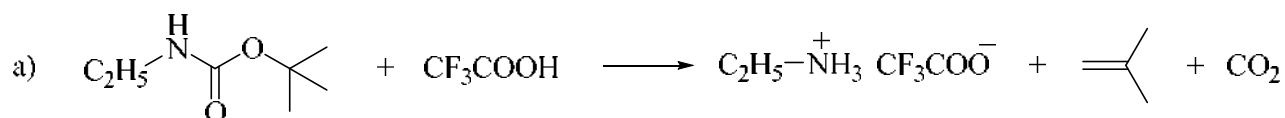


3. Долгое время считалось, что угольная кислота является нестабильным соединением и легко разлагается на CO_2 и H_2O . Однако в 2000 г. она была выделена в чистом виде, и при полном отсутствии воды является стабильным соединением. Объясните каталитическое влияние воды на разложение угольной кислоты.

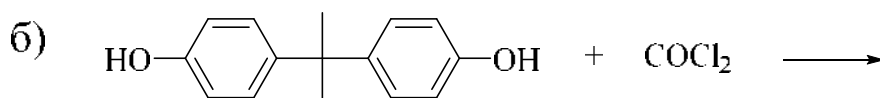
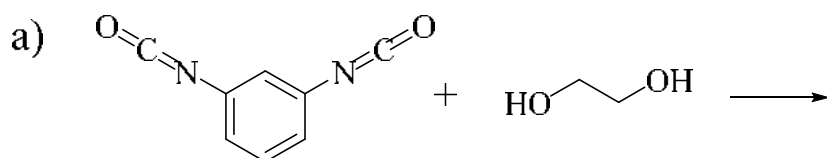
4. Завершите схемы превращений:



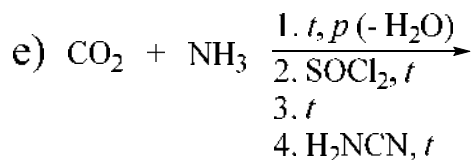
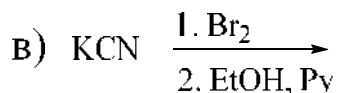
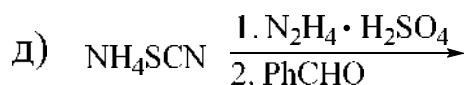
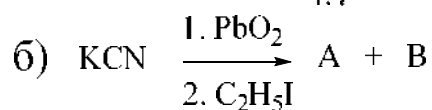
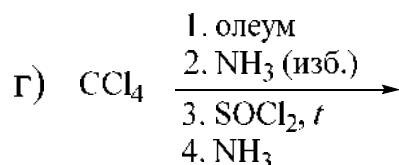
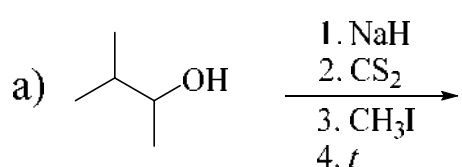
5. Предложите механизмы реакций:



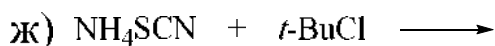
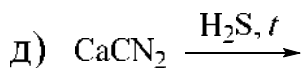
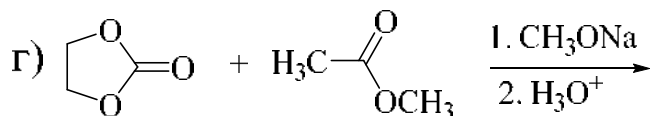
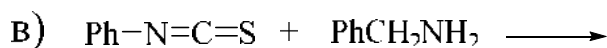
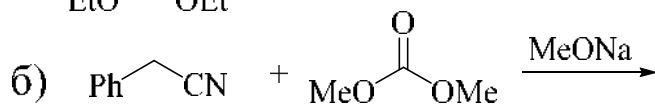
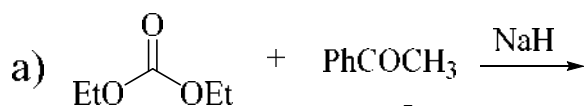
6. Приведите структуры полимеров:



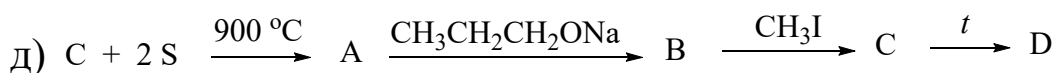
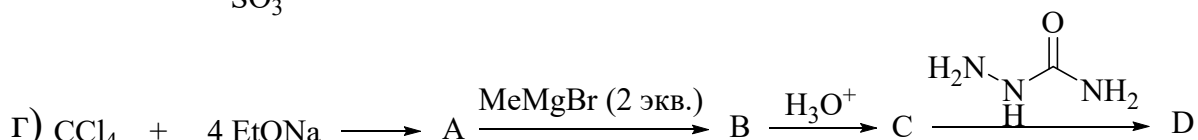
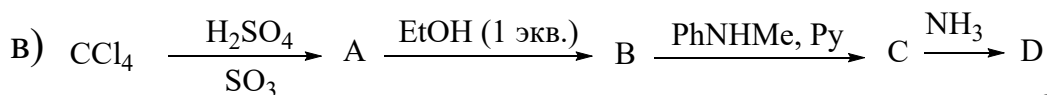
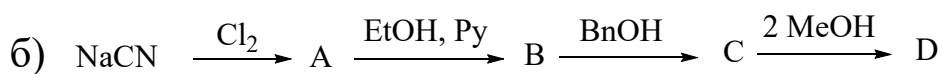
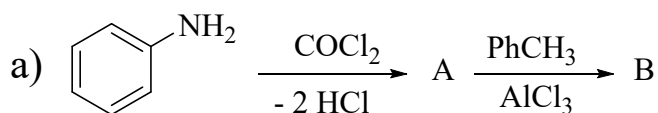
7. Расшифруйте схемы превращений:



8. Напишите уравнения реакций:

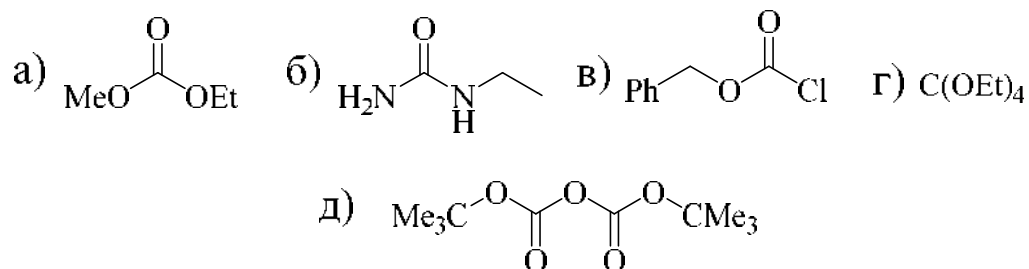


9. Расшифруйте схемы превращений:

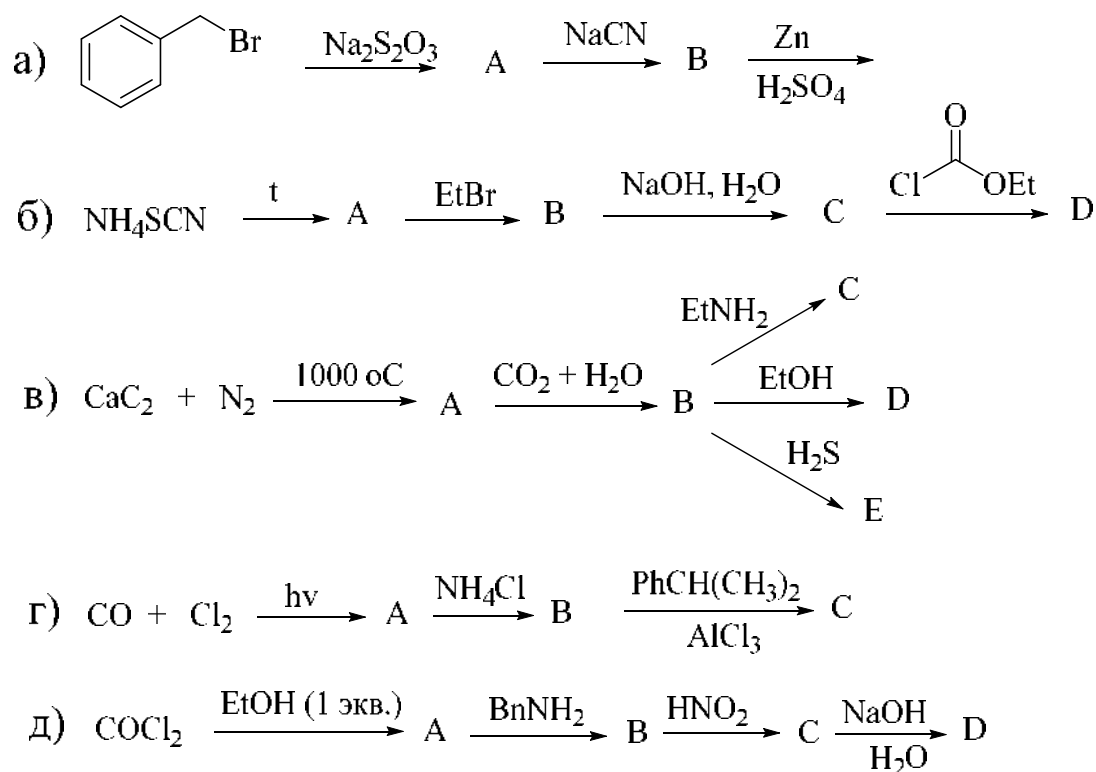


10. Предложите механизм образования поликарбонатного полимера при действии на 4,4'-дифторбензофенон соды.

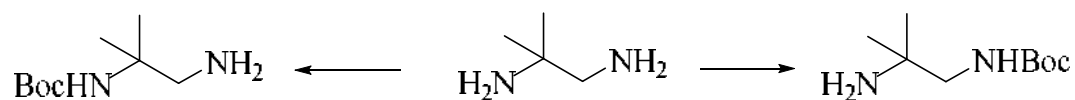
11. Предложите способы получения указанных ниже соединений из неорганических веществ:



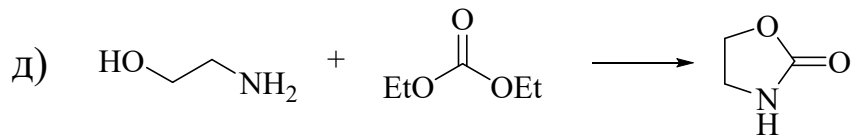
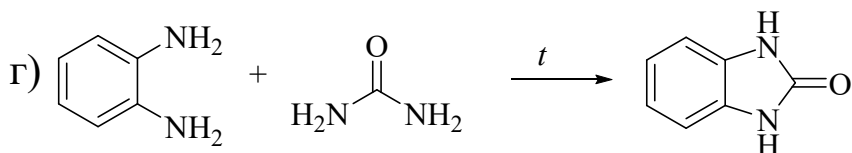
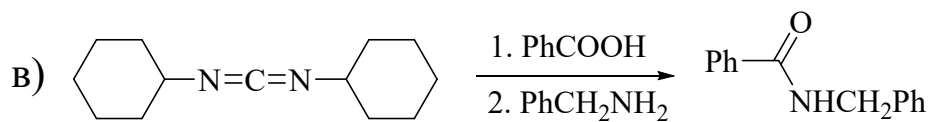
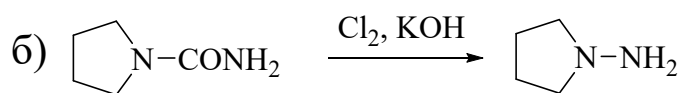
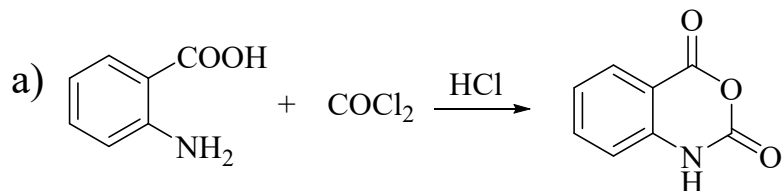
12. Представьте структуры промежуточных и конечных продуктов:



13. Предложите способы селективной защиты аминогрупп с помощью *tert*-бутоксикарбонильной группы в представленном ниже диамине:

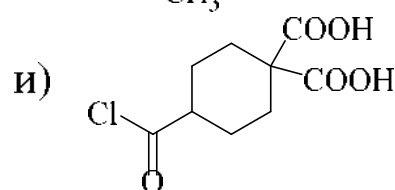
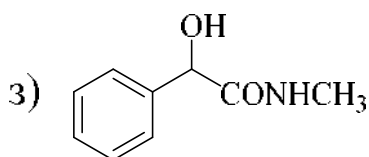
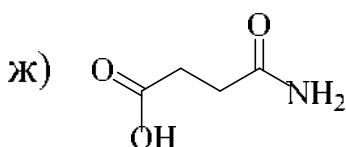
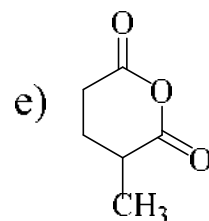
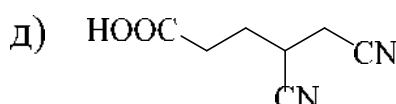
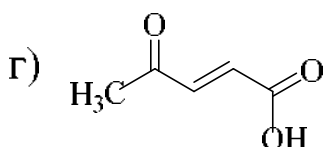
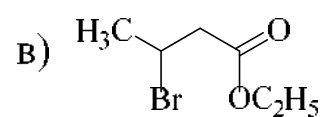
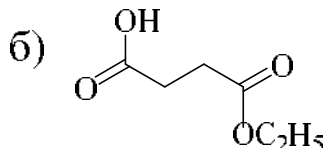
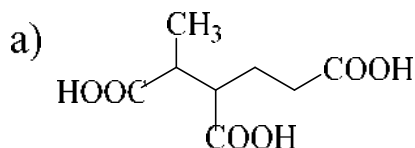


14. Предложите механизмы реакций:



20. МНОГООСНОВНЫЕ И ЗАМЕЩЕННЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ, ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

1. Назовите следующие соединения по номенклатуре IUPAC:



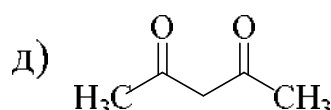
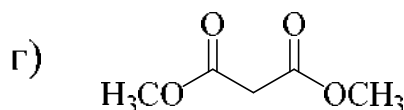
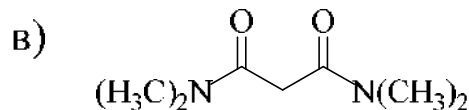
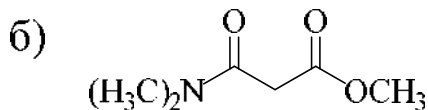
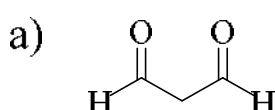
2. Приведите формулы следующих соединений:

а) пируват калия; б) диэтиловый эфир мезоксалевой кислоты; в) диэтилмалоновый эфир; г) 2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновая кислота; д) γ-валеролактон; е) изопропилсалицилат; ж) мононафталевая кислота.

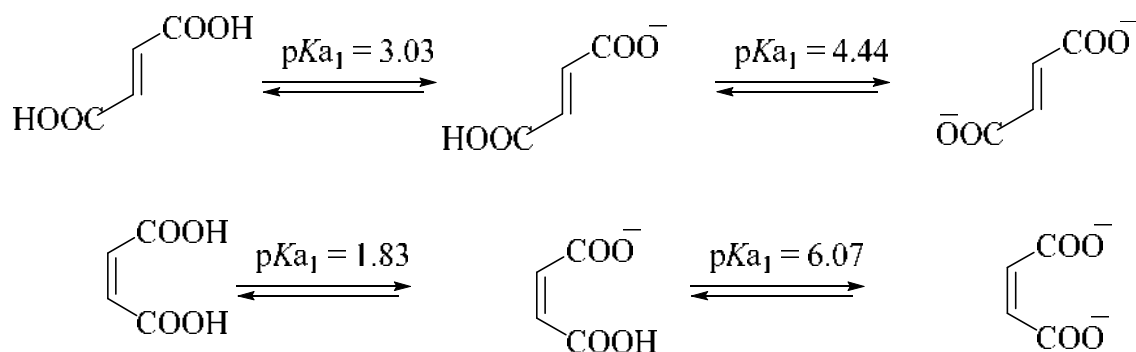
3. Расположите СН-кислоты в порядке возрастания кислотности:

а) этилацетат; б) малоновый эфир; в) ацетон; г) ацетоуксусный эфир.

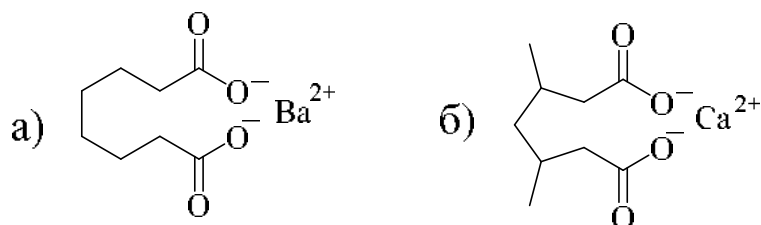
4. Расположите соединения в порядке увеличения содержания енольной формы:



5. Объясните изменение кислотности фумаровой и малеиновой кислот по первой и второй ступени:



6. Приведите структуры продуктов, образующихся при пиролизе следующих солей:

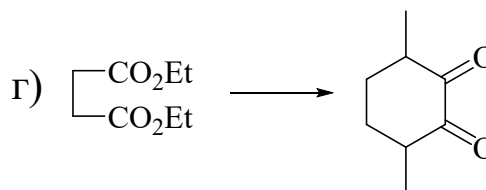
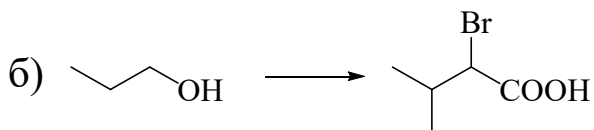
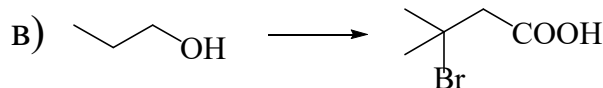
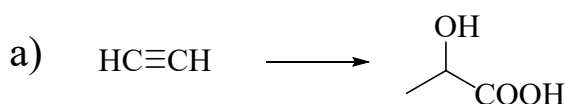


7. Приведите механизм превращения (*S*)-яблочной кислоты в (*R*)-хлорянтарную под действием PCl_5 .

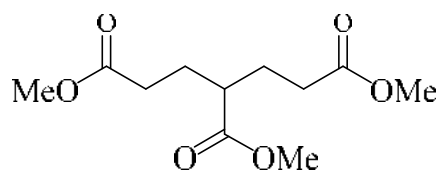
8. Натрийацетоуксусный эфир последовательно обработали бромистым этилом, металлическим натрием, хлористым аллилом, а затем провели кислотное расщепление полученного продукта (укажите условия). Напишите уравнения реакций и назовите образующиеся соединения.

9. Исходя из ацетоуксусного или малонового эфиров, синтезируйте:
 а) метилпропилуксусную кислоту; б) диметилуксусную кислоту;
 в) янтарную кислоту; г) метилизоамилкетон; д) ацетилацетон; е) ацетонилацетон; ж) 3,4-диметилгександион-2,5; и) этилянтарную кислоту; к) 1-фенил-4-метилпентандион-1,3; л) этиленкеталь метилэтилкетона; м) α -метиллевулиновую кислоту; н) γ -бутиролактон; о) 2,5-гептандион.

10. Осуществите превращения:



11. Из диметилмалоната, CH_3I и неорганических веществ получите 1,3,5-трикарбометоксипентан.

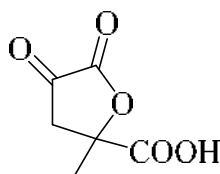


12. Из этилена и любых неорганических реактивов получите N-бромсукцинимид. Приведите примеры его использования в органическом синтезе.

13. 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.

14. Из ацетоуксусного эфира последовательным действием этилата натрия, *n*-пропилбромида, амида натрия, изопропилбромида, гидроксида бария получили вещество состава $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$. Это вещество дает кристаллические осадки с семикарбазидом, анилином и не реагирует с оксидом серебра. Каково его строение?

15. При длительном стоянии пировиноградная кислота превращается в соединение следующего строения:



Приведите механизм его образования.

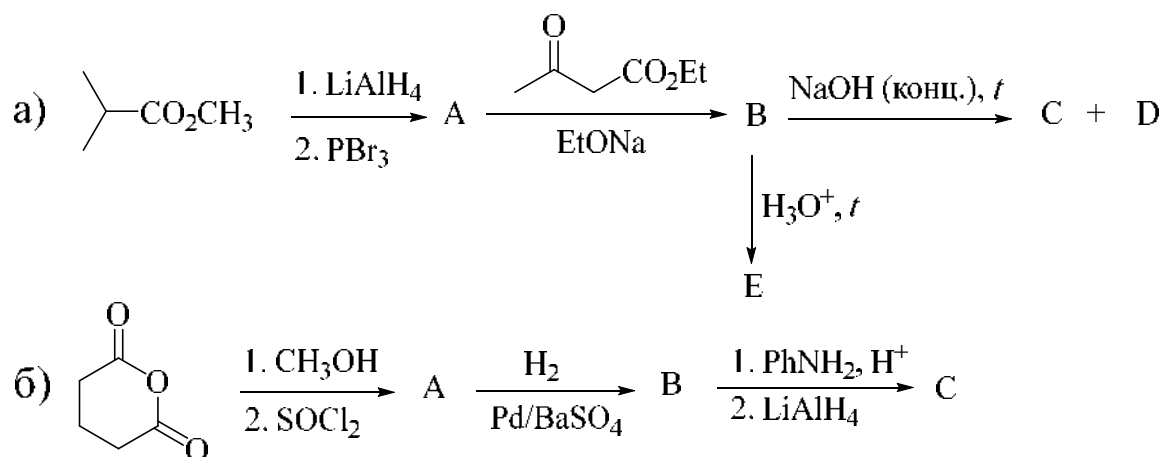
16. Каким образом сказывается добавка краун-эфира (18-краун-6) на соотношение продуктов С- и О-ацилирования калияацетоуксусного эфира?

17. Осуществите превращения:

а) бензальдегида в фенилянтарную кислоту; б) ацетилен в адипиновую кислоту; в) метилацетата в метил-3-гидрокси-3-фенилпропаноат; г) диметиладипината в цикlopентанол; д) дибромэтана в 1,1-циклопропанкарбоновую кислоту.

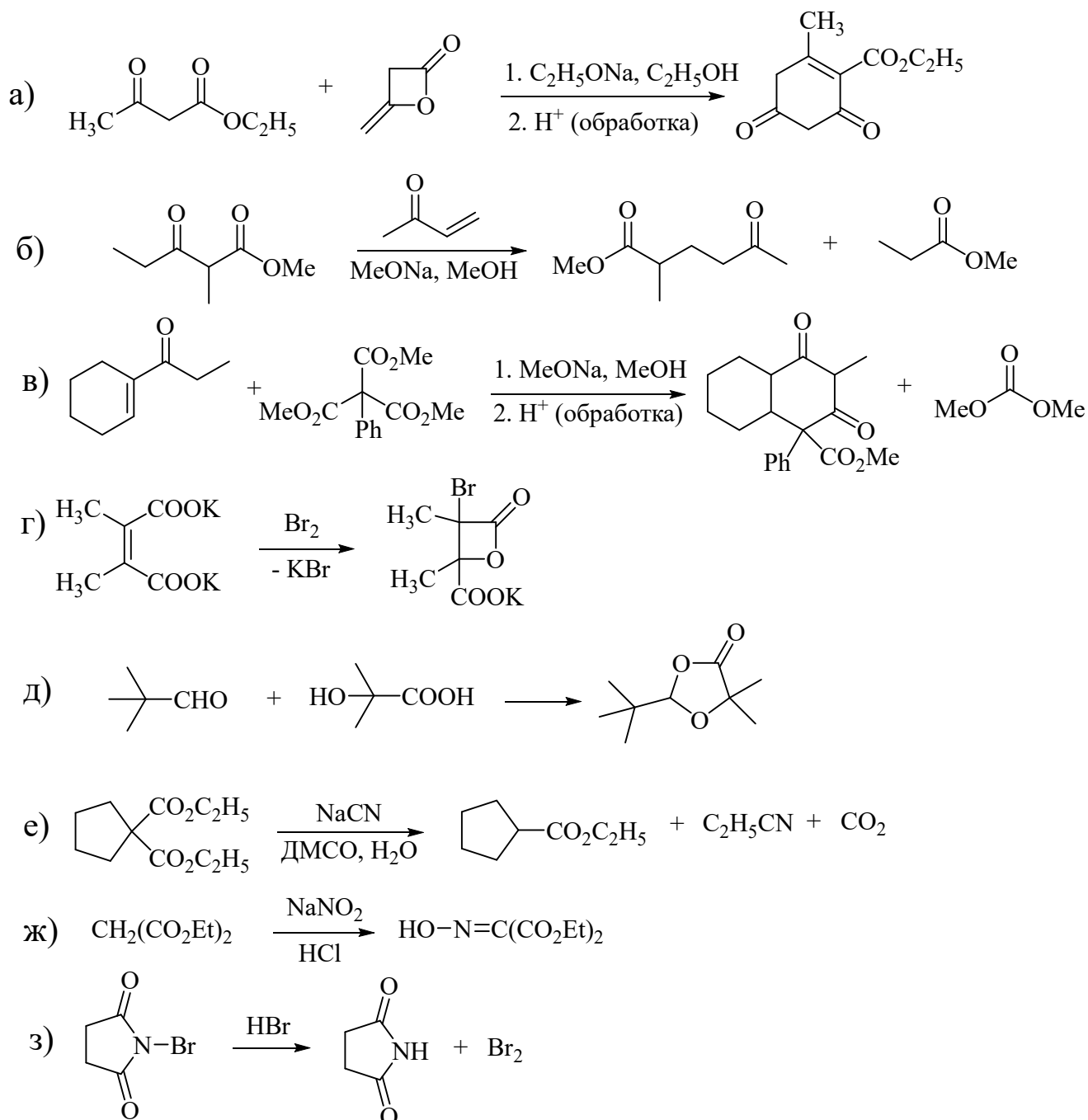
18. Получите метиловый эфир цианоуксусной кислоты из метанола и любых неорганических реагентов.

19. Расшифруйте схемы превращений:



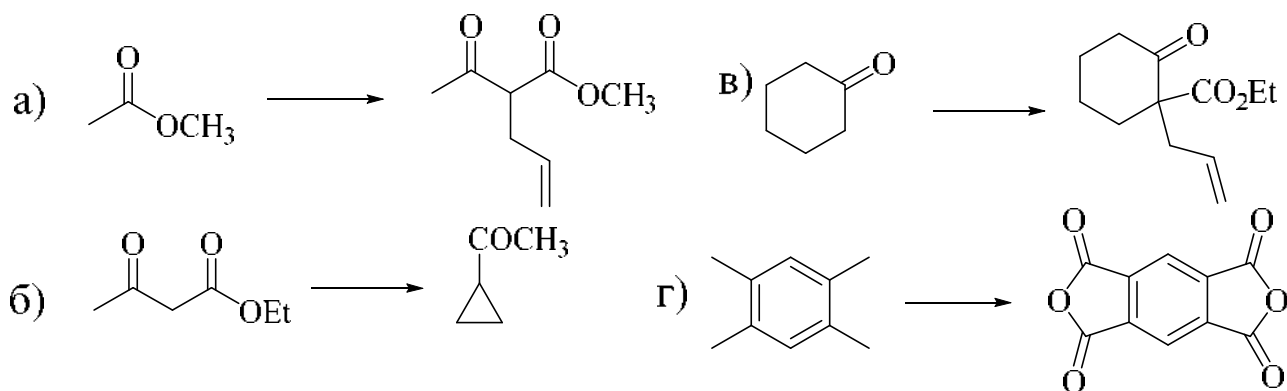
20. В результате окисления кетокислоты **A** состава $C_5H_8O_3$ перманганатом калия в кислой среде при нагревании была получена смесь уксусной, янтарной и малоновой кислот. При восстановлении кетокислоты **A** боргидридом натрия получено соединение, которое при нагревании ($160\text{ }^{\circ}\text{C}$) образует циклический продукт. Установите структуру соединения **A**, приведите уравнения реакций.

21. Приведите механизмы реакции:



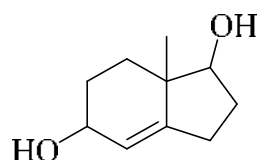
22. При действии на синильную кислоту водного раствора пероксида водорода образуется диамид щавелевой кислоты. Приведите механизм реакции. Каким образом диамид можно превратить в дициан?

23. Каким образом можно осуществить следующие превращения:

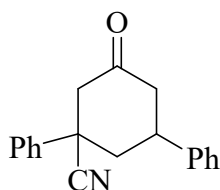


24. Из циклогексанола и любых неорганических реагентов получите *транс*-циклогенсан-1,2-дикарбонитрил.

25. Из любых ациклических соединений получите диол следующего строения:



26. Из ацетоуксусного эфира и любых органических соединений, содержащих не более 8 атомов углерода, получите

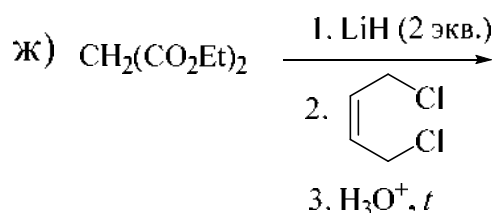
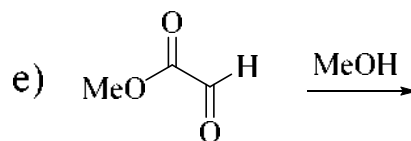
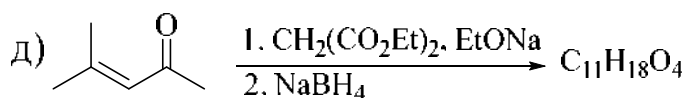
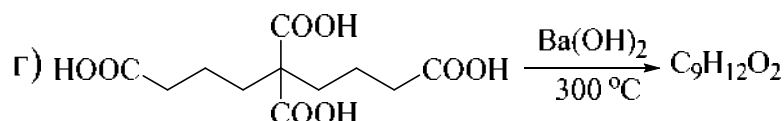
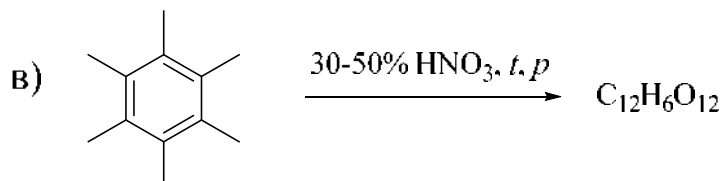
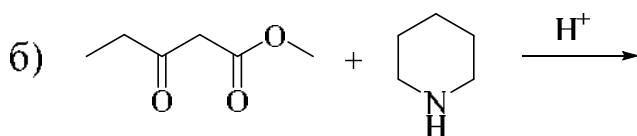
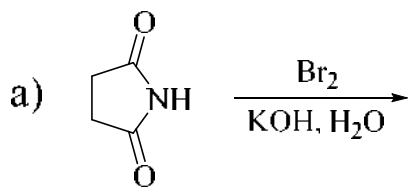


27. Предложите способ получения фенилмалонового эфира.

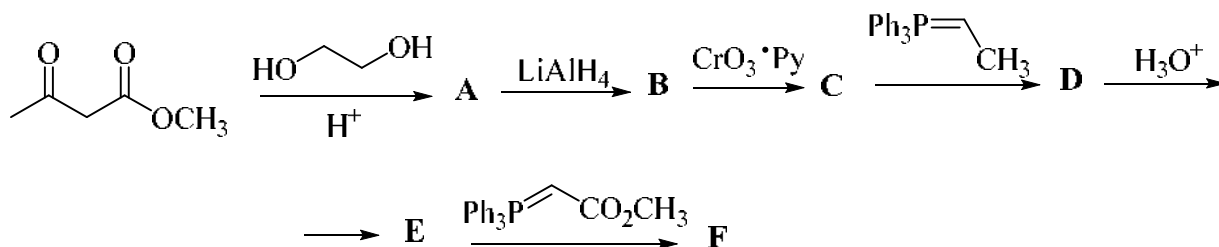
28. Используя в качестве исходного соединения диэтилмалонат и любые неорганические соединения, получите циклобутан.

29. Каким образом с использованием малонового эфира можно превратить *n*-бромбензойную кислоту в *n*-бромацетофенон?

30. Напишите уравнения реакций:



31. Расшифруйте схему превращений:



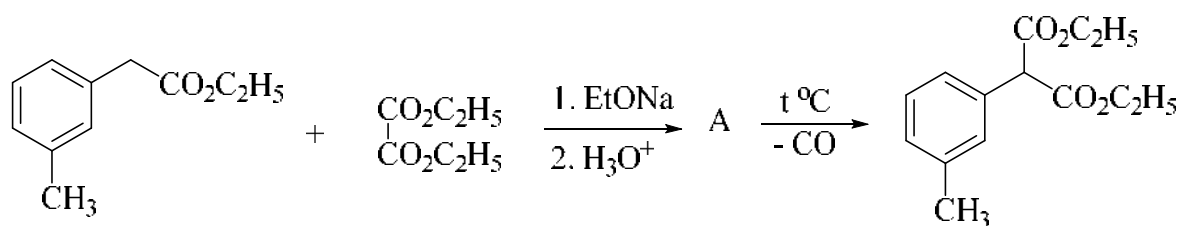
32. Получите 3-фенилбутановую кислоту из бензальдегида, малонового эфира и иодметана.

33. Получите лимонную кислоту из неорганических веществ.

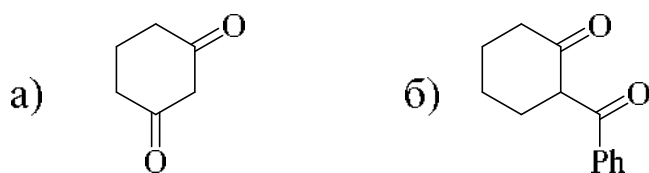
34. Предложите метод синтеза из малонового эфира цикlopentan-1,1-дикарбоновой кислоты и на ее основе получите:

а) 1,1-диметилциклопентан; б) метилциклопентан; в) цикlopentan.

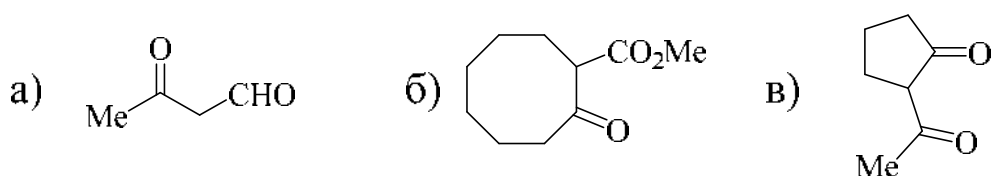
35. Предложите механизмы обеих стадий образования *m*-толилмалонового эфира.



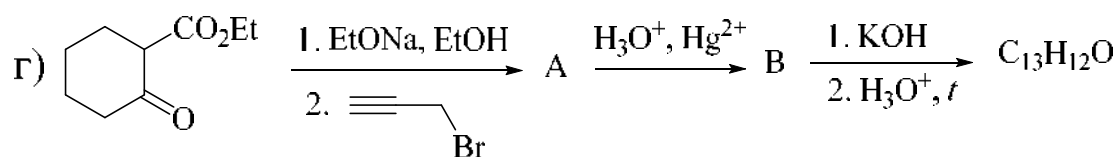
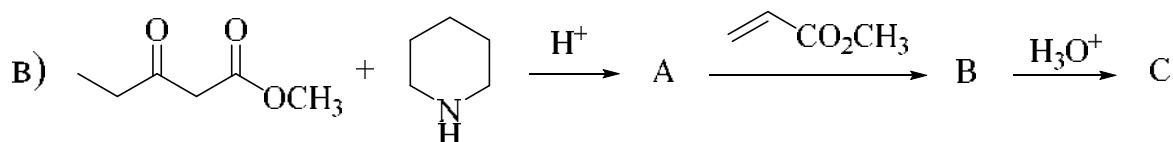
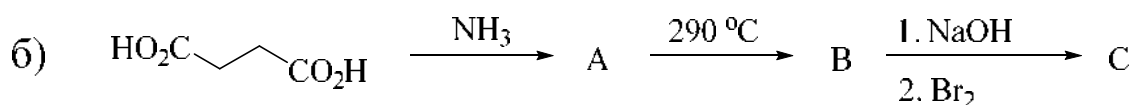
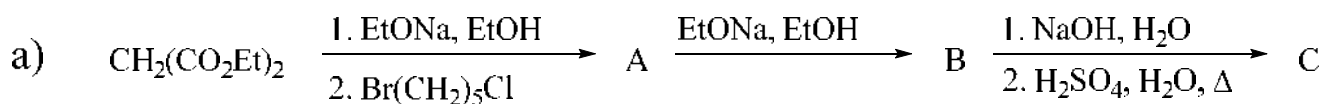
36. Какие исходные вещества необходимо взять, чтобы получить в результате конденсации Кляйзена следующие соединения:



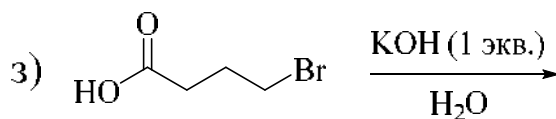
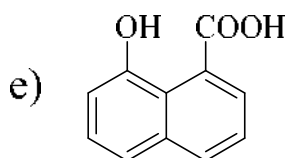
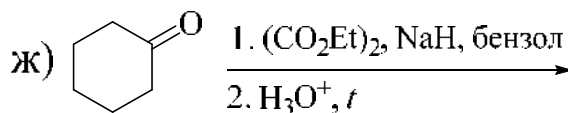
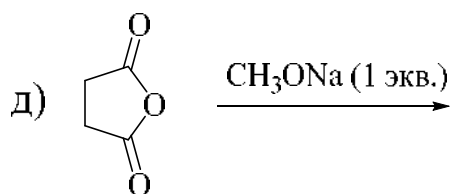
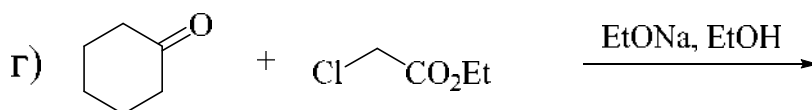
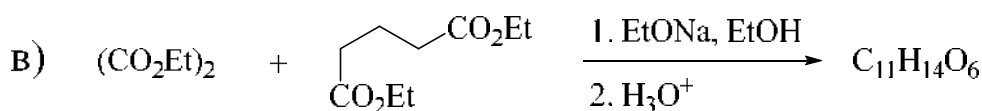
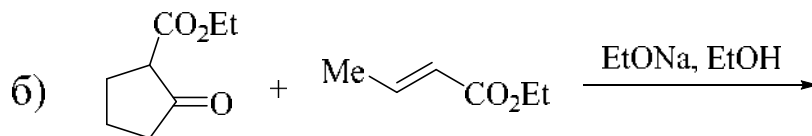
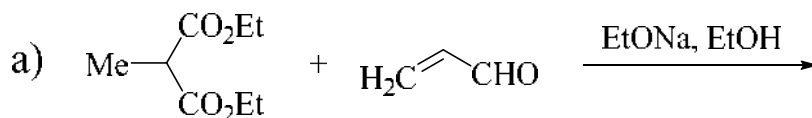
37. С помощью конденсаций Кляйзена или Дикмана получите:



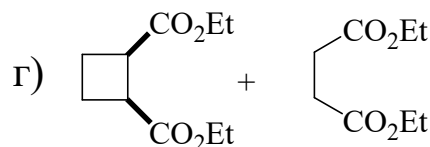
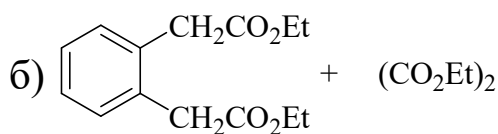
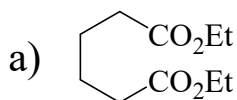
38. Расшифруйте схемы превращений:



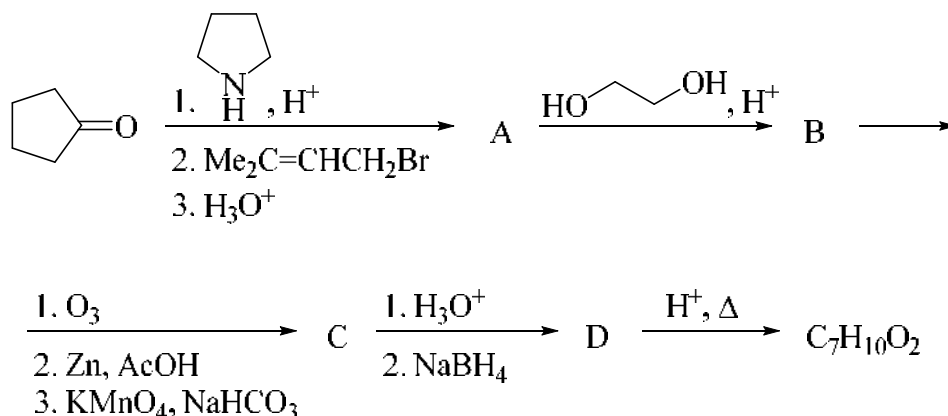
39. Напишите продукты реакций:



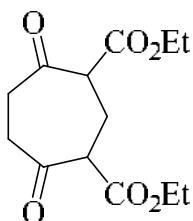
40. Какие продукты следует ожидать при обработке приведенных ниже соединений этилатом натрия в этаноле с последующим подкислением:



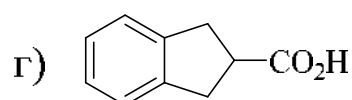
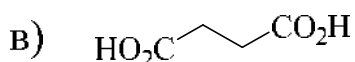
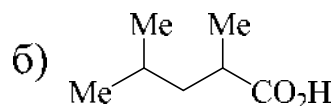
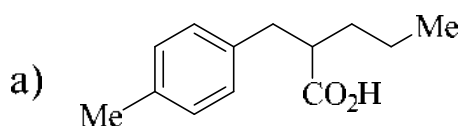
41. Расшифруйте схему превращений:



42. Предложите способ синтеза следующего соединения:



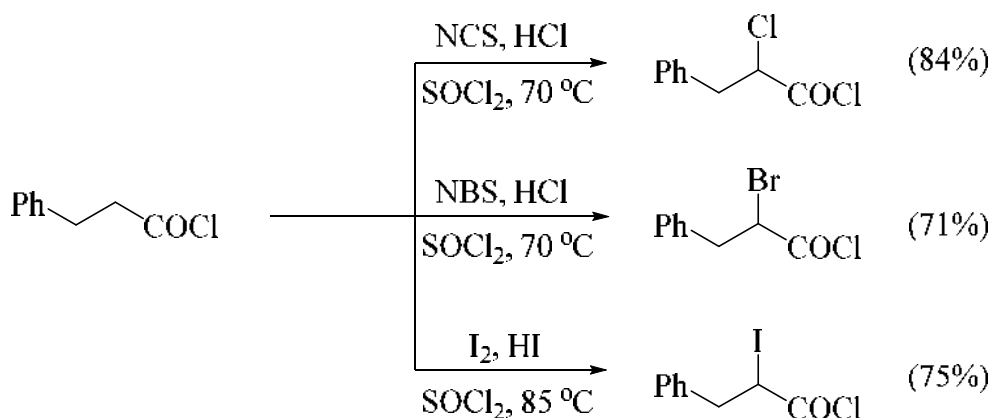
43. С использованием малонового эфира и любых необходимых реагентов получите:



44. При попытке получения галогенангидридов из 1,4- и 1,5-дикарбоновых кислот под действием SOCl_2 или PBr_3 образуются соответствующие циклические ангидриды. Приведите механизм их образования.

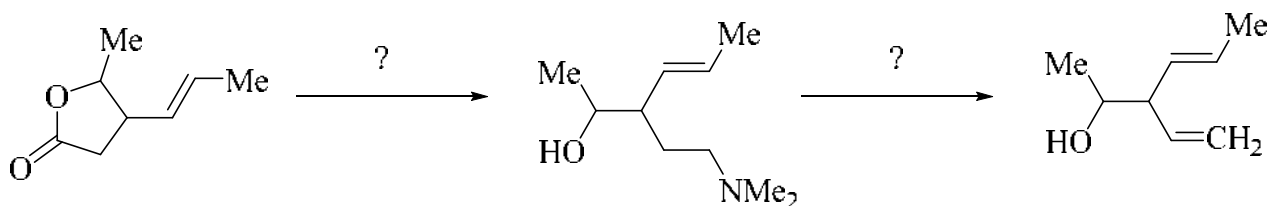
45. В реакции Гелля – Фольгарда – Зелинского образуются α -бромкарбоновые кислоты. Однако в модифицированном методе ацилхлориды могут быть также превращены в α -хлор- и α -бромацилхлориды под действием NCS или NBS соответственно. Реакция с иодом приводит к 2-иодацилхлоридам (SOCl_2 используется как растворитель для

сохранения функциональной группы хлорангидрида). Предложите механизмы этих процессов.

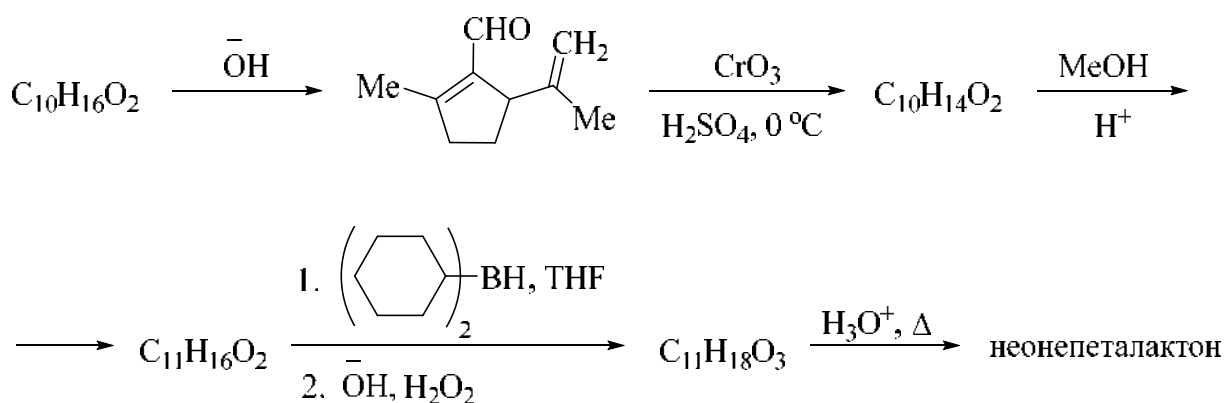


46. При попытке окисления 1,4-бутандиола до бутандиовой кислоты под действием CrO_3 в значительном количестве получается γ -бутиролактон. Приведите механизм его образования.

47. Предложите реагенты для осуществления следующих превращений:

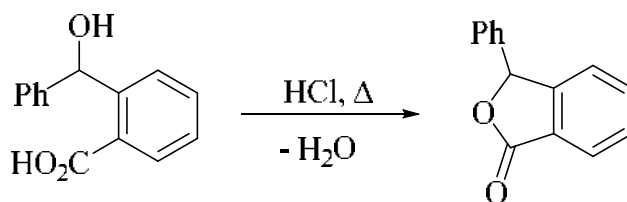


48. Неонепеталактон может быть получен по схеме:

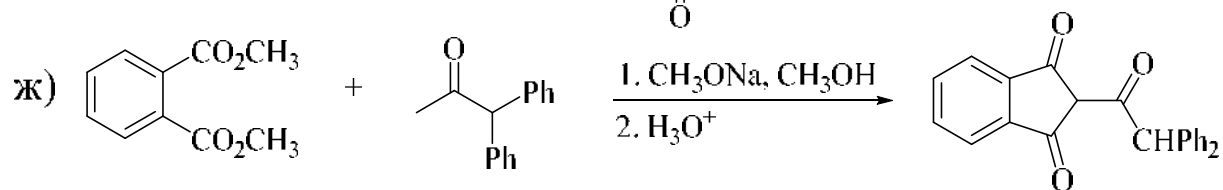
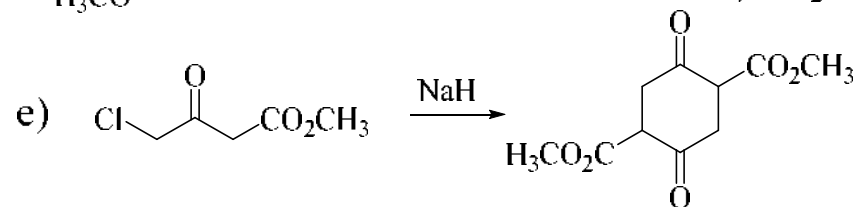
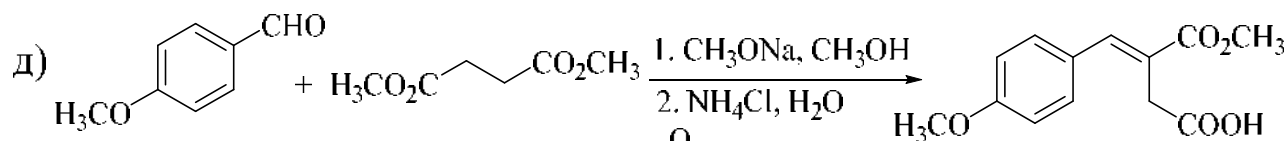
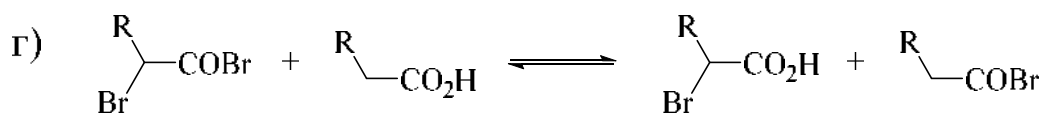
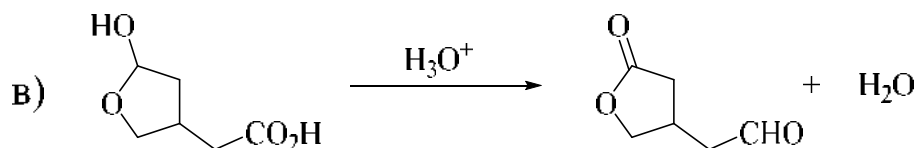
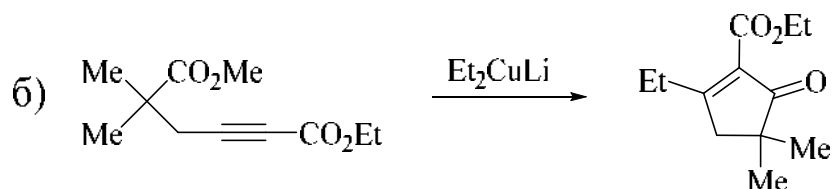
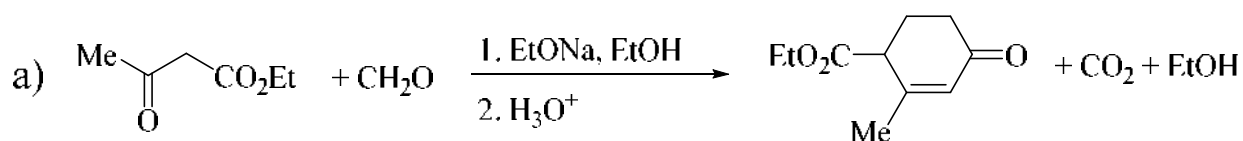


Расшифруйте структуры промежуточных, исходного и конечного соединений.

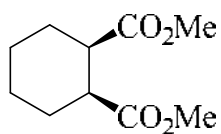
49. Для приведенной реакции можно предложить два возможных механизма. Предложите эксперимент с использованием изотопных меток, позволяющий различить эти два механизма.



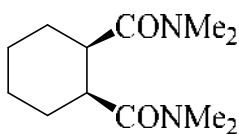
50. Напишите механизмы превращений:



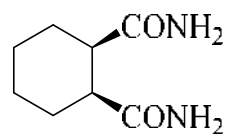
51. Соединения А и В под действием сильных оснований подвергаются *цис-транс*-изомеризации, а соединение С – нет. Объясните подобное различие в реакционной способности.



А

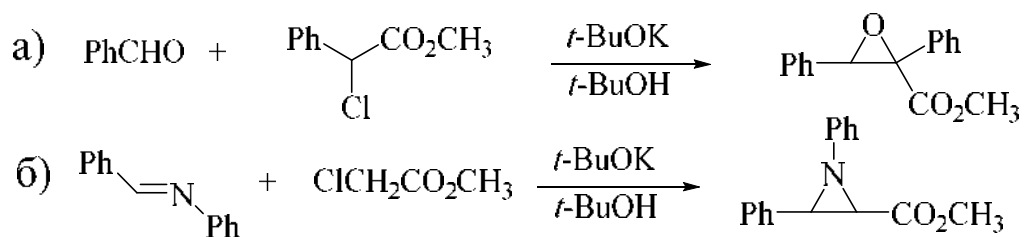


В

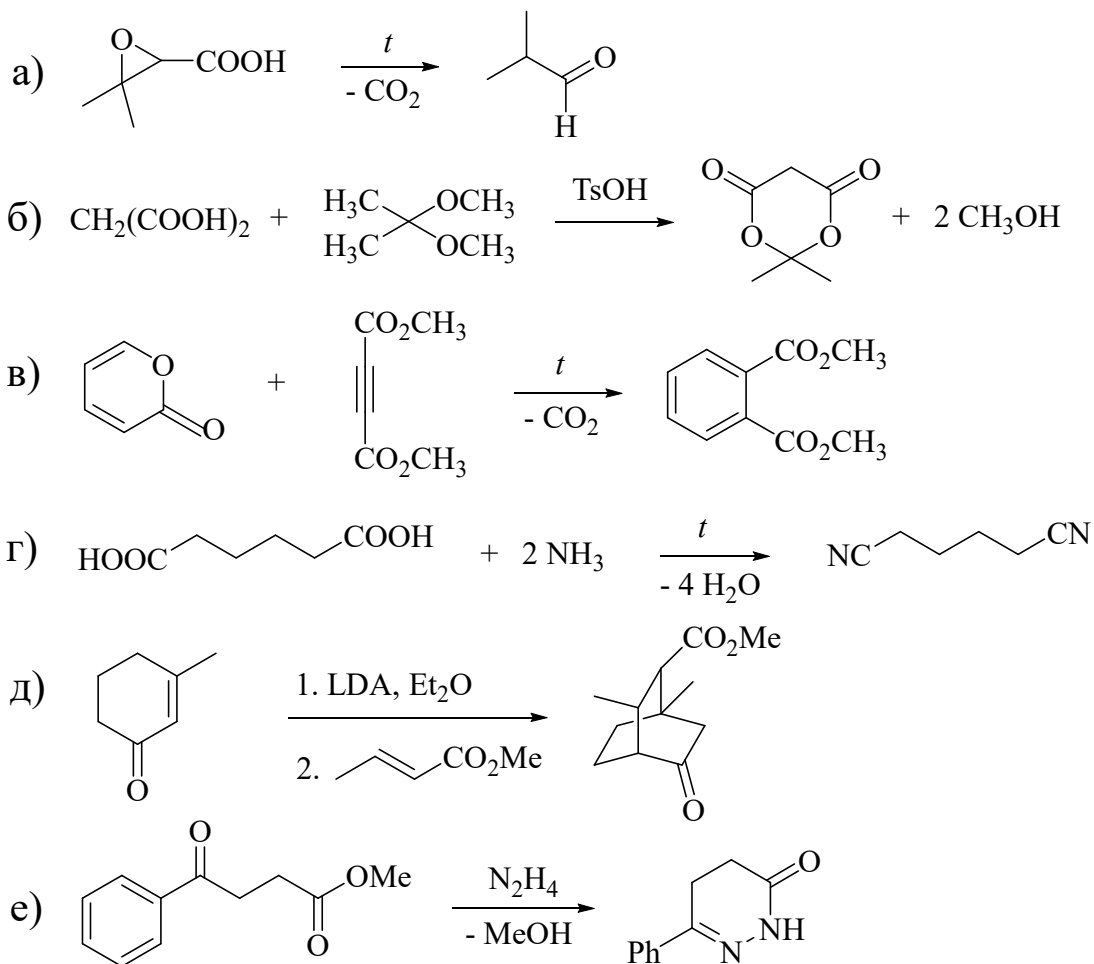


С

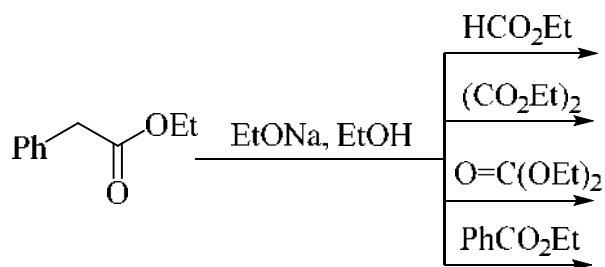
52. Представленные ниже реакции являются примерами конденсации Дарзана. Приведите их механизм.



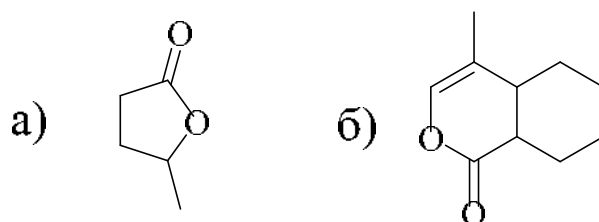
53. Предложите механизмы реакций:



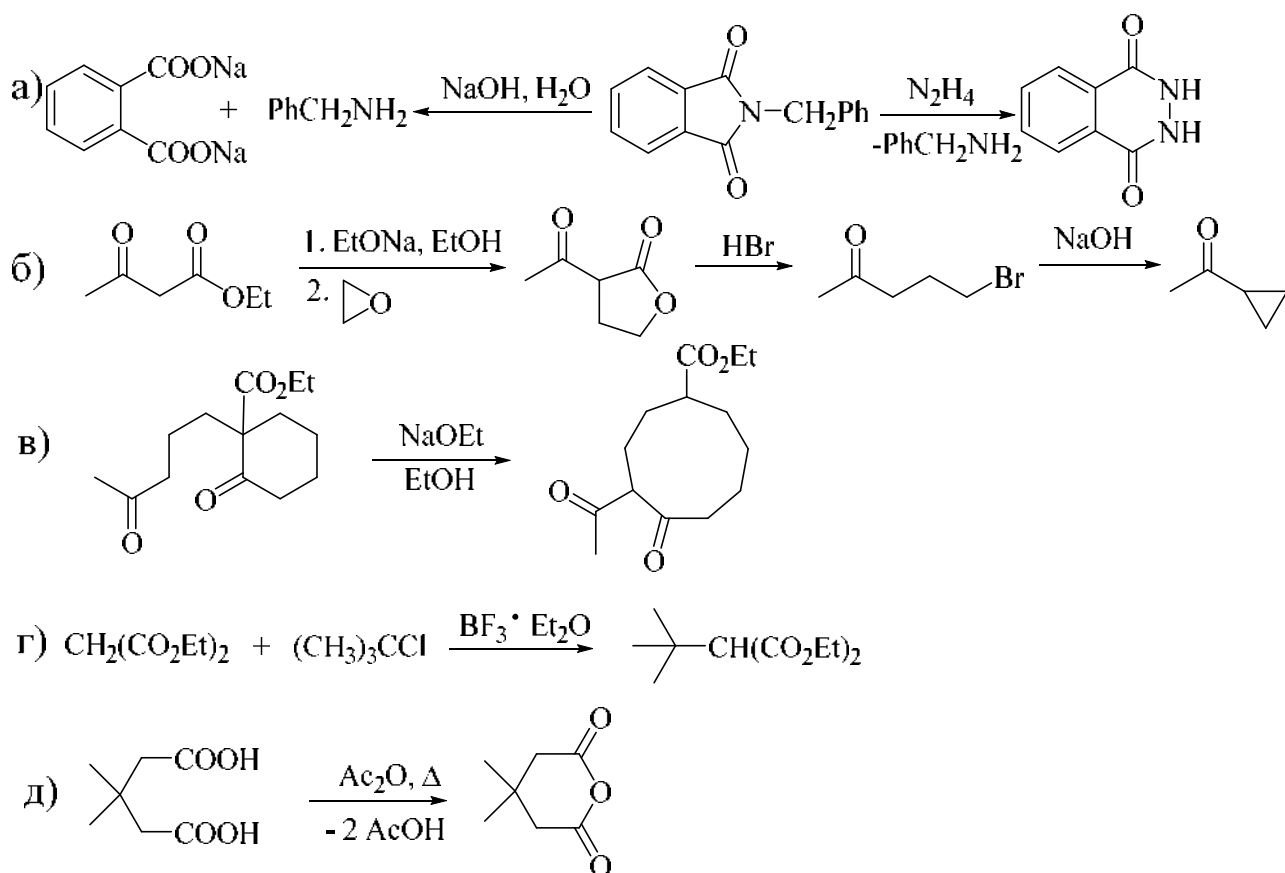
54. Напишите сложноэфирные конденсации Кляйзена с участием этилового эфира фенилуксусной кислоты.



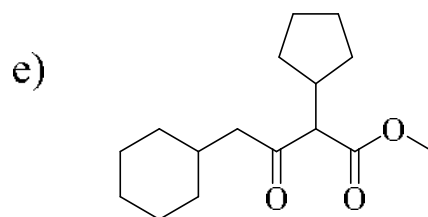
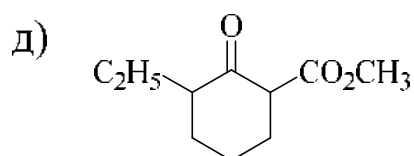
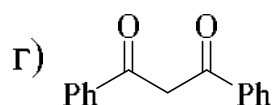
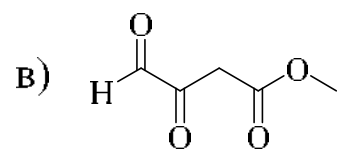
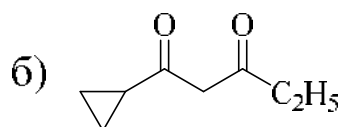
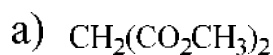
55. Какие продукты образуются при щелочном гидролизе следующих лактонов:



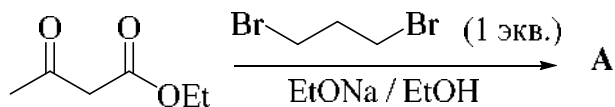
56. Приведите механизмы реакций:



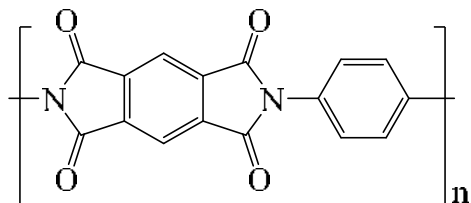
57. С помощью конденсации Кляйзена или Дикмана получите следующие β -дикарбонильные соединения:



58. Соединение А содержит в своей структуре шестичленный цикл. Приведите механизм его образования.

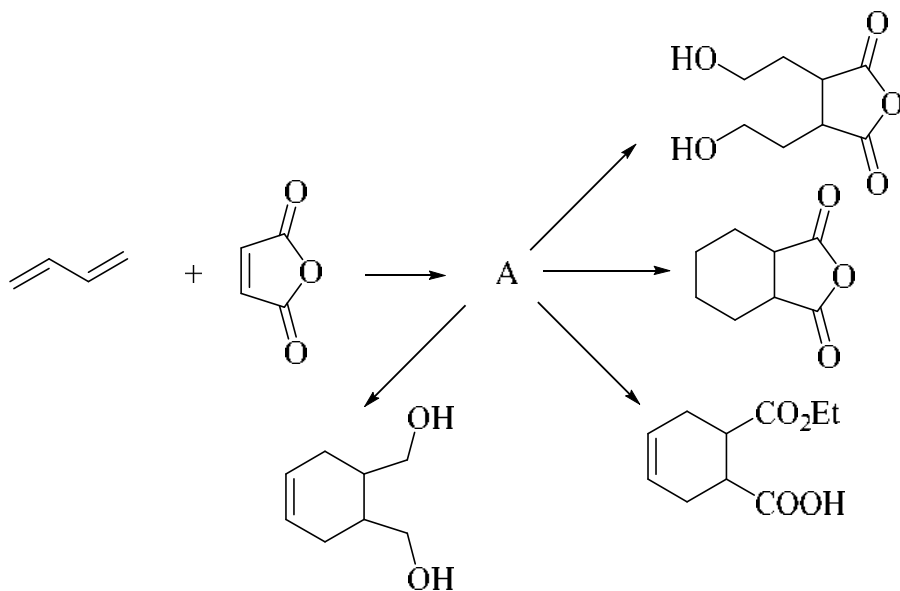


59. Предложите способ получения полиимида следующего строения:



60. При нагревании в определенных условиях гликолевой, молочной и 3-гидроксипропановой кислот могут быть получены соответствующие биоразлагаемые полиэфиры, которые разрушаются почвенными микроорганизмами. Сополимер полигликолевой и полимолочной кислот (90/10) используется в хирургии для изготовления рассасывающихся за 90 дней нитей. Приведите формулы указанных полимеров.

61. Расшифруйте схему превращений:



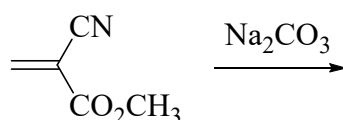
62. Гидроксикислоты в кислой среде могут циклизоваться с образованием лактонов. Положение равновесия зависит от размера цикла (см. таблицу).

Зависимость равновесия кислота/лактон от размера цикла

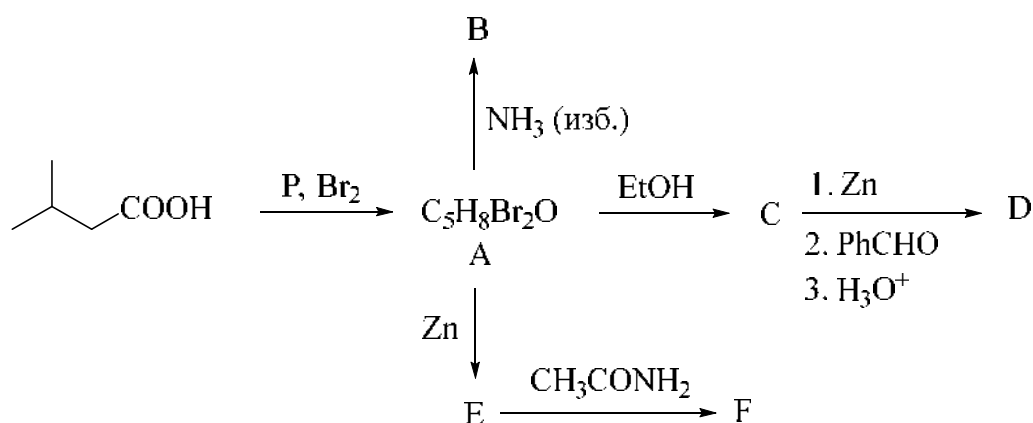
Размер цикла	% кислоты	% лактона
4	100	0
5	27	73
6	91	9
7	100	0

Приведите механизм циклизации на примере образования бутиролактона. Обсудите влияние размера цикла на положение равновесия.

63. Полиметилцианоакрилат («суперклей») легко образуется при действии на метилцианоакрилат даже слабых оснований. Объясните данный факт, приведите механизм полимеризации.

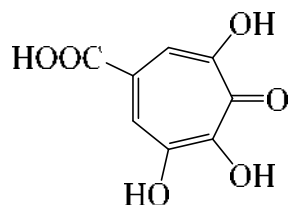


64. Расшифруйте схему превращений:

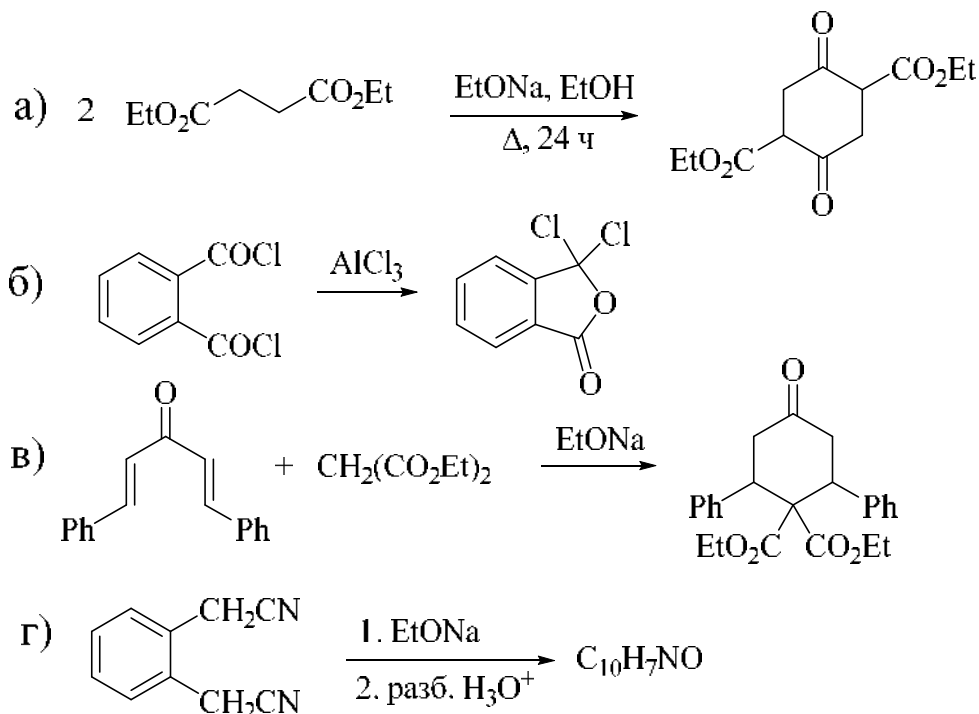


65. Почему при нагревании циклических ангидридов карбоновых кислот с аммиаком основными продуктами оказываются циклические имиды, а в случае ангидридов монокарбоновых кислот – амиды?

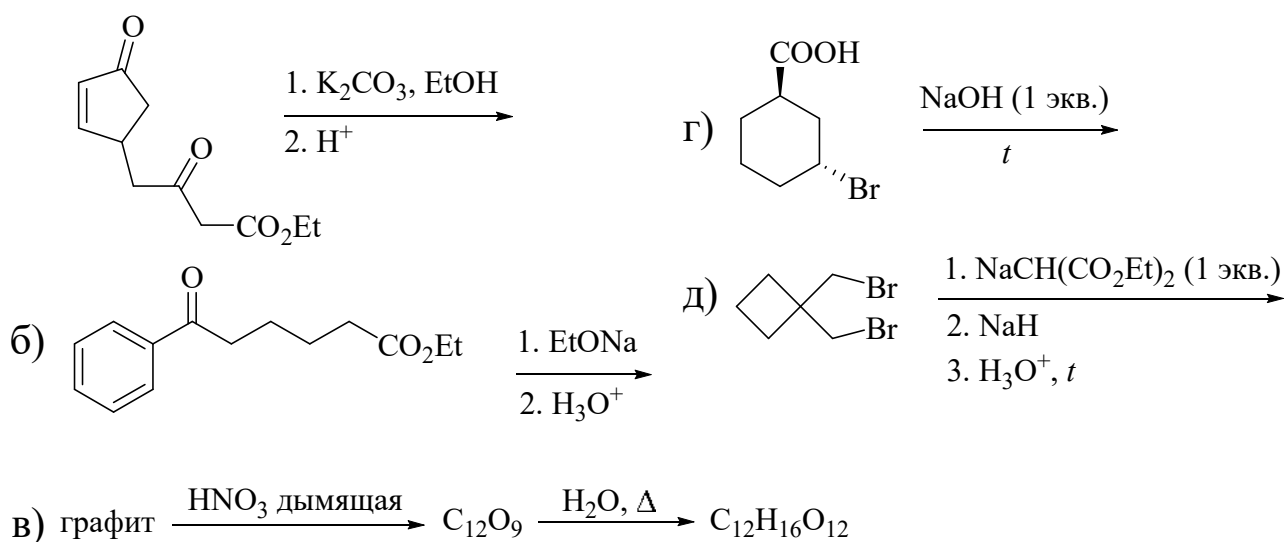
66. Как можно объяснить растворимость пуберуловой кислоты в водных кислотах?



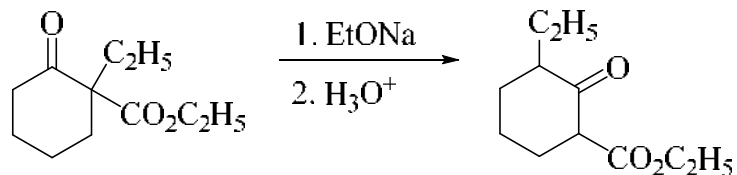
67. Предложите механизмы реакций:



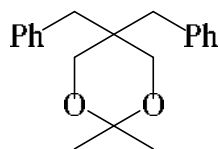
68. Напишите продукты реакций:



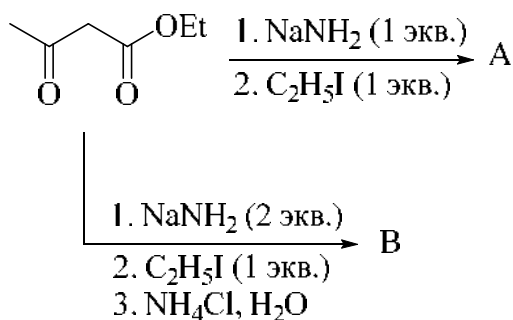
69. Учитывая, что конденсация Дикмана является обратимой, предложите механизм изомеризации:



70. Из толуола, малонового эфира, ацетона и любых неорганических реагентов получите:

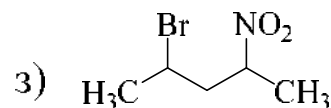
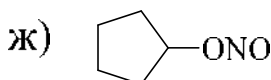
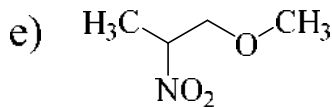
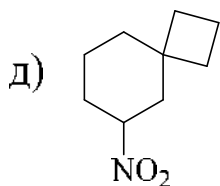
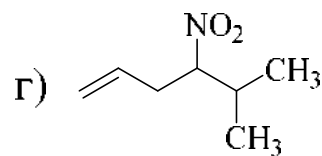
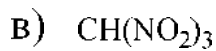
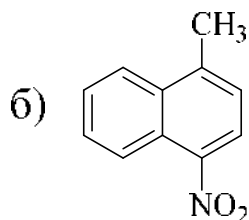
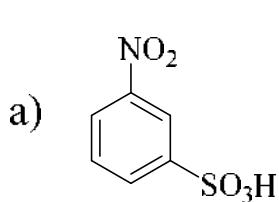


71. Расшифруйте схемы превращений, учитывая, что соединения А и В являются изомерами:

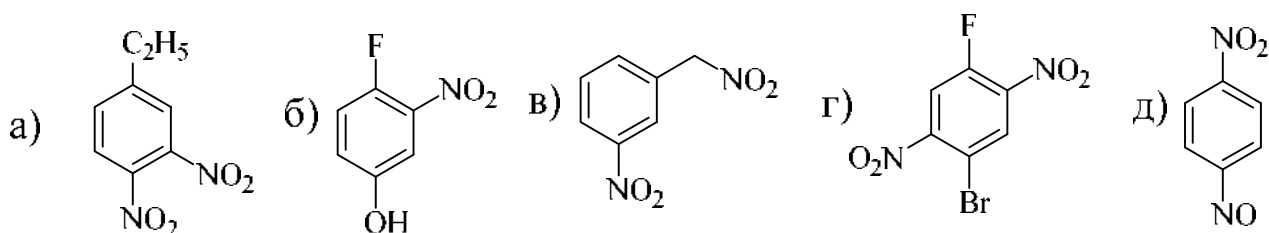


21. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ И ПРОДУКТЫ ИХ НЕПОЛНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

1. Назовите по номенклатуре ИУРАС следующие соединения:



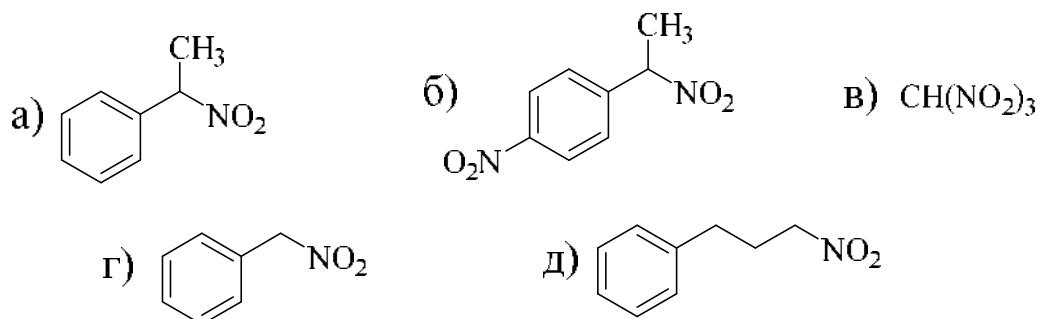
2. Назовите соединения:



3. Напишите структурные формулы следующих соединений:

а) 2,4'-диэтилгидразобензол; б) *m*-толилгидроксиламин; в) тетрафенилгидразин; г) тетрил; д) 2-нитрозофталин.

4. Расположите СН-кислоты в порядке уменьшения pK_a :



Назовите нитросоединения по номенклатуре IUPAC.

5. Приведите структурные формулы нитросоединений, изомерных изобутилнитриту. Укажите первичные, вторичные и третичные нитросоединения. Для каких из них возможно существование *аци*-формы?

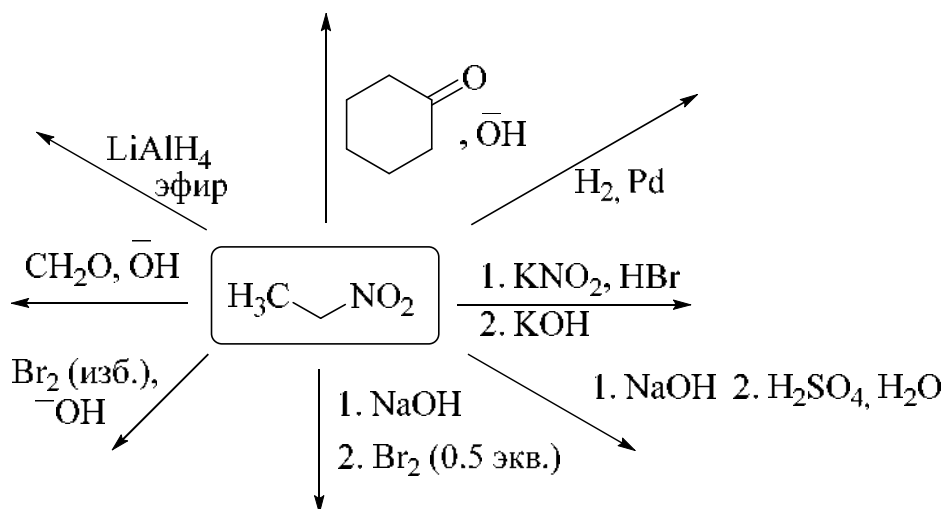
6. Приведите таутомерные формы для нитроциклогексана и 1-нитрозо-1-нитропентана. Сравните их устойчивость.

7. Объясните следующие факты:

а) дипольный момент нитрометана (3.5 D) больше, чем хлорметана (1.8 D); б) температура кипения нитрометана (101 °C) значительно выше, чем хлорметана (−23.7 °C); в) нитрометан хорошо растворим в водном растворе KOH, но плохо растворим в чистой воде; д) (*S*)-2-нитропентан в водном растворе щелочи теряет оптическую активность.

8. С какими из соединений нитроэтан будет реагировать как кислота:
 а) KHCO_3 , H_2O ; б) KNH_2 , NH_3 (ж); в) CH_3ONa , CH_3OH ; г) $\text{HC}\equiv\text{CLi}$;
 д) PhNH_2 ? Приведите уравнения реакций.

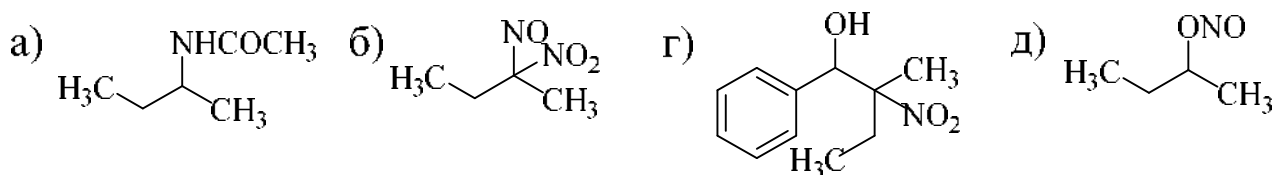
9. Завершите уравнения реакций:



10. Из ацетилена и любых других реагентов получите:

а) 1-нитробутан; б) 2-нитробутан; в) 2-нитропропан; г) изопропилнитрит; д) нитроэтилен.

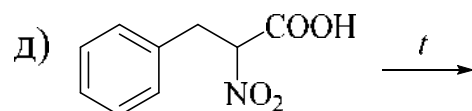
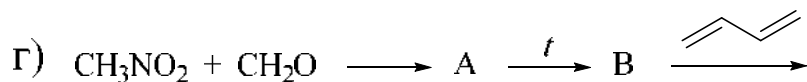
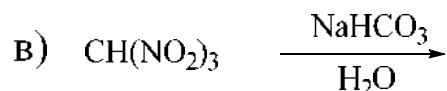
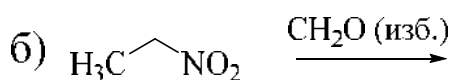
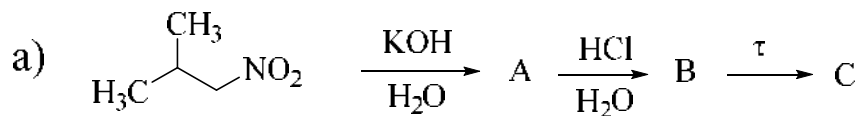
11. Из 2-нитробутана получите:



12. Предложите способ получения 3-нитро-3-гексена из соединений, содержащих не более трех атомов углерода.

13. Из неорганических реагентов получите 1,3-динитропропан.

14. Напишите уравнения реакций:



15. Объясните образование 3,5-динитрогептана из 1-нитропропана и 2-нитро-1-бутена в сильнощелочной среде.

16. Какое мононитропроизводное толуола реагирует со щелочью? Приведите уравнение реакции.

17. Приведите механизмы нитрования изопропилбензола:

а) разбавленным раствором азотной кислоты при нагревании под давлением (по Коновалову); б) нитрующей смесью.

18. При нитровании нитробензола, фенилнитрометана и 2-фенилнитроэтана *мета*-нитропроизводные образуются соответственно с выходами 93, 48 и 13 %. Каким образом можно объяснить уменьшение выхода *мета*-изомера?

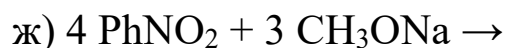
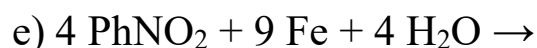
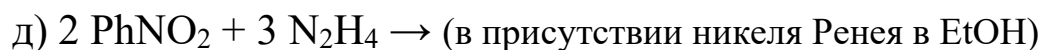
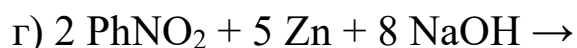
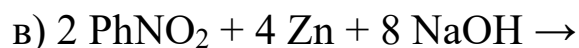
19. При нитровании бензойной кислоты, метилбензоата и этилбензоата *мета*-нитропроизводные образуются с выходами 82, 73 и 68 %. Объясните данный факт.

20. Каким образом можно объяснить тот факт, что при нитровании конц. азотной кислотой скорость реакции падает при добавлении нитрата натрия и увеличивается в присутствии серной кислоты?

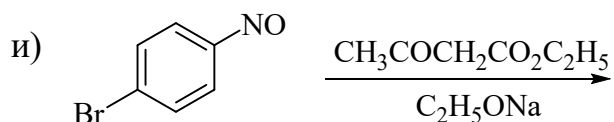
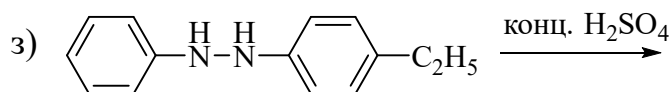
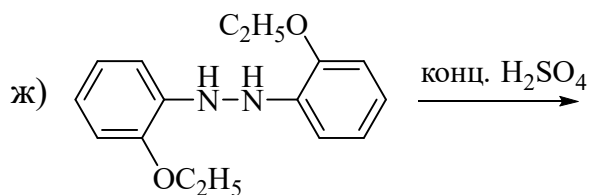
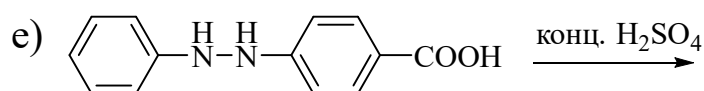
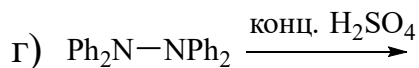
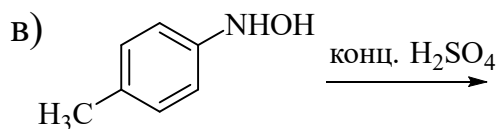
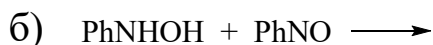
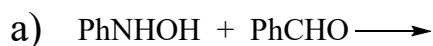
21. Относительная скорость нитрования толуола в 24.5 раза, а *трет*-бутилбензола в 15.7 раза выше, чем бензола. Чем обусловлена более высокая скорость нитрования толуола?

22. Почему 2,6-диметилацетанилид в основном нитруется в положение С-3?

23. Завершите уравнения реакций, учитывая молярные соотношения реагентов:



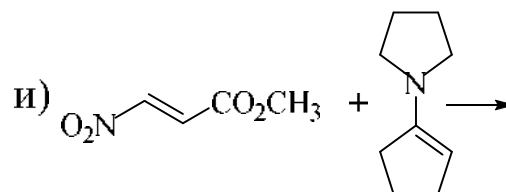
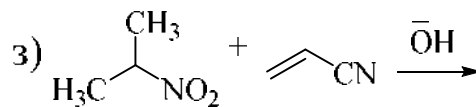
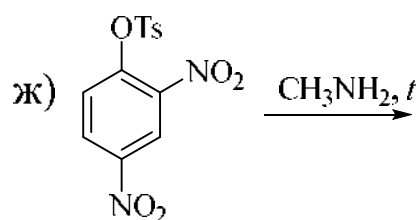
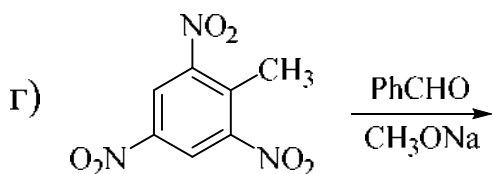
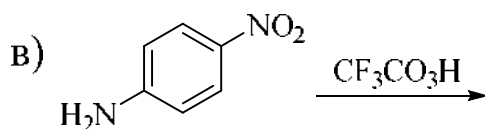
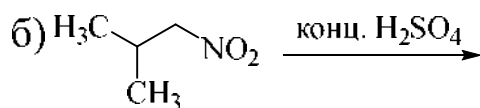
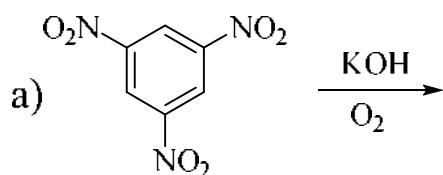
24. Завершите уравнения реакций:

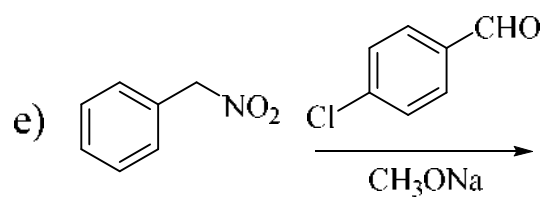
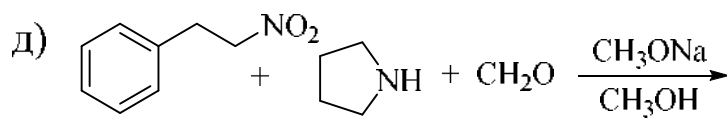


25. Почему в *транс*-азобензоле длина одинарной связи C–N меньше (1.41 Å), чем в *цис*-изомере (1.47 Å)?

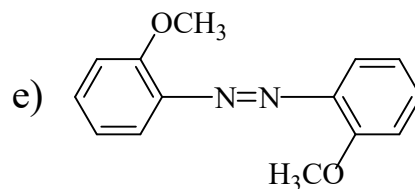
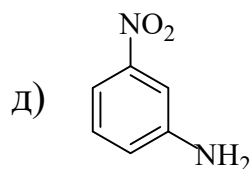
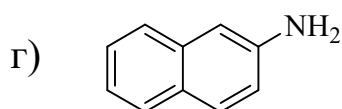
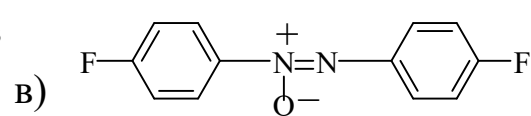
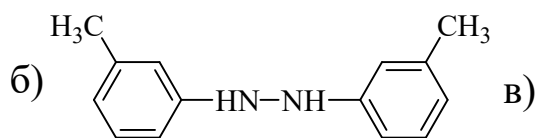
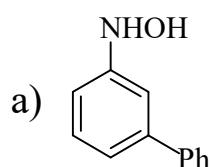
26. Какое образуется соединение, если смесь бутанала и нитробензола гидрировать под давлением над никелем Ренея?

27. Напишите уравнения реакций:

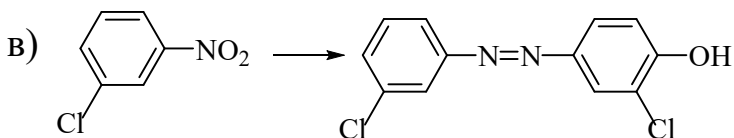
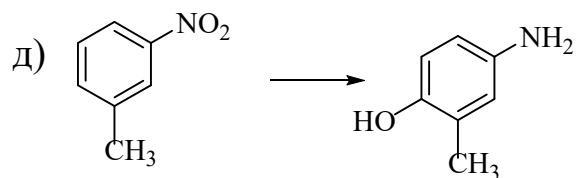
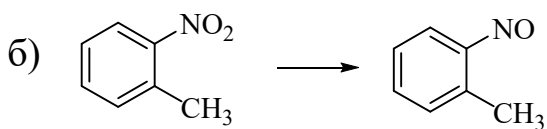
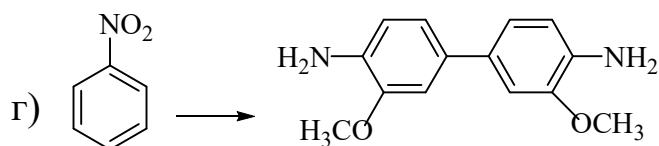
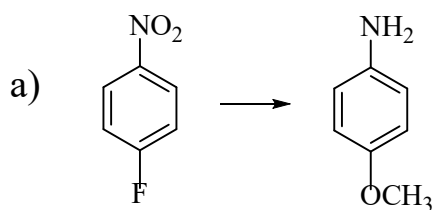




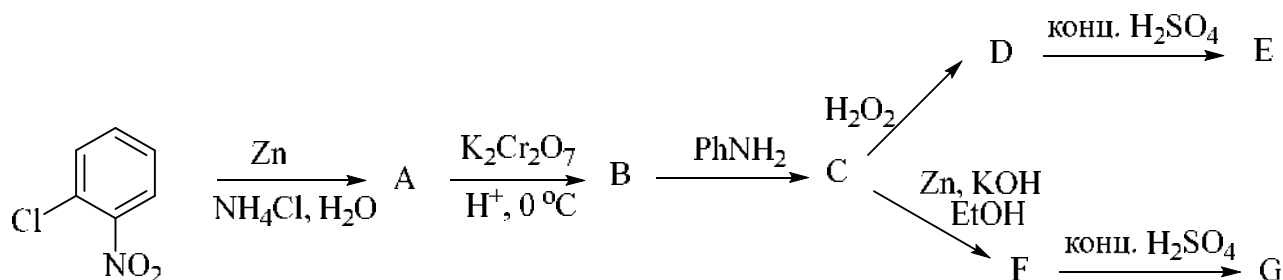
28. Из каких нитросоединений и в каких условиях могут быть получены следующие продукты (назовите их):



29. Из соответствующих нитроаренов предложите способы получения следующих соединений:



30. Расшифруйте схему превращений:



31. Как химическим путем различить следующие пары соединений:

а) 2-метил-2-нитробутан и 2-нитропентан; б) 4-нитротолуол и нитроциклогептан; в) *m*-нитрохлорбензол и *n*-нитрохлорбензол; г) 1-нитробутан и 2-нитробутан?

32. Предложите три способа получения азоксибензола.

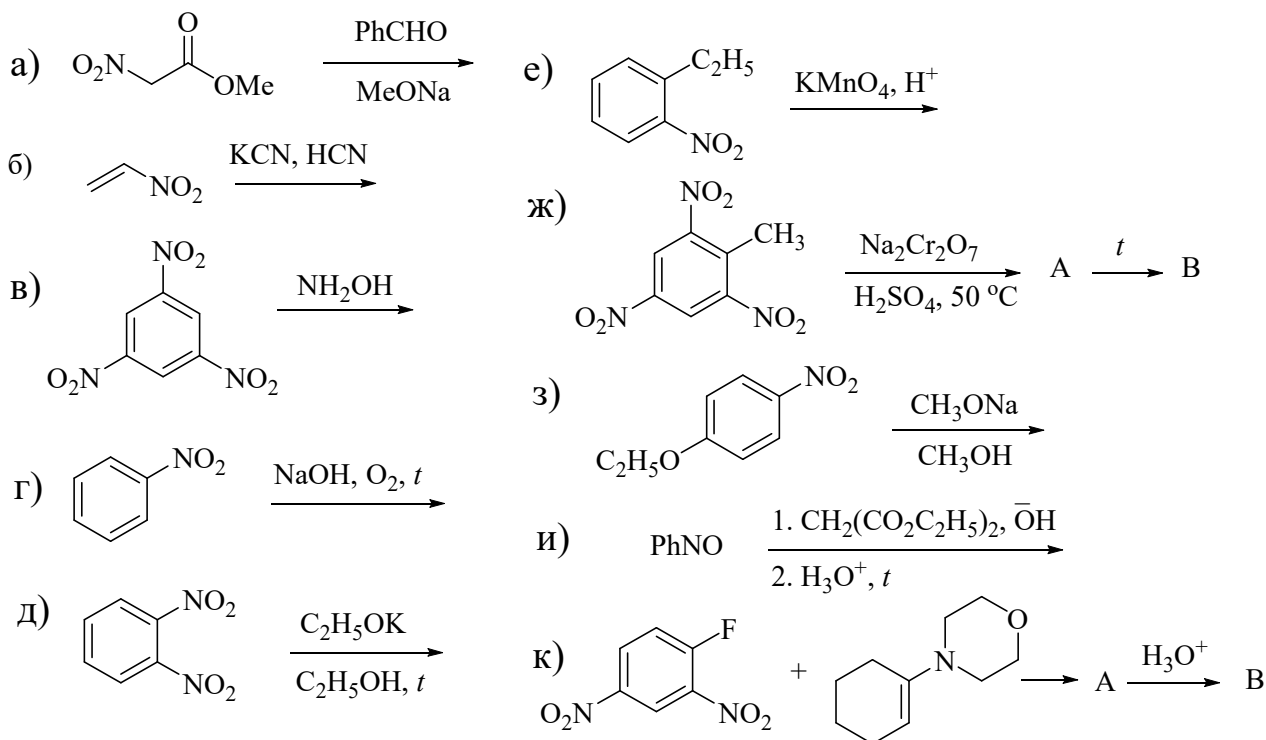
33. Какое образуется вещество, если нитробензол вначале обработать при 50–55 °С цинковой пылью в присутствии NH_4Cl , затем выделенный продукт растворить в серной кислоте и к раствору при 0 °С добавить дихромат натрия?

34. В каких условиях следует проводить восстановление *o*-нитроанизола, чтобы получить из него:

а) *o*-анизидин; б) 2-амино-5-гидроксианизол; в) 2-метоксифенилгидроксиламин; г) 1,2-бис(2-метоксифенил)гидразин?

35. Под действием серной кислоты фенилгидроксиламин превращается в *n*-аминофенол (в виде соли), в соляной кислоте фенилгидроксиламин превращается в смесь *n*-аминофенола и *n*-хлоранилина (в виде хлоргидратов), а в бромистоводородной кислоте образуются *n*-аминофенол и *n*-броманилин (в виде бромгидратов). Какие соединения образуются, если реакцию проводить в метаноле в присутствии серной кислоты?

36. Приведите продукты реакций:

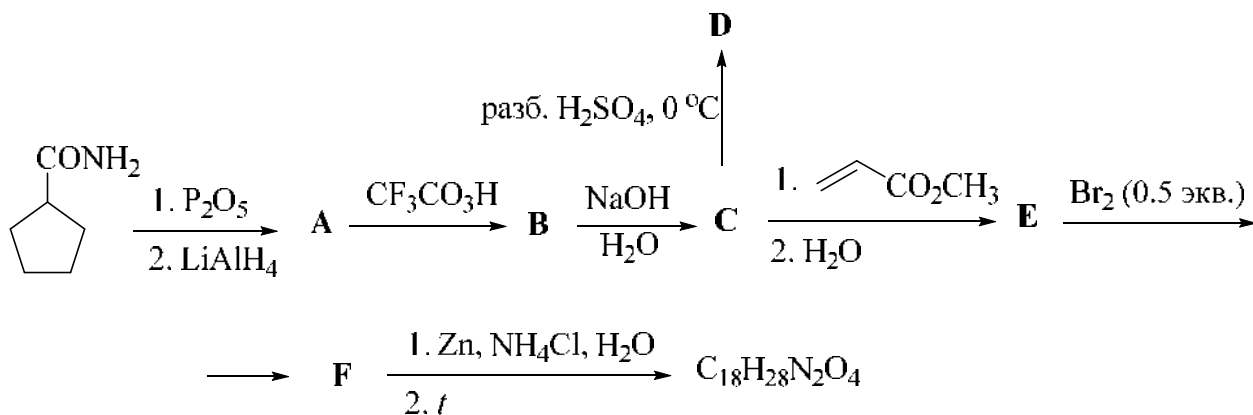


37. Какой основной продукт образуется при воздействии на нитробензол перекисью водорода в присутствии Fe^{2+} ? Приведите механизм реакции.

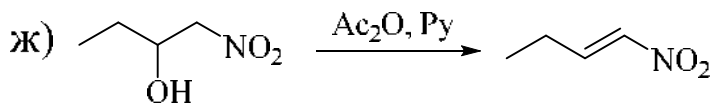
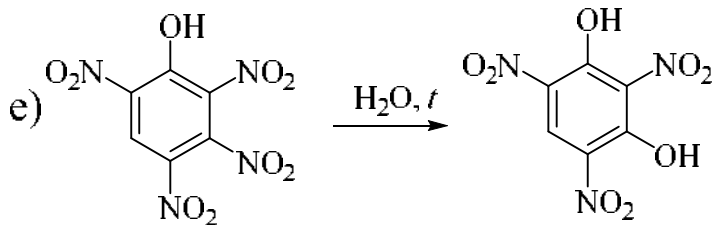
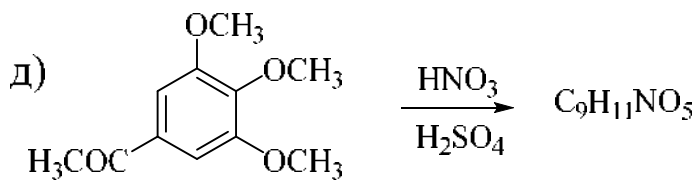
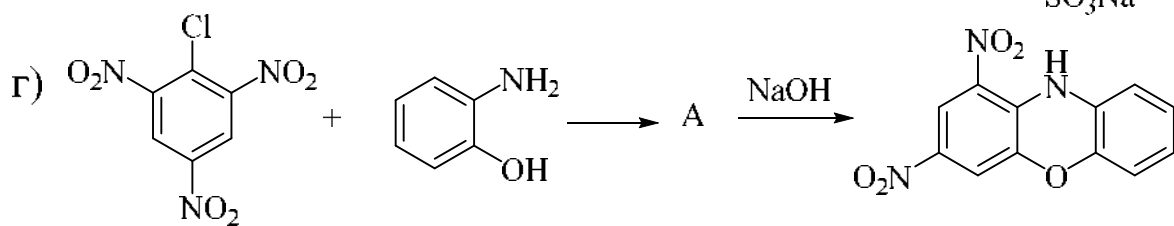
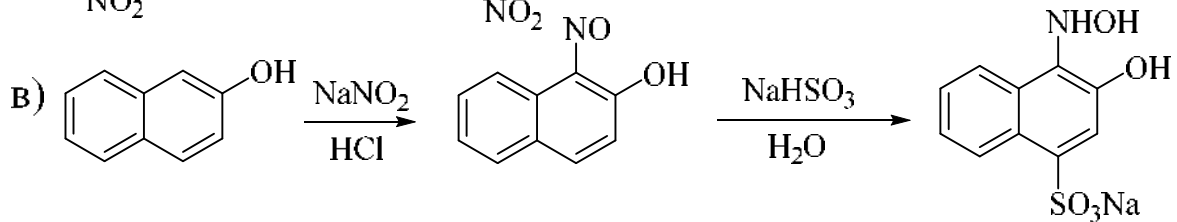
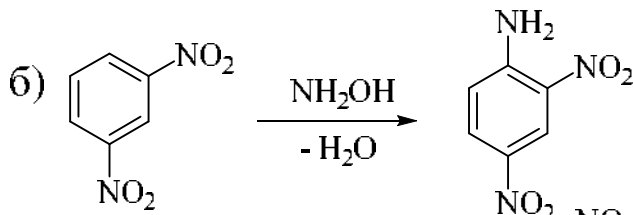
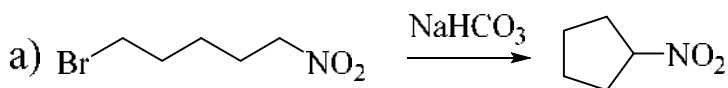
38. Из любых неорганических реагентов и бензола получите изомерные динитробензолы.

39. Как в две стадии нитробензол превратить в *n*-аминофенол?

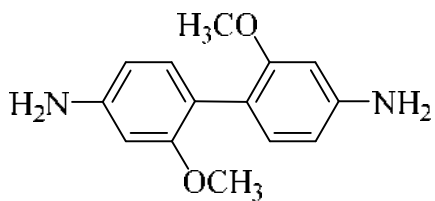
40. Расшифруйте схему превращений:



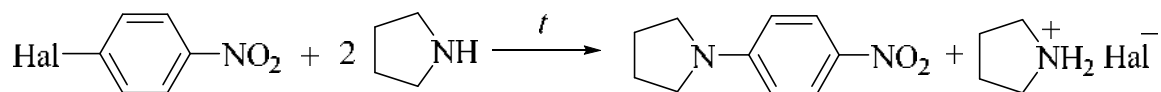
41. Приведите механизмы следующих реакций:



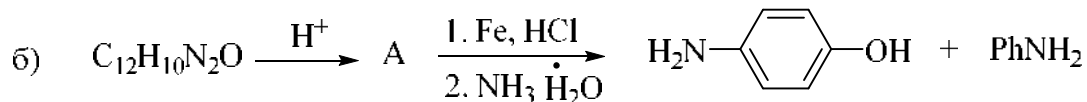
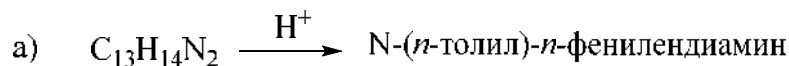
42. Предложите схему синтеза указанного ниже соединения из нитробензола и любых необходимых реагентов:



43. Как при переходе от фтора к йоду изменяется скорость реакции:



44. Установите строение исходных соединений:



45. При нагревании в ДМСО с нитритом натрия соединение состава $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ превращается в продукт $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$, который при встряхивании с водным раствором азотистой кислоты дает синее окрашивание. Установите строение всех соединений, приведите уравнения реакций.

46. При нагревании с водным раствором KOH соединение состава $\text{C}_7\text{H}_6\text{BrNO}_2$ превращается в соединение $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_3$, а при окислении водным раствором KMnO_4 в присутствии серной кислоты образуется *m*-нитробензойная кислота. Установите строение исходного соединения, получите его из бензола.

47. Соединение **A** ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$) 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 **C** ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$), которое может быть восстановлено цинком в кислой среде до соединения **D** ($\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$). Предложите структуру соединения **A**, продуктов его превращения и строение соединения **E**, образующегося при взаимодействии **D** с бензальдегидом.

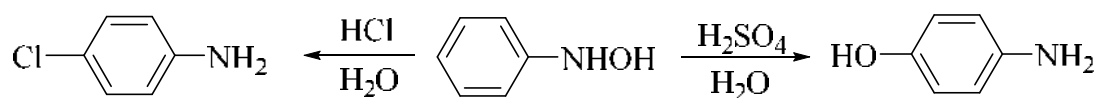
48. Соединение **A** взаимодействует с 2 экв. брома с образованием соединения **B** ($C_2H_3Br_2NO_2$). При выливании щелочного раствора **A** в охлажденную минеральную кислоту образуется соединение **C** (C_2H_4O) и выделяется N_2O . Установите строение исходного соединения **A** и напишите схему его превращений. Как соединение **C** превратить в **A**?

49. 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?

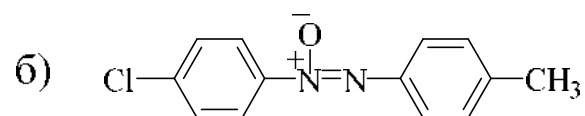
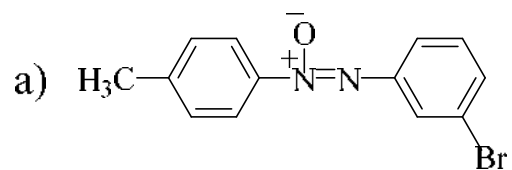
50. Определите строение и предложите метод синтеза соединения состава $C_7H_6ClNO_2$, которое при действии цинка в щелочной среде и последующей обработке серной кислотой превращается в 4,4'-диамино-6,6'-диметил-2,2'-дихлордифенил.

51. Попытки очистки нитроэтилена перегонкой часто приводят к низкому выходу очищенного продукта и появлению на стенках установки для перегонки белого налета. Каков его состав?

52. Объясните различное направление реакций:



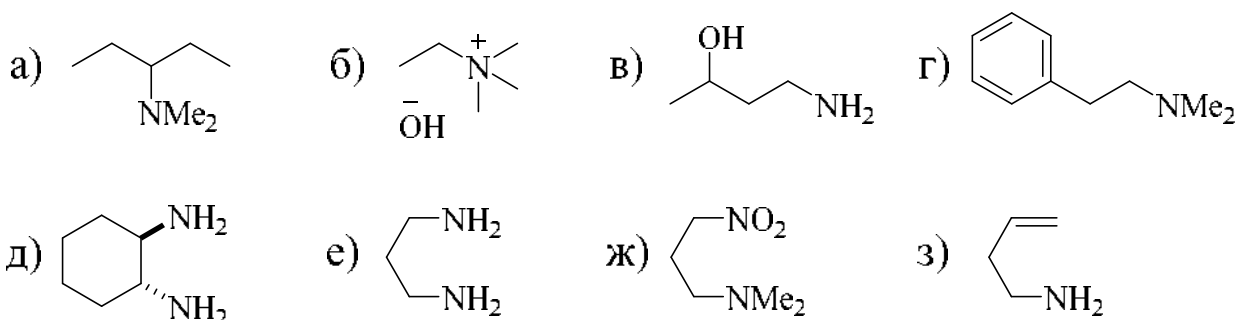
53. Из каких нитрозоаренов и арилгидроксиламинов могут быть получены следующие азоксисоединения:



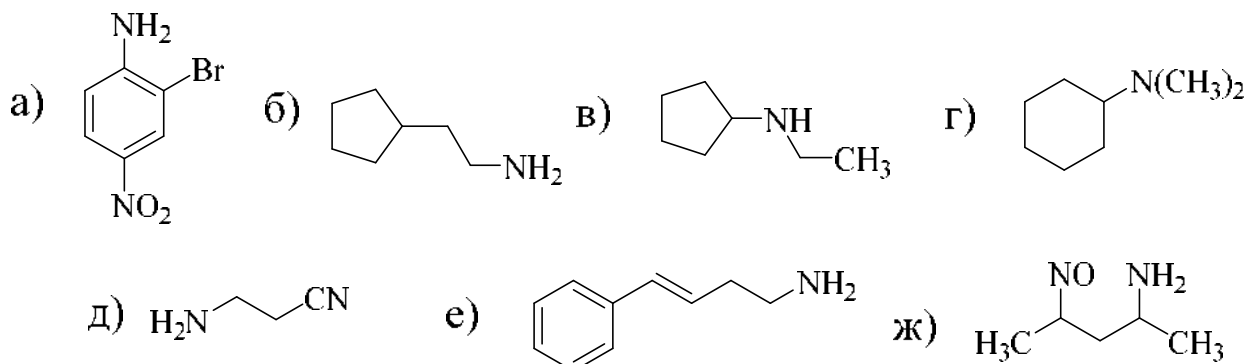
54. *n*-Нитрозо-N,N-диметиланилин, в отличие от нитрозобензола, в твердом виде существует в виде мономера и окрашен в зеленый цвет. Объясните данный факт.

22. АМИНЫ

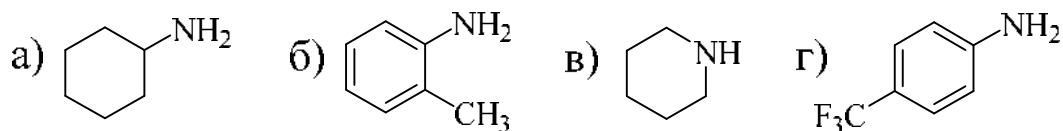
1. Назовите по номенклатуре ИУРАС следующие соединения:



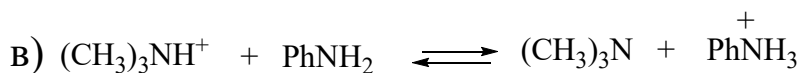
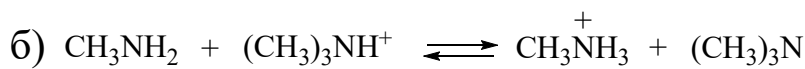
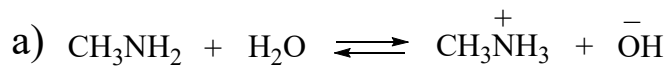
2. Назовите по номенклатуре ИУРАС следующие соединения:



3. Сравните основность аминов:

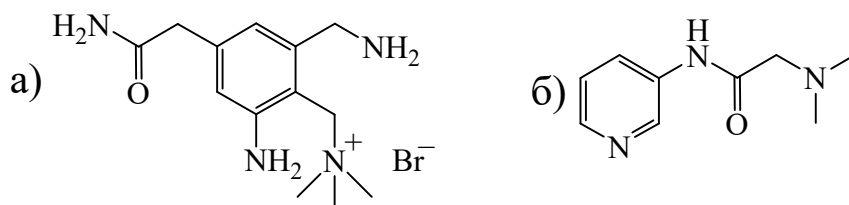


4. В каком направлении смещены следующие равновесия:



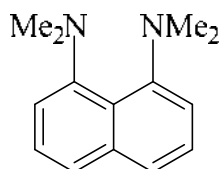
5. Для бензиламмонийного иона $\text{PhCH}_2\text{NH}_3^+$ $pK_a = 9.33$ в воде, а для катиона пропиламмония $pK_a = 10.71$. Что является более сильным основанием, бензиламин или пропиламин? Рассчитайте pK_b для бензиламина и пропиламина.

6. Сравните основность атомов азота в следующих структурах:

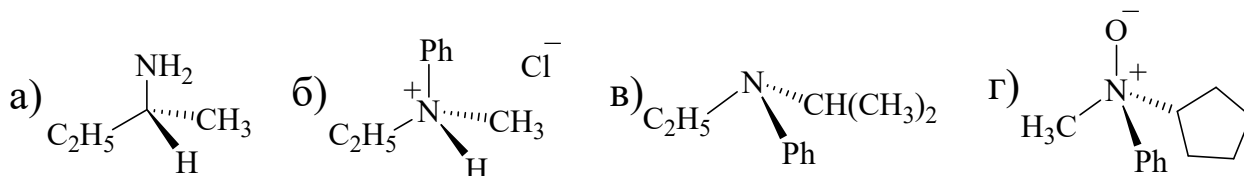


7. Расположите соединения в ряд в порядке увеличения основности: триэтиламин, тетраметилгидразин, этиламин, N-метилацетамид, N-фенилбензолсульфонамид.

8. Объясните высокую основность N,N,N',N'-тетраметилнафталин-1,8-диамина («протонной губки»).



9. Какие из приведенных ниже соединений могут существовать в виде оптических изомеров:



10. Как химическим путем можно разделить смесь:

а) анилина и бутилбензола; б) *n*-толуидина и нитробензола; в) анилина и циклогексиламина; г) анилина и фенола; д) гептана, 1-аминопентана и дипропилового эфира?

11. Объясните следующие факты:

а) 1-аминопентан кипит при более высокой температуре (130 °С), чем *n*-пентан (36 °С), но при более низкой, чем пентанол-1 (138 °С); б) триэтиламин имеет температуру кипения, близкую к температуре кипения триэтилметана (соответственно т. кип. 89.5 и 93.3 °С); в) этиламин и диэтиламин хорошо растворяются в воде, а триэтиламин – ограниченно.

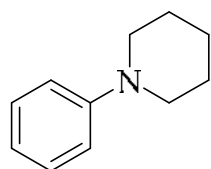
12. Барьер вращения вокруг связи N–Ar в N-метил-4-нитроанилине значительно выше (42–46 кДж/моль), чем в N-метиланилине (25 кДж/моль). Объясните данный факт.

13. Расположите катионы в порядке уменьшения кислотности в газовой фазе: MeNH_3^+ , Me_2NH_2^+ , NH_4^+ , Me_3NH^+ .

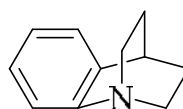
14. Как можно объяснить тот факт, что в водных растворах основность аминов изменяется в ряду $\text{RNH}_2 > \text{R}_2\text{NH} > \text{R}_3\text{N} > \text{NH}_3$, а для фосфинов ряд имеет вид $\text{R}_3\text{P} > \text{R}_2\text{PH} > \text{RPH}_2 > \text{PH}_3$?

15. Расположите в порядке увеличения основных свойств следующие соединения: гидроксид тетраметиламмония, метиламин, диэтиламин, анилин, сукцинимид, мочевина, бензиламин.

16. Как можно объяснить меньшую основность N-фенилпиперидина по сравнению с бензохинуклидином?



$$pK_{\text{BH}^+} = 5.20$$



$$pK_{\text{BH}^+} = 7.79$$

17. Как можно получить триэтиламин из смеси бромида тетрабутиламмония, хлорида триэтиламмония и хлорида калия?

18. Расположите соединения в ряд по уменьшению реакционной способности в реакции с тозилхлоридом:

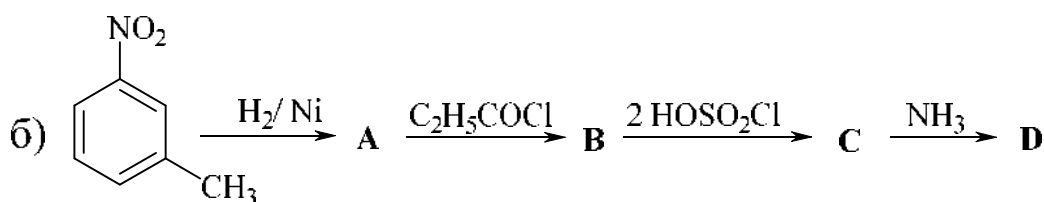
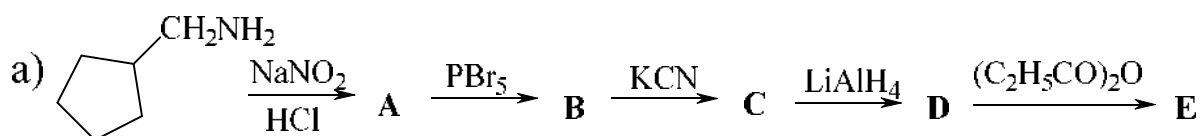
а) *n*-анизидин; б) *n*-этиланилин; в) *n*-трифторметиланилин; г) анилин.

19. Получите бензиламин из бензола.

20. Получите изобутиламин из:

а) 2-метилпропановой кислоты; б) изопропанола; в) 3-метилбутановой кислоты.

21. Расшифруйте схемы превращений:



22. Кониин (2-пропилпиперидин) – сильный яд, основной алкалоид болиголов пятнистого (*Conium maculatum*), который в древних Афинах использовался как средство исполнения смертного приговора. Возможна ли для кониина стереоизомерия? Укажите реагенты, при взаимодействии с которыми кониин проявляет нуклеофильные свойства:

а) HBr ; б) PhCOCl ; в) CH_3I ; г) HNO_2 . Приведите уравнения реакций.

23. Как с помощью перегруппировки Гофмана получить:

а) изопропиламин; б) изобутиламин; в) *трет*-бутиламин?

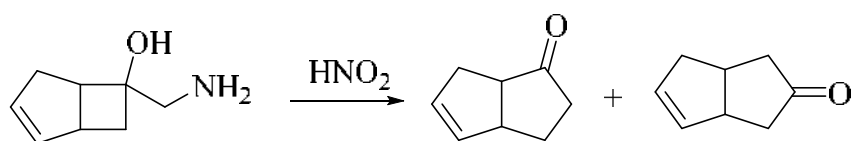
24. Предложите способы синтеза:

а) 3-аминопентана из малонового эфира; б) 3-амино-1-пропанола из этилена; в) неопентиламина из ацетона; г) изобутиламина из пропилена.

25. Какие амины образуются при восстановлении LiAlH_4 следующих соединений:

а) капролактама; б) диамид адипиновой кислоты; в) N-метилбутанамид; г) оксим бензальдегида; д) бензальанилин; е) циклогексанкарбонитрил; ж) N-бензилметанимин; з) изоцианометилбензол?

26. Приведите механизм реакции Тиффено – Демьянова на примере представленного ниже соединения:



27. В условиях перегруппировки Гофмана (NaBrO) диамид фталевой кислоты образует неожиданный продукт с брутто-формулой $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$. Объясните механизм его образования. Какой(-ие) продукт(-ты) в аналогичных условиях дает диамид 3,4-пиридиндикарбоновой кислоты?

28. Предложите химические реакции, с помощью которых можно установить различное строение следующих пар веществ:

а) гидразобензол и бензидин; б) *n*-метоксиазобензол и *n*-метилазоксibenзол; в) *o*-нитро-N-метиланилин и N-нитро-N-метиланилин; г) *n*-фенилендиамин и фенилгидразин.

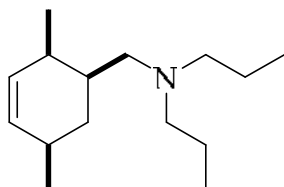
29. Как получить 1-метил-1-фенилгидразин из анилина?

30. Какое соединение образуется при восстановлении 2,4-динитроанилина сульфидом аммония в водно-спиртовом растворе при 50 °С?

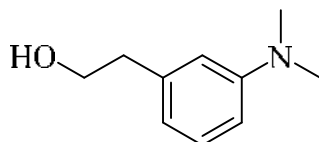
31. N,N'-Диэтилбензидин получают нагреванием бензидина в этаноле в присутствии никеля Ренея. Каков механизм этой реакции?

32. Смесь ацетофенона и никеля Ренея в жидком аммиаке гидрируют в автоклаве при 150 °С и 250–300 атм. Какое строение имеет полученное вещество? Как его можно получить без использования давления?

33. Из любых органических соединений, содержащих не более 6 атомов углерода, получите продукт следующего строения:

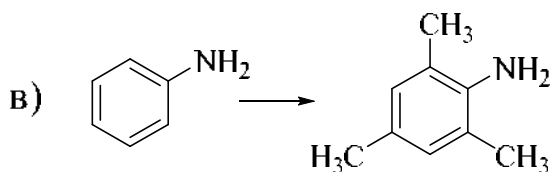
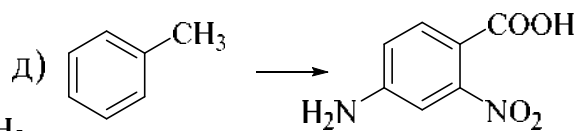
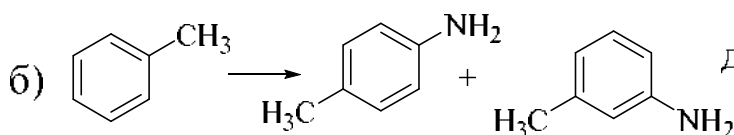
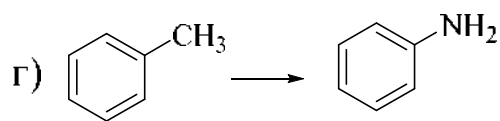
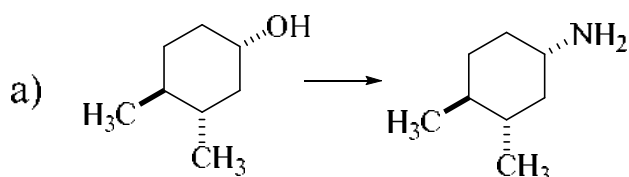


34. Из бензола и любых органических соединений, содержащих не более двух атомов углерода, получите соединение следующего строения:

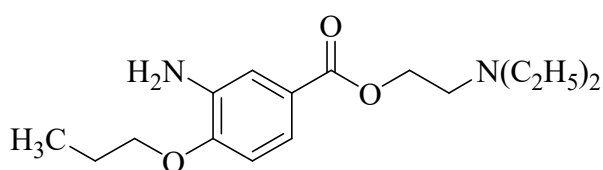


Назовите его по номенклатуре IUPAC.

35. Каким образом можно осуществить следующие превращения:



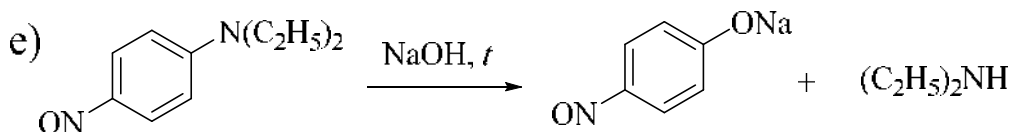
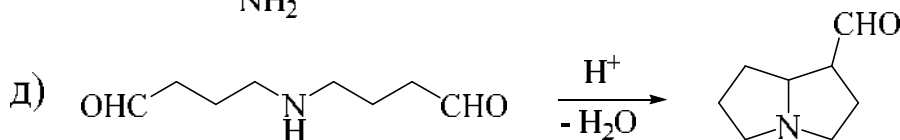
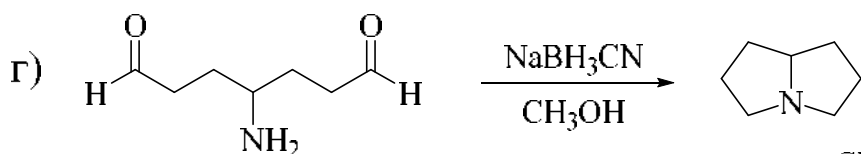
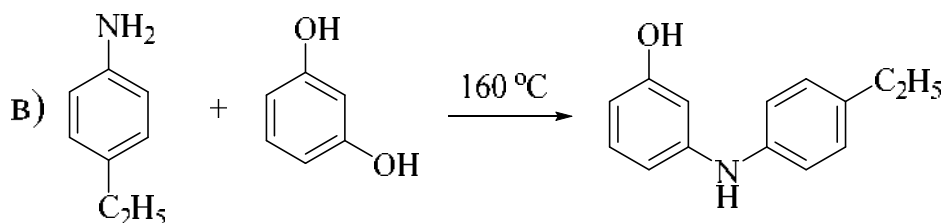
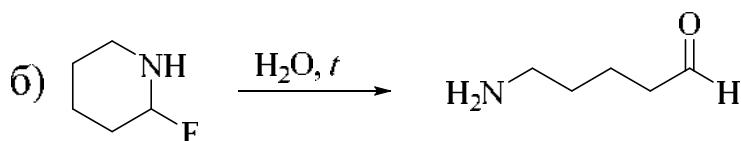
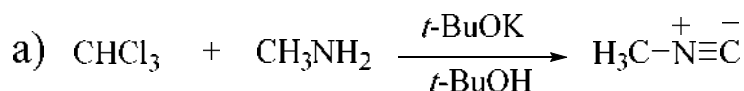
36. Местный анестетик пропаракаин может быть получен из 4-гидроксибензойной кислоты. Напишите схему его синтеза.



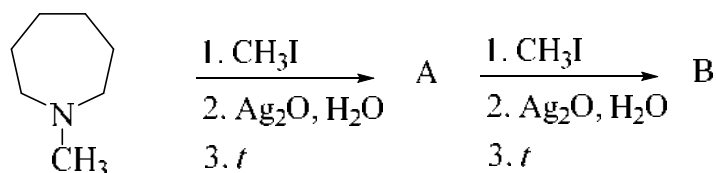
пропаракаин

37. При восстановлении нитрилов RCN водородом в присутствии никеля Ренея основными продуктами являются первичные амины RCH_2NH_2 . Однако в небольшом количестве также образуются вторичные амины $\text{RCH}_2\text{NHCH}_2\text{R}$. Представьте механизм их образования. Предложите метод восстановления нитрилов, позволяющий избежать образования вторичных аминов.

38. Приведите механизмы реакций:



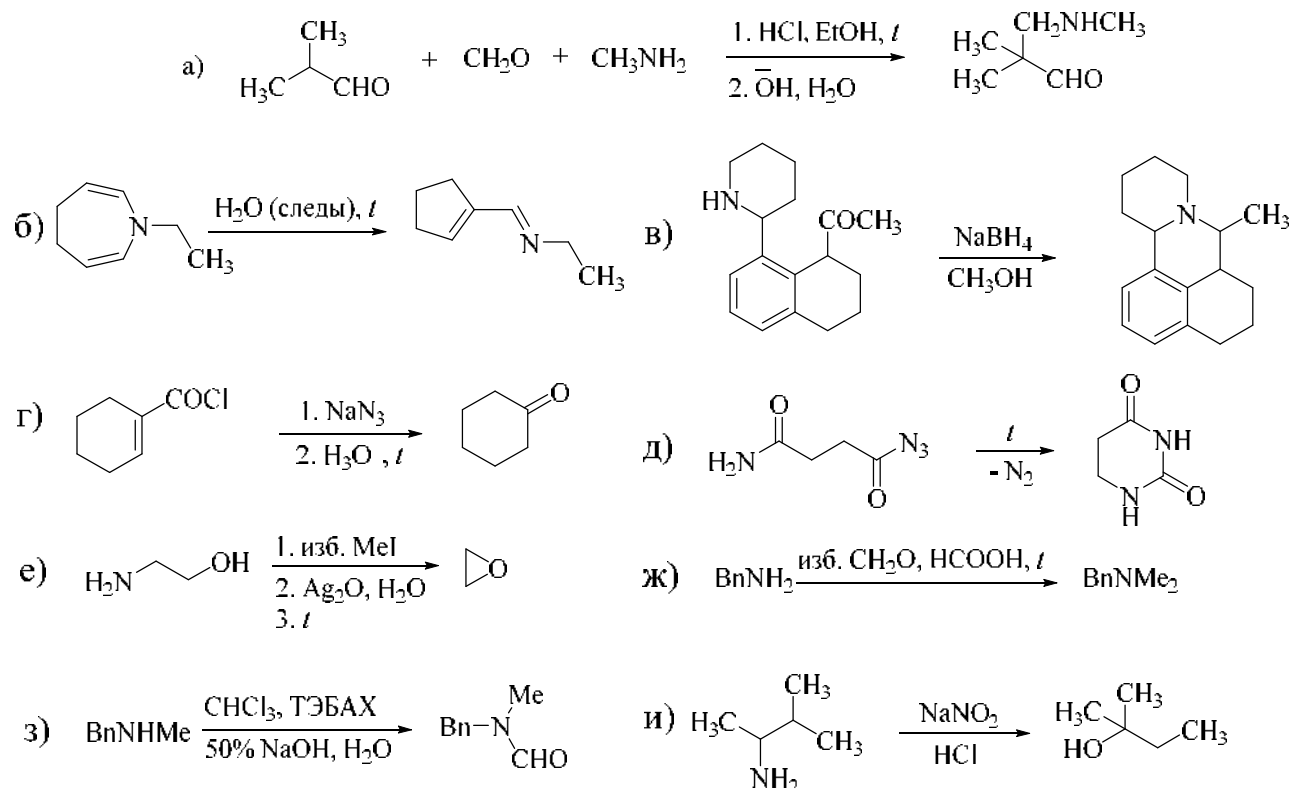
39. Расшифруйте схему превращений:



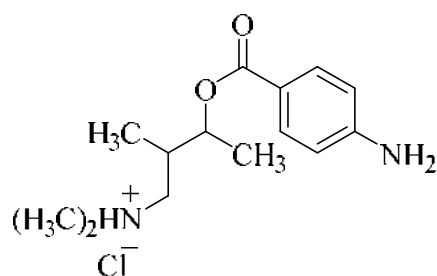
Почему в предложенной последовательности превращений используется метилирование с помощью CH_3I , а, например, не этилирование?

40. Что образуется при взаимодействии диизобутиламина и *трет*-бутиламина с хлороформом в присутствии 50%-ного водного раствора NaOH и ТЭБАХ?

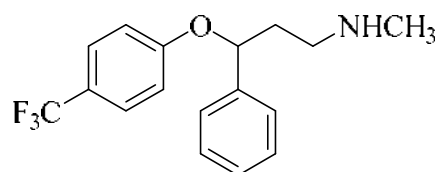
41. Объясните протекание следующих реакций:



42. Предложите метод синтеза анестетика гидрохлорида тутокаина из бутанона и любых необходимых реагентов.



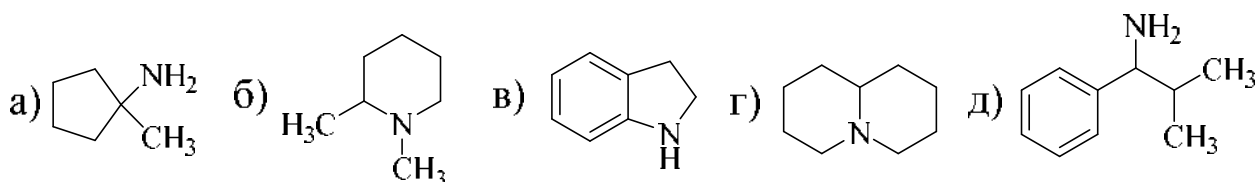
43. Предложите метод синтеза антидепрессанта флуоксетина из 4-трифторметилфенола, бензола и любых реагентов, содержащих не более трех атомов углерода.



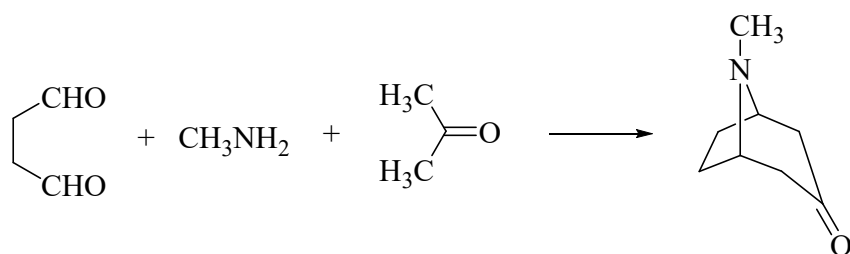
44. Какие первичные амины необходимо взять, чтобы в результате элиминирования по Гофману получить:

а) гептен-3; б) смесь гептена-2 и гептена-3?

45. Какие олефины могут быть получены в результате элиминирования по Гофману из следующих аминов:



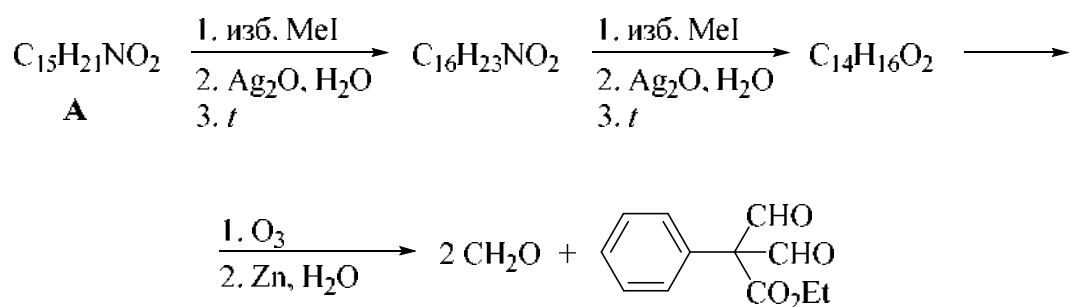
46. Тропинон был впервые синтезирован в 1917 г. Р. Робинсоном следующим способом:



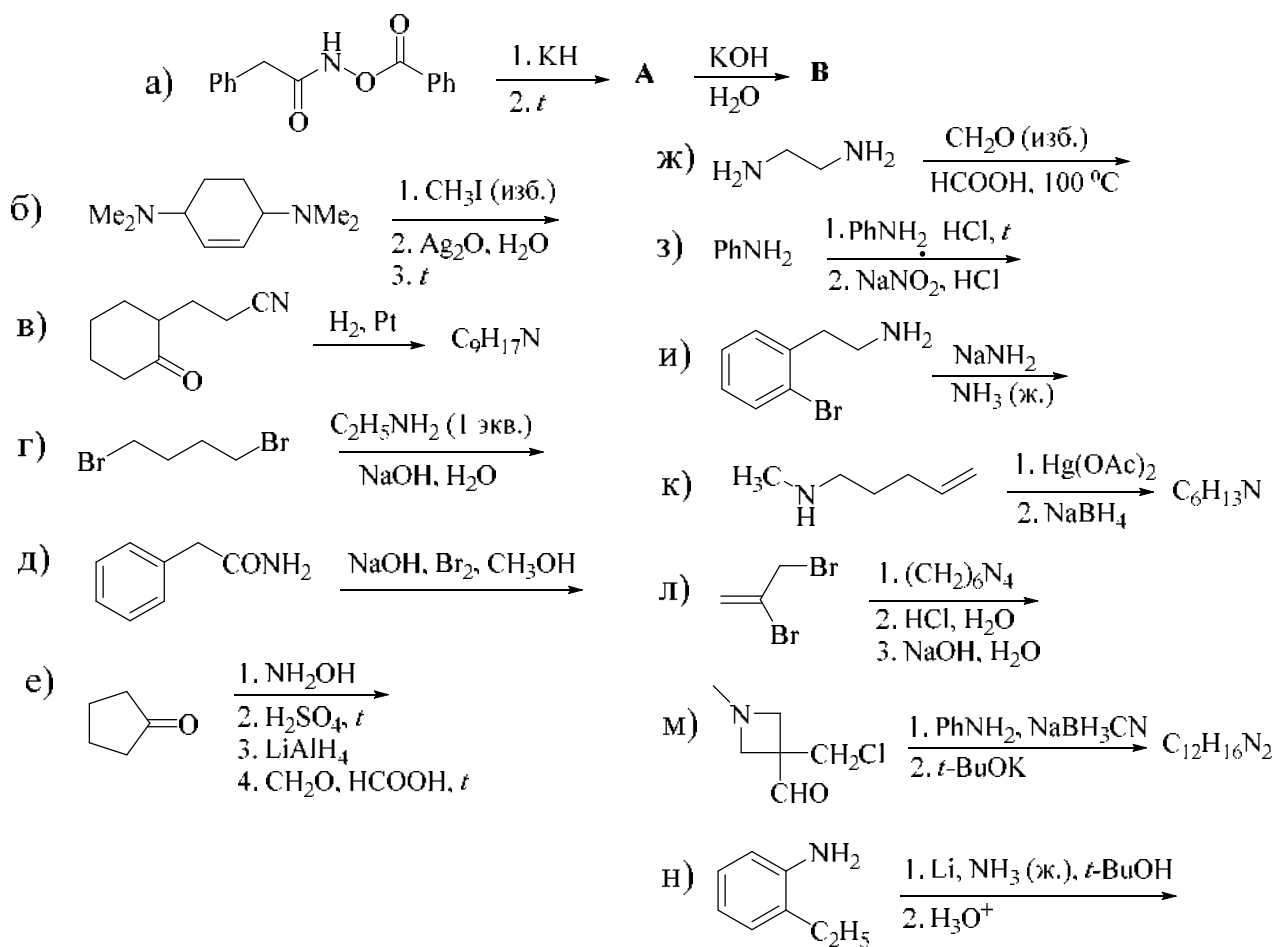
Предложите механизм реакции.

47. Из левулиновой кислоты получите 1,5-диметил-2-пирролидон.

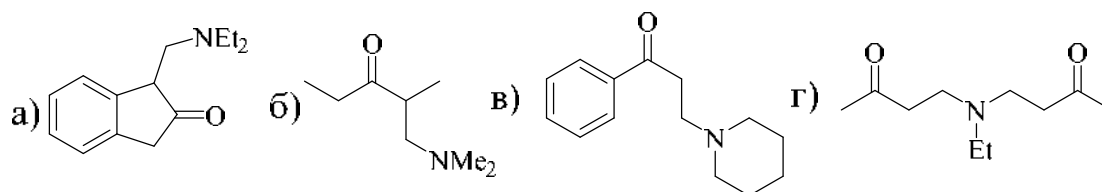
48. Соединение **A** было введено в два последовательных метилирования с последующим элиминированием по Гофману и затем озонлиз с восстановительным расщеплением. Установите строение соединения **A** и предложите способ его синтеза из этилового эфира фенилуксусной кислоты и *цис*-1,4-дибром-2-бутена.



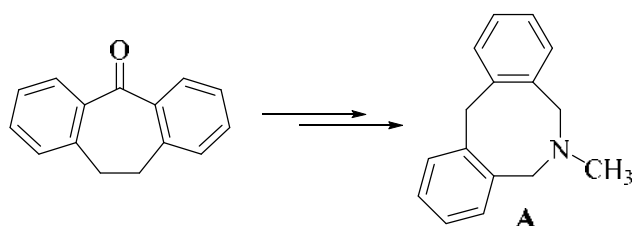
49. Напишите продукты реакций:



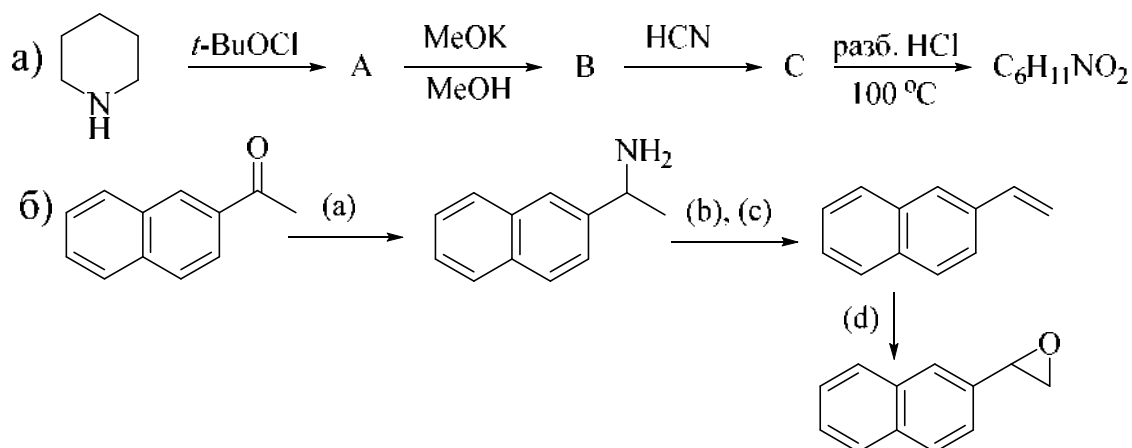
50. Получите β-аминокетоны по реакции Манниха:



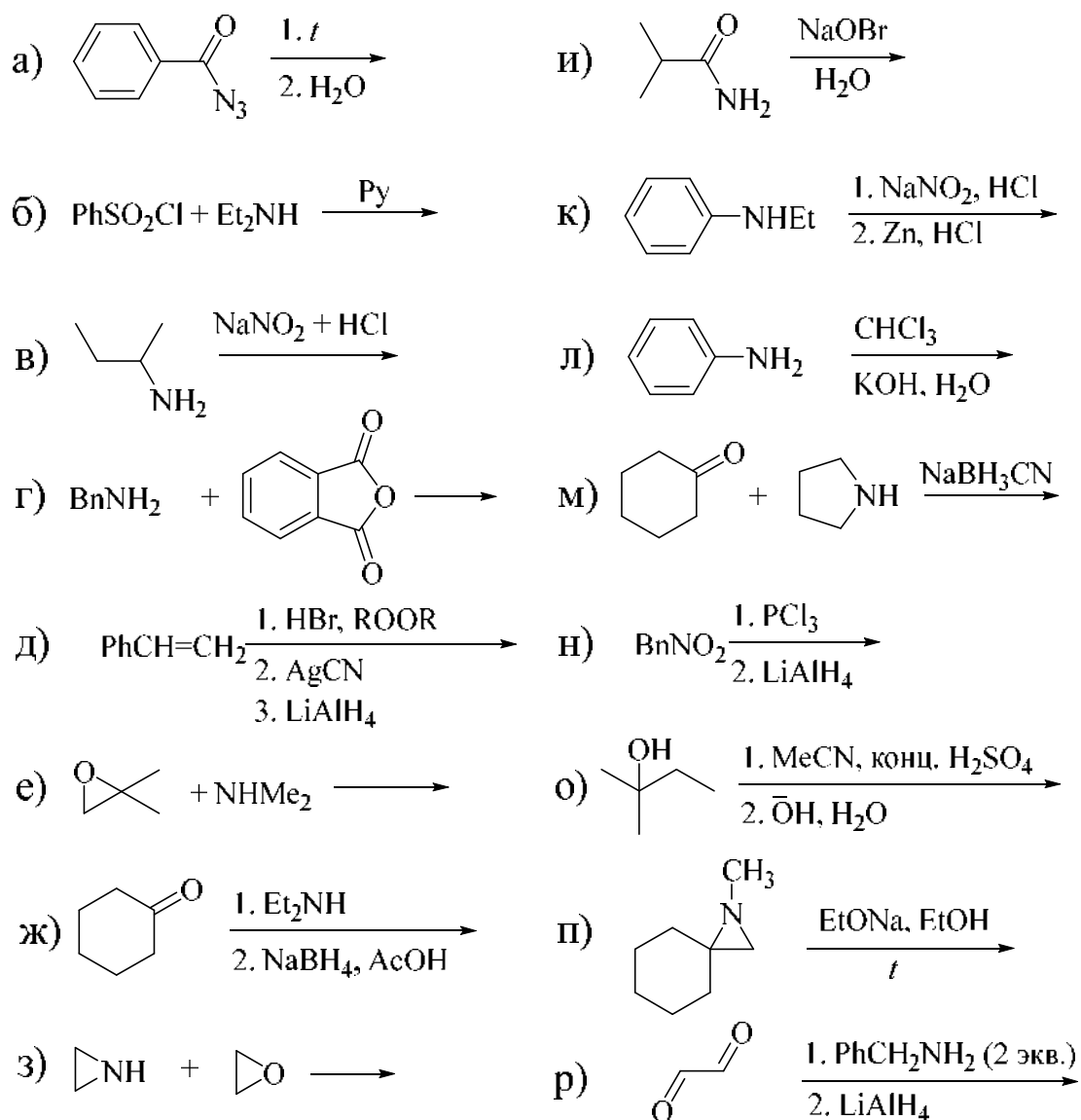
51. Из дибензосуберона получите амин А:



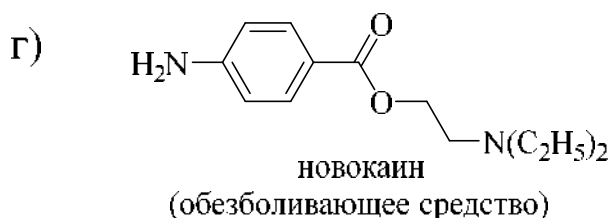
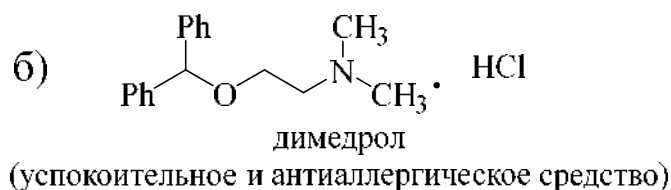
52. Расшифруйте схемы превращений:



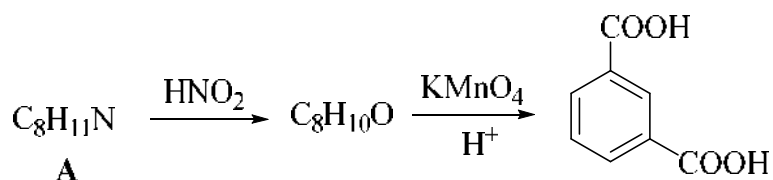
53. Напишите продукты следующих реакций:



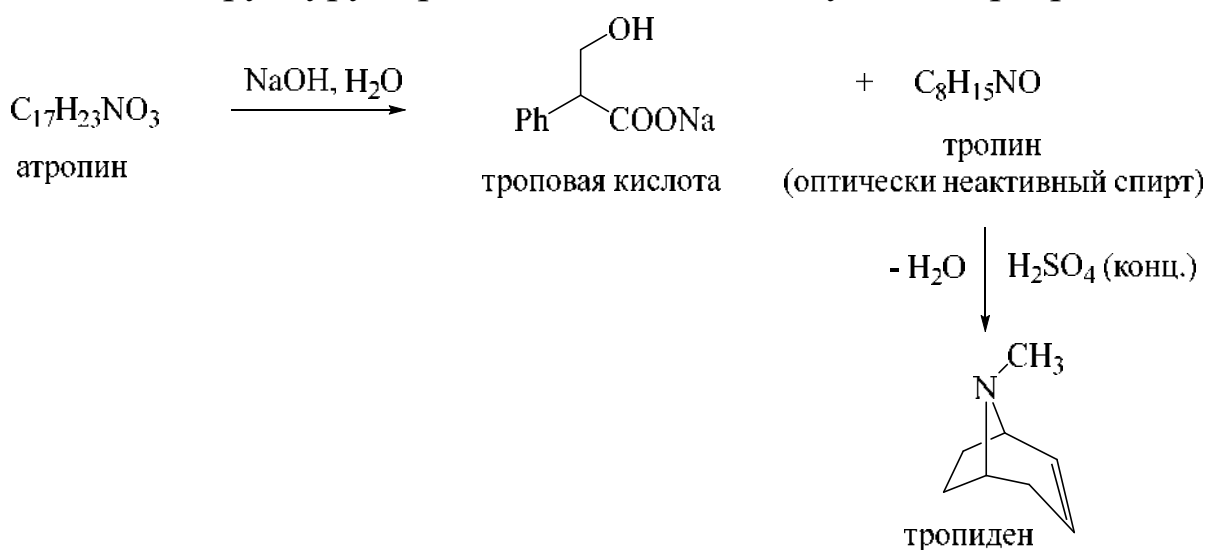
54. Из бензола и любых соединений, содержащих не более 2-х атомов углерода, получите следующие лекарственные препараты:



55. Установите строение соединения А, обладающего основными свойствами, на основании следующих превращений:

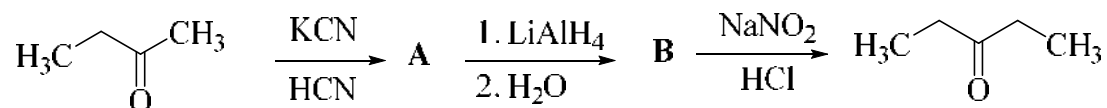


56. Атропин $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3$ — ядовитый алкалоид, выделенный из листьев и корней беладонны (*Atropa belladonna*) и белены (*Hyoscyamus niger*). В небольших дозах атропин действует как мышечный релаксант. Уже $0.5 \cdot 10^{-9}$ г достаточно, чтобы вызвать расширение зрачка у человека. Установите структуру атропина на основе следующих превращений:



Предложите способ превращения тропидена в тропилиден (цикло-гепта-1,3,5-триен).

57. Расшифруйте недостающие элементы схемы:

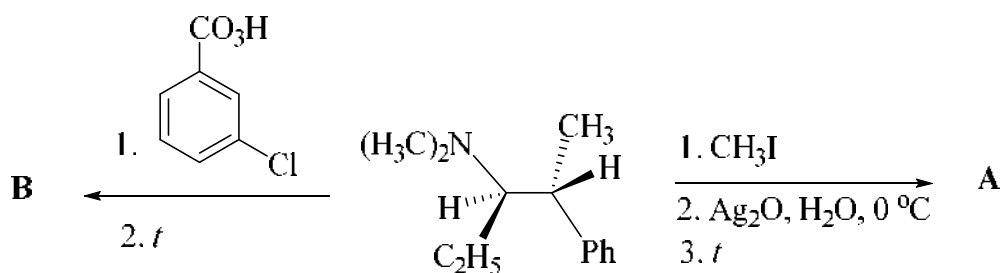


Укажите механизм последней стадии.

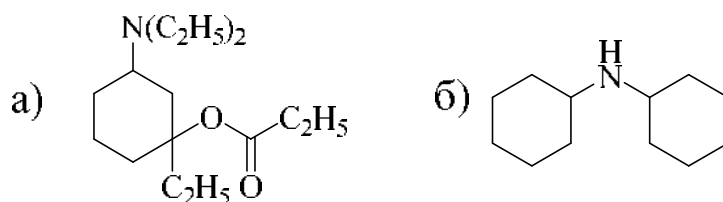
58. По реакции Риттера получите *трет*-бутиламин из *трет*-бутанола.

59. Из бензойной и циклопентанкарбоновой кислот получите N-бензил-N-циклопентилгидразин.

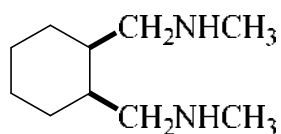
60. Установите строение алкенов **A** и **B**:



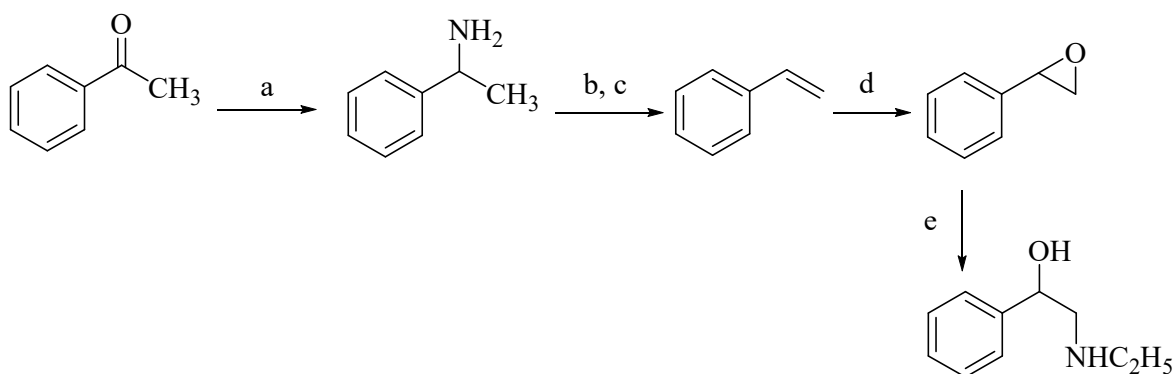
61. Из циклогексанона и любых необходимых реагентов получите:



62. Из бутадиена-1,3 и любых необходимых реагентов получите:

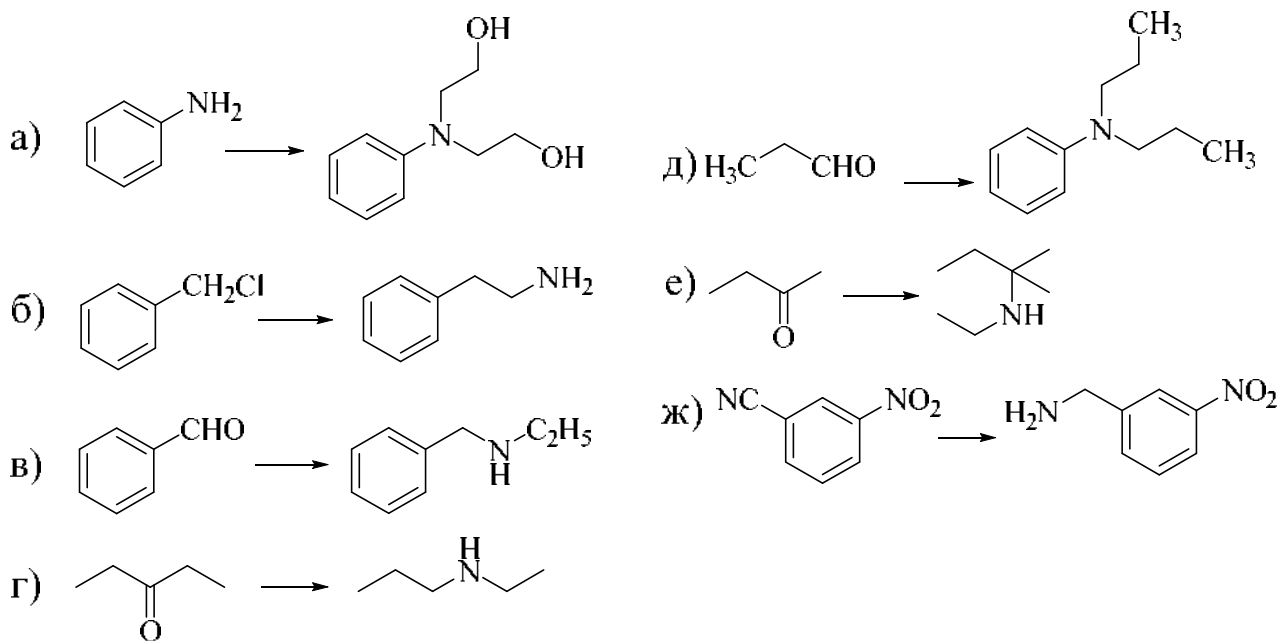


64. Укажите реагенты в следующей схеме превращений:

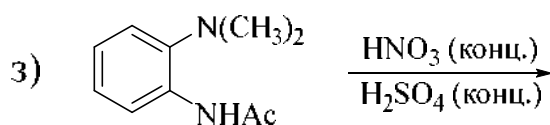
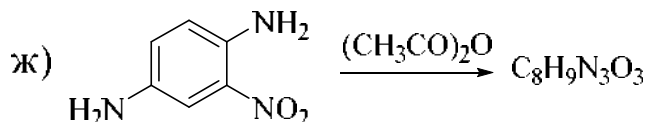
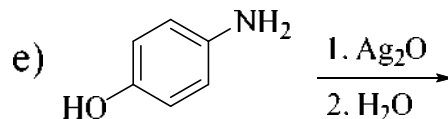
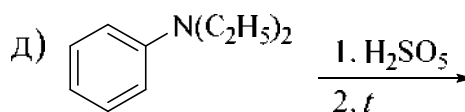
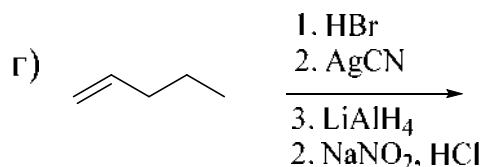
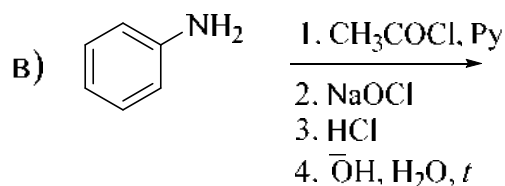
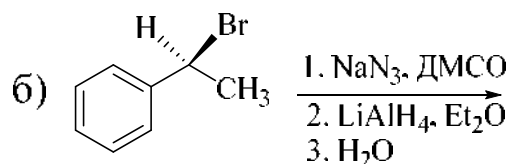
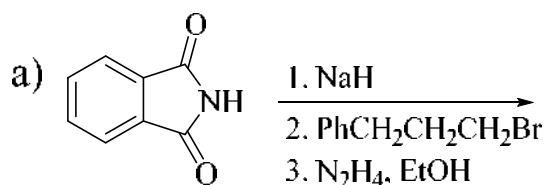


65. Восстановительное аминирование бензальдегида под действием метиламина приводит к смеси N-метилбензиламина в качестве основного продукта и N-метилдибензиламина. Приведите механизм образования побочного продукта.

66. Каким образом можно осуществить следующие превращения:

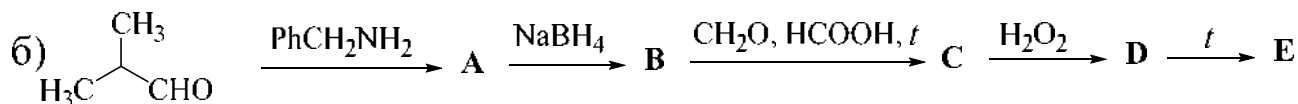
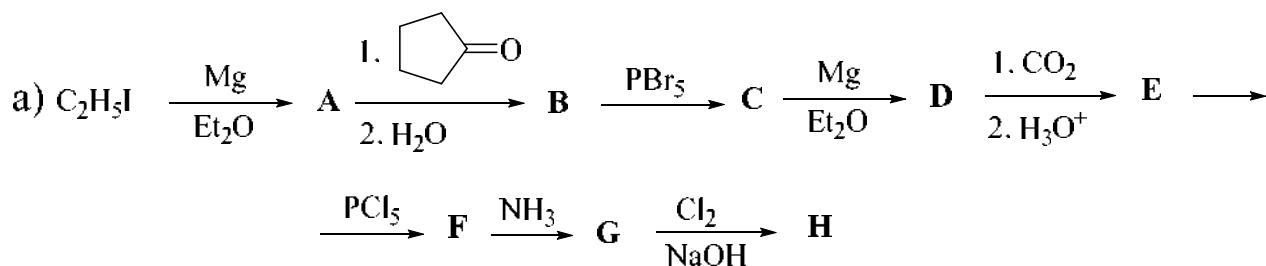


67. Расшифруйте схемы превращений:

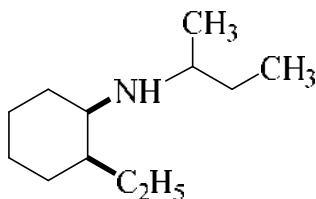


68. Соединение А состава $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}$ при нагревании в кислой среде изомеризуется в соединение В, которое при нагревании с водным раствором NaOH дает циклобутанкарбоксилат натрия и циклобутиламин. Установите структуры соединений А и В. Напишите уравнения реакций.

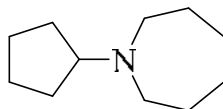
69. Расшифруйте схемы превращений:



70. Из циклогексена, бутанона и любых необходимых реагентов получите:



71. Из циклогексанона и любых неорганических реагентов получите:



72. Из анилина получите *o*-, *m*- и *p*-хлоранилины.

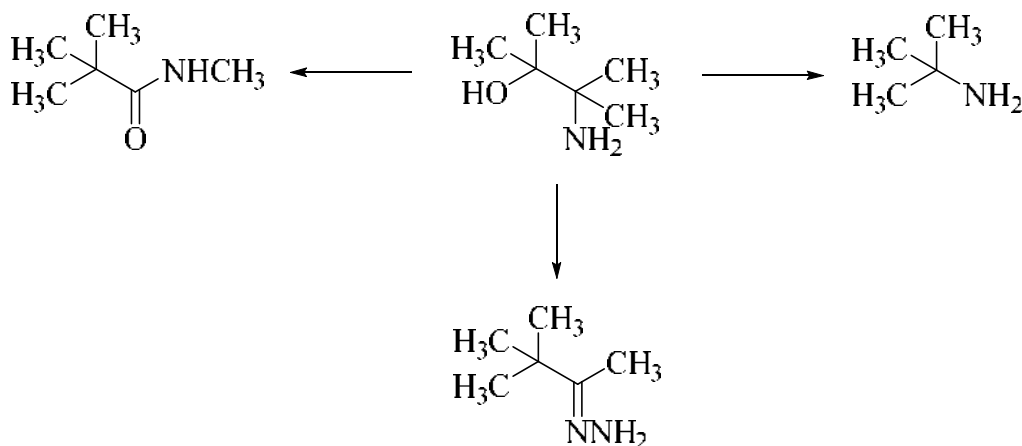
73. Из анилина получите:

а) *p*-аминобензолсульфонамид; б) 2,6-диброманилин.

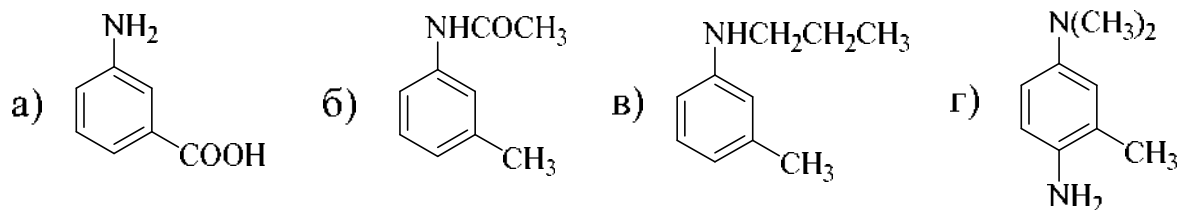
74. При действии азотистой кислоты на амин состава $C_6H_{15}N$ выделяется азот и образуется спирт состава $C_6H_{14}O$ и алкен состава C_6H_{12} . Озонолизом последнего получают ацетальдегид и метилэтилкетон. Установите строение амина.

75. 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 $C_8H_{11}N$.

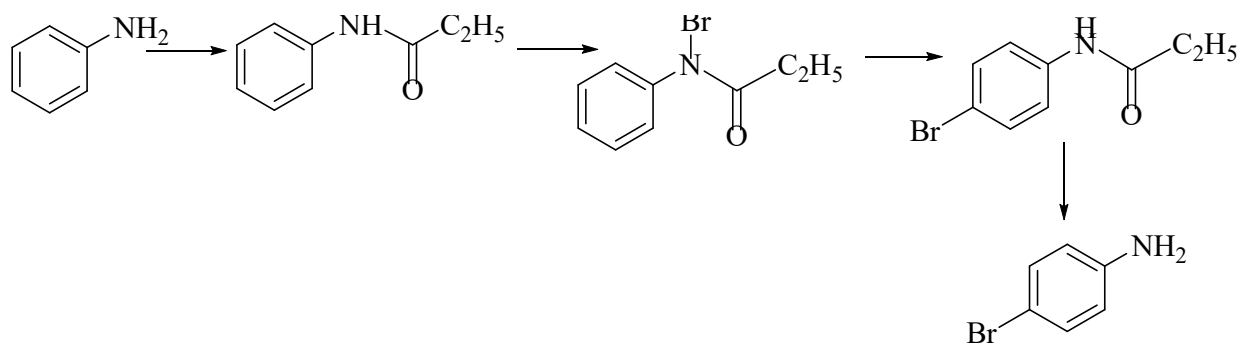
76. Осуществите превращения:



77. Из *m*-толуидина получите:



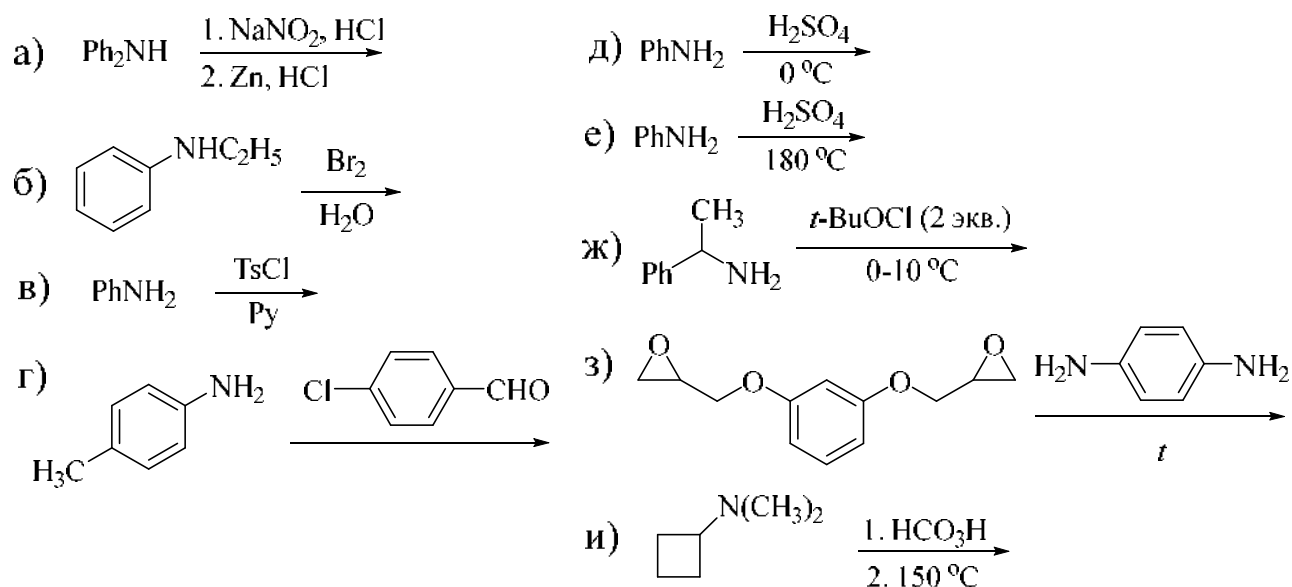
78. Укажите пропущенные реагенты в схеме превращений:



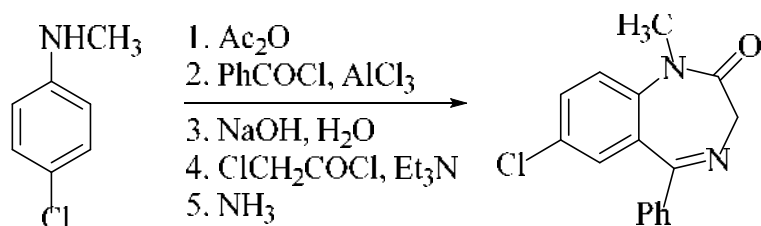
79. Запах гниющей рыбы обусловлен в основном образованием путресцина (1,4-бутандиамина). Предложите метод его получения из этилена.

80. Из 1,3-бутадиена получите гексаметилендиамин.

81. Приведите уравнения реакций:



82. Синтез препарата валиум может быть осуществлен по схеме:

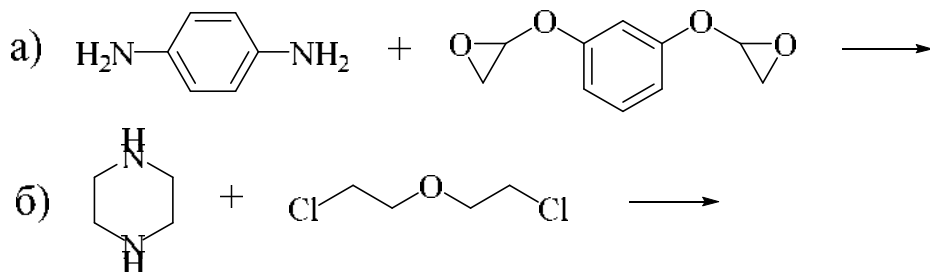


Расшифруйте ее.

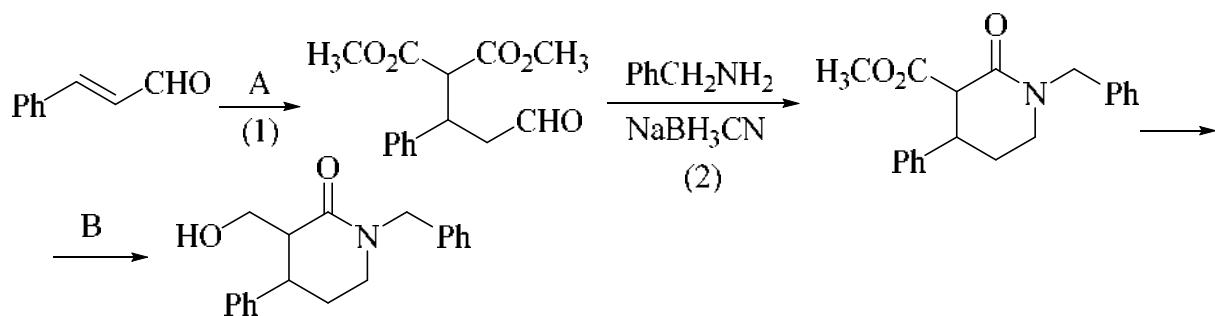
83. Полиамидный полимер кевлар, используемый при изготовлении бронежилетов, получают при нагревании терефталевой кислоты и *p*-фенилендиамина. Приведите уравнение реакции.

84. Жаропрочное и огнестойкое волокно номекс может быть получено из *m*-фенилендиамина и дихлорангидрида изофталевой кислоты. Приведите механизм его образования.

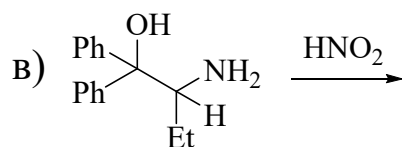
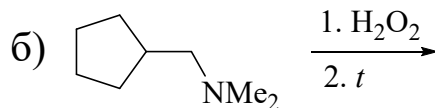
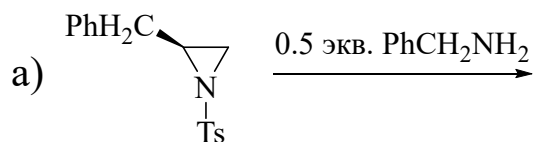
85. Приведите структуры полимеров:



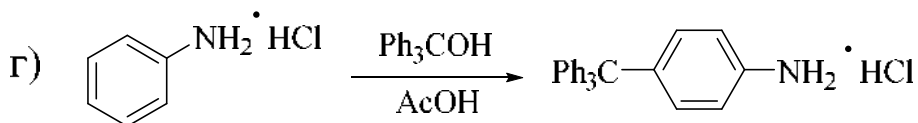
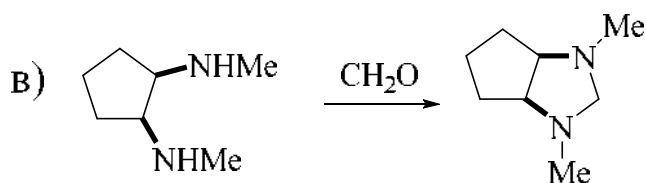
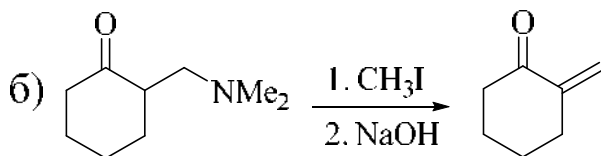
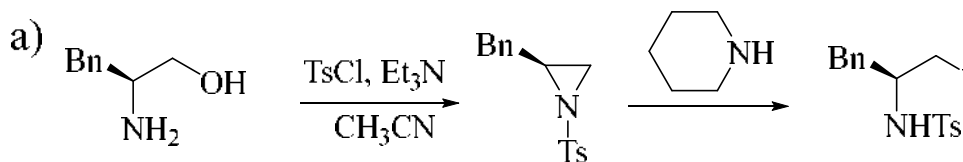
86. Приведите структуры реагентов А и В, а также механизмы стадий (1) и (2):



87. Приведите уравнения реакций:

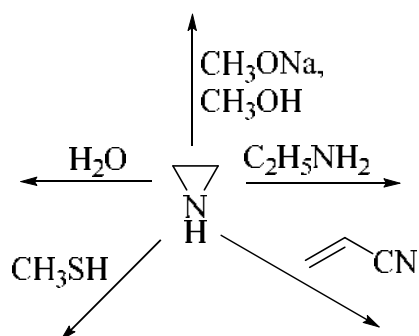


88. Предложите механизмы реакций:

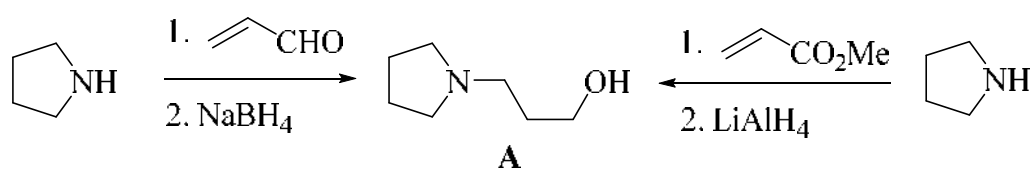


89. Какой продукт преимущественно образуется при пиролизе *трео*-изомера диметил-(3-фенил-2-бутил)аминоксида?

90. Приведите продукты реакций с участием азиридина:



91. Какой способ получения спирта **A** предпочтительнее:



23. 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. Приведите структурные формулы:

а) 3-бром-4'-диэтилламиноазобензола; б) 3-карбокси-4-гидроксиазобензола; в) 5-(*n*-нитрофенилазо)-2-диметиламинобензолсульфокислоты.

3. Расположите нитрозирующие агенты в порядке увеличения реакционной способности в реакциях диазотирования: N_2O_3 , $NOBF_4$, $BrNO$, $ClNO$, $H_2NO_2^+$.

4. Расположите перечисленные ниже амины в порядке уменьшения легкости их диазотирования: *n*-толуидин, *n*-нитроанилин, 2,4-динитроанилин, 2,4-диметиланилин. Дайте объяснение.

5. Расположите соединения в ряд по увеличению легкости диазотирования:

а) *n*-хлоранилин; б) анилин; в) *n*-этиланилин; г) *n*-метоксианилин; д) *n*-нитроанилин.

6. Расположите соли диазония в порядке увеличения термодинамической стабильности:

а) гидросульфат *o*-нитрофенилдиазония; б) тетрафторборат *o*-нитрофенилдиазония; в) бромид *n*-бромфенилдиазония; г) хлорид *n*-метоксифенилдиазония; д) гидросульфат *n*-толилдиазония; е) перхлорат *n*-этоксифенилдиазония.

7. На примере *n*-метоксифенилдиазонийхлорида покажите, как можно заменить диазониевую группу на следующие группы:

а) OCH_3 ; б) I ; в) F ; г) $COOH$; д) N_3 ; е) SH ; ж) NO_2 ; з) $NHNH_2$; и) $BiCl_2$.

8. Расположите соли диазония в порядке увеличения скорости азосочетания с фенолом:

а) гидросульфат *n*-сульфофенилдиазония; б) гидросульфат *n*-этоксифенилдиазония; в) гидросульфат *o*-фторфенилдиазония; г) гидросульфат *n*-изопропилфенилдиазония.

9. Расположите соединения в порядке увеличения реакционной способности с хлоридом фенилдиазония:

а) *m*-фенилендиамин, 4-хлоранилин, 3,4-динитроанилин, 4-метоксифенол, *n*-толуидин; б) фенол, резорцин, 4-трифторметилфенол, 4-этилфенол.

10. Нитрозилсерную кислоту получают осторожным растворением NaNO_2 в конц. H_2SO_4 при 5–10 °С с последующим нагреванием смеси до 70 °С. Приведите примеры аминов, которые можно диазотировать нитрозилсерной кислотой.

11. Каким образом по иодкрахмальной бумаге определяют конец диазотирования? Напишите уравнение реакции. Почему избыток азотистой кислоты нежелателен? Как от него можно избавиться?

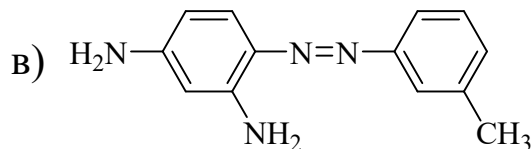
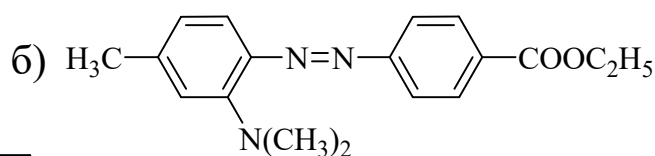
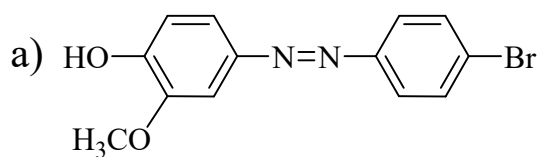
12. Объясните следующие факты:

а) при диазотировании анилина вместо прозрачного раствора был получен осадок желтого цвета. Какая ошибка была допущена при проведении реакции? б) почему при синтезе фторпроизводных по реакции Шимана необходимо использовать абсолютно сухие соли? в) почему при синтезе фенолов из солей диазония используют сульфаты, а не бромиды и хлориды?

13. Напишите продукты взаимодействия в слабощелочной среде гидросульфата фенилдиазония с:

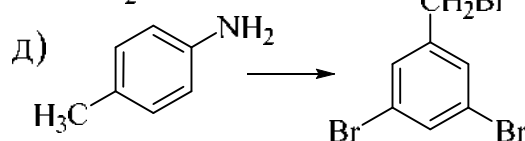
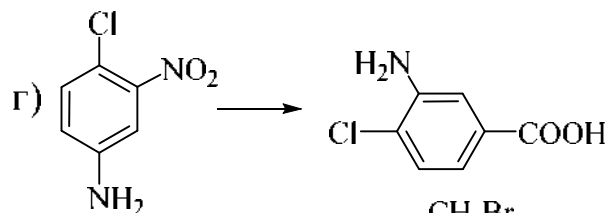
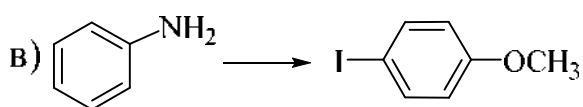
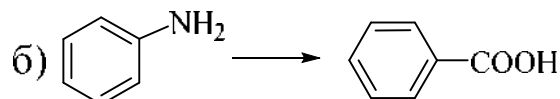
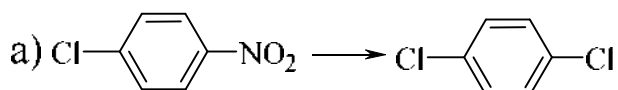
а) *n*-толуидином; б) *N*-этиланилином; в) бензиламином; г) фенилгидроксиламином.

14. 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.

15. Осуществите превращения:



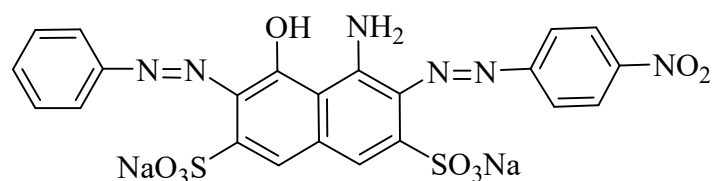
16. Почему хлорид 4-этоксифенилдиазония превращается в соответствующий фенол медленнее, чем хлорид фенилдиазония?

17. При взаимодействии хлорида фенилдиазония с CuCl в соляной кислоте наряду с хлорбензолом образуются в небольших количествах дифенил и азобензол. Приведите механизм образования всех трех продуктов.

18. При диазотировании 4-броманилина нитритом натрия в соляной кислоте и последующей обработки CuCl образуется некоторое количество *m*-дихлорбензола. Объясните данный факт.

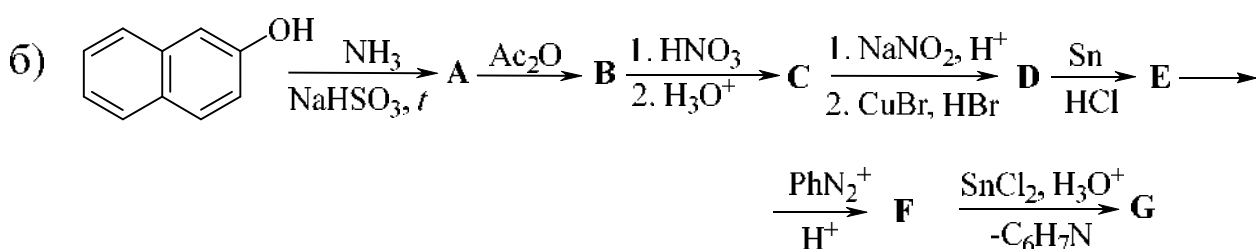
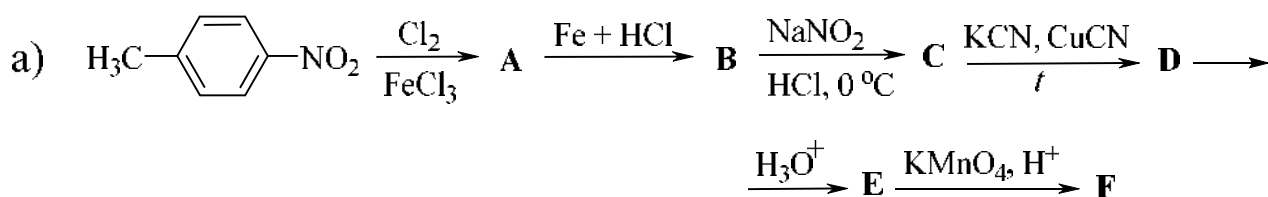
19. При разложении тетрафторбората фенилдиазония в присутствии порошка меди в нитробензоле образуется смесь 2- и 4-нитродифенилов. Приведите механизм их образования.

20. Как из Н-кислоты (1-амино-8-гидроксинафталин-3,6-дисульфокислота), анилина и *p*-нитроанилина получить краситель



Укажите приблизительно значение pH реакционной смеси на каждой стадии реакции.

21. Осуществите превращения:



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

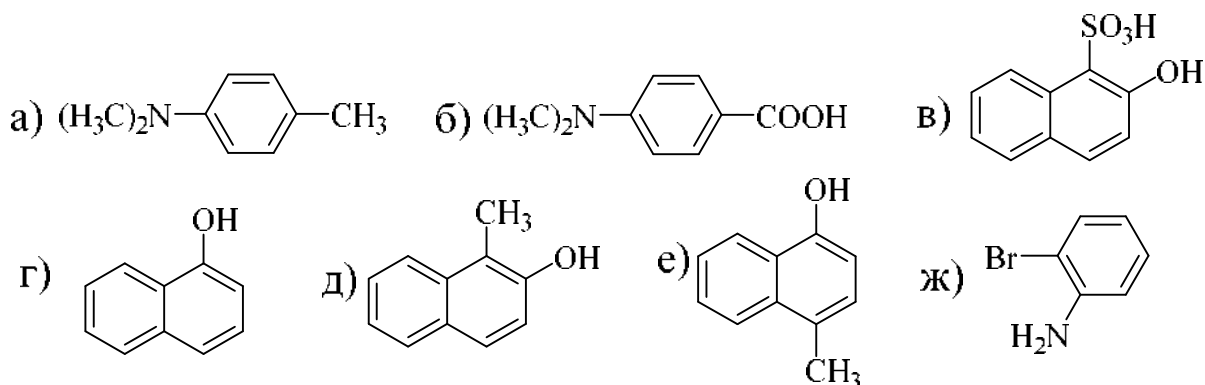
а) *p*-нитрофенилгидразин; б) *p*-динитробензол; в) 3,4,5-трииоднитробензол; г) 3-нитродифенил; д) терефталевую кислоту; е) *p*-нитробензойную кислоту; ж) 4,4'-дииоддифенил; з) 1,2,3-трибромбензол; и) *m*-фторхлорбензол; к) 1,3,5-трибромбензол; л) магнезон-1 (*p*-нитрофенилазорезорцин); м) *p*-нитрофенилазоаминобензол.

23. Краситель ализариновый желтый изменяет свою окраску с желтой на красную в интервале pH 10.2–12.2.



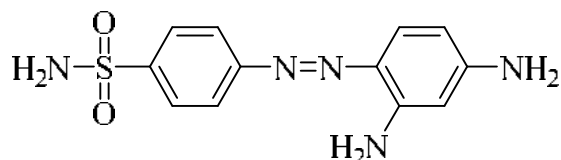
а) Получите краситель, используя в качестве исходных веществ только неорганические вещества; б) Нарисуйте структуру красителя, в которой он существует при $\text{pH} = 9$; в) Приведите структуру красителя при $\text{pH} > 12$. В чем причина изменения цвета?

24. Какие азосоединения получаются при сочетании хлорида фенилдиазония со следующими азокомпонентами:



В какой среде следует проводить реакцию в каждом случае?

25. Предложите способ получения красного стрептоцида из бензола.

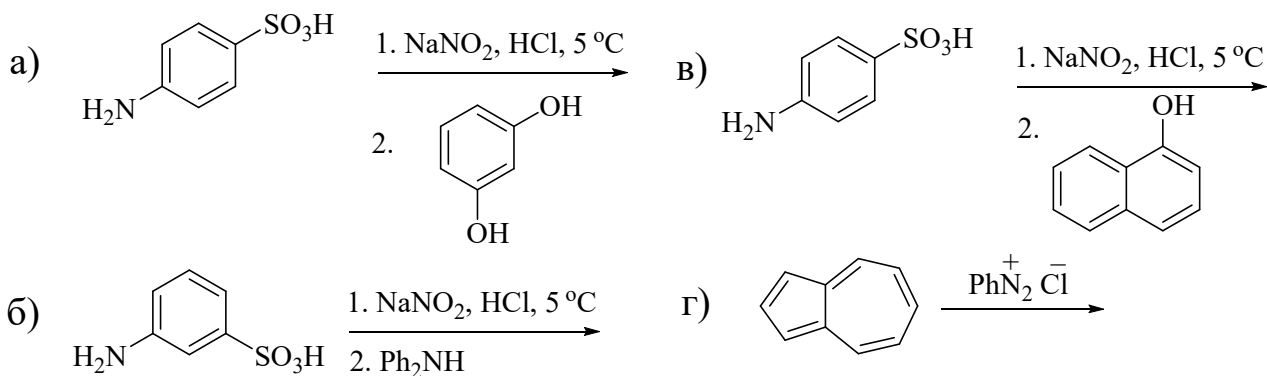


26. При восстановлении азокрасителя неизвестного строения водородом в присутствии никеля Ренея были выделены 5-аминосалициловая кислота и 4-аминодифениламин. Какое строение имел азокраситель?

27. При взаимодействии диазометана с хлорцианом ClCN был получен продукт состава $\text{C}_2\text{H}_2\text{NCl}$. Приведите его структурную формулу.

28. Получите из толуола 5-амино-2,4-дигидроксибензойную кислоту.

29. Напишите уравнения реакций получения азокрасителей:

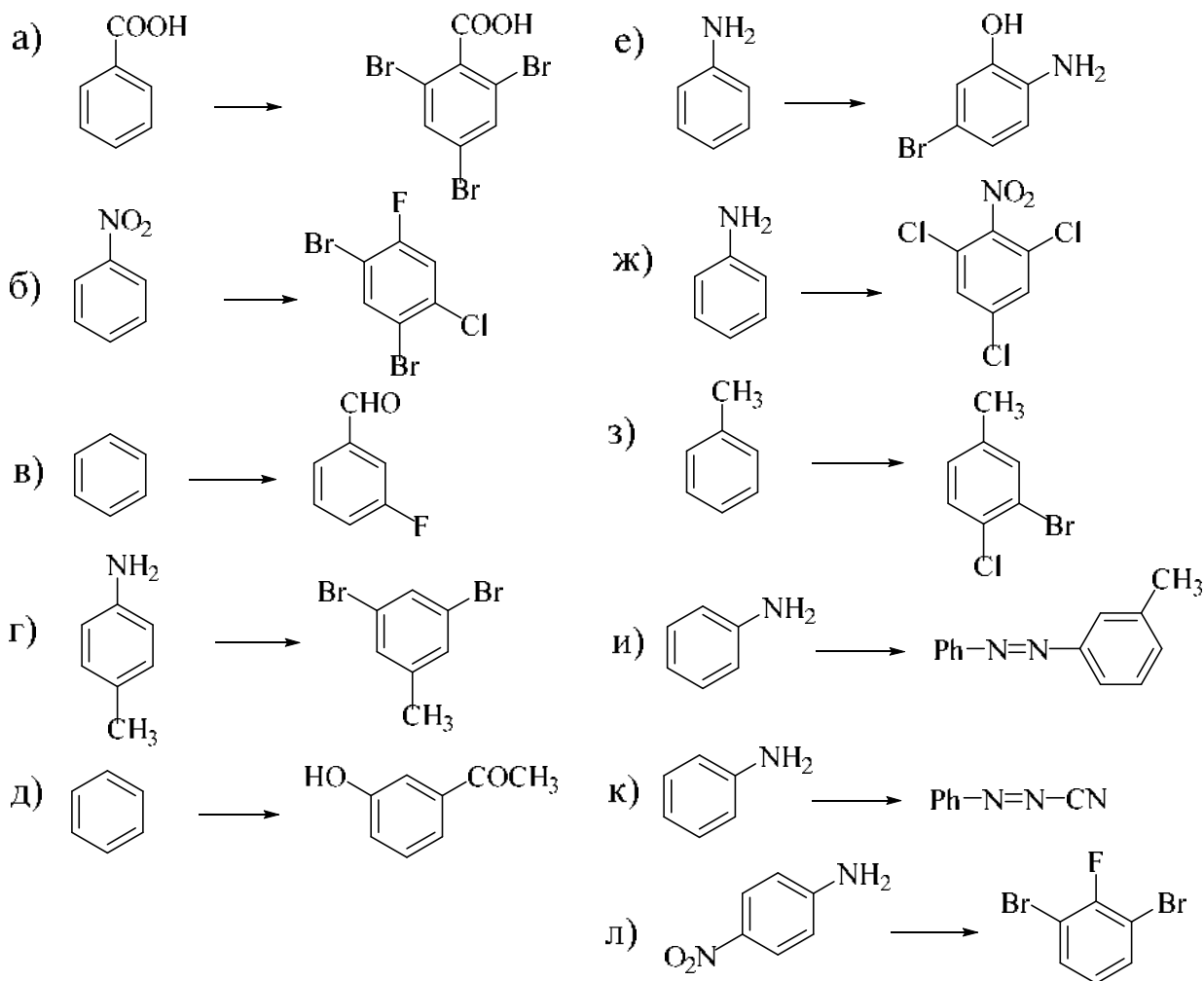


30. При диазотировании 2,4-циклопентадиен-1-амина образуется ди-азониевая соль, которая в отличие от большинства алифатических ди-азониевых солей является относительно стабильным соединением. Объясните данный факт.

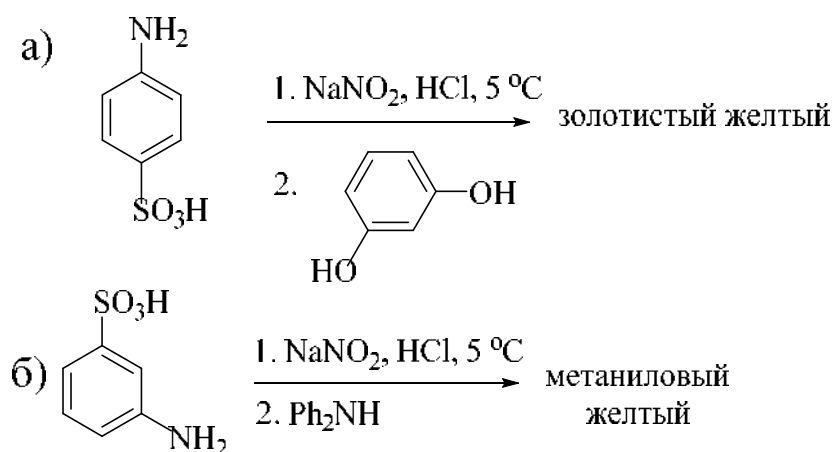
31. Объясните следующие факты:

а) скорость диазотирования анилина в соляной кислоте выше, чем в водной серной; б) хлорид фенилдиазония существует в виде единственного соединения, а ацетат фенилдиазония в виде двух изомеров; в) при добавлении к бромиду фенилдиазония влажного Ag_2O (1 экв.) образуется осадок, а фильтрат обладает электропроводностью, которая постепенно уменьшается; г) гидросульфат фенилдиазония в кислом водном растворе при стоянии постепенно превращается в фенол (основной продукт) и *n*-гидроксиазобензол; д) в 0.5 М соляной кислоте скорость диазотирования выше, чем в 0.05 М; е) на 1 моль первичного ароматического амина при диазотировании берется ~ 2.5 моль HCl ; ж) из трех изомерных фенилендиаминов *м*-изомер легче всего вступает в азосочетание; з) гидросульфат фенилдиазония разлагается в воде быстрее, чем гидросульфат 4-нитрофенилдиазония.

32. Каким образом можно осуществить следующие превращения:



33. Получите следующие азокрасители:



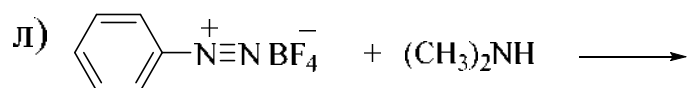
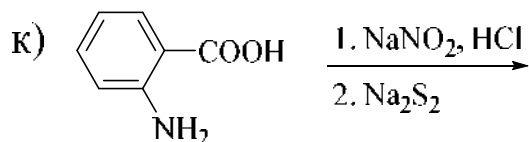
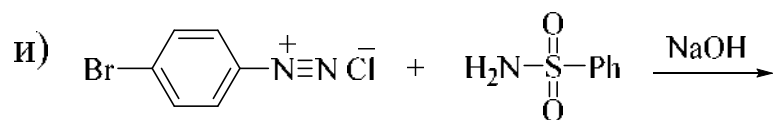
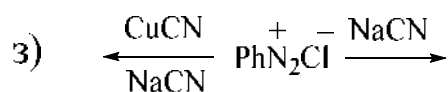
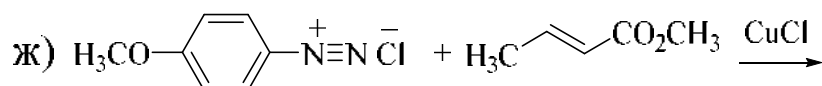
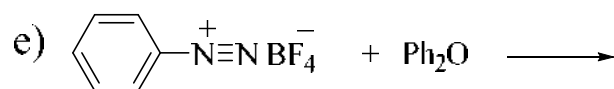
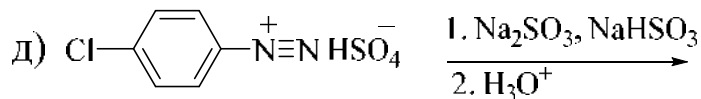
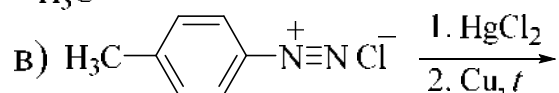
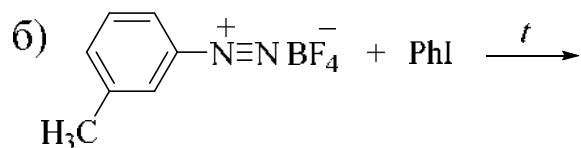
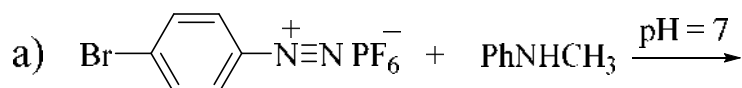
34. Установите строение соединения $C_{12}H_9ClN_2O$, которое растворяется в щелочах, а при восстановлении железом в соляной кислоте образует *n*-хлоранилин и *n*-аминофенол.

35. Дазомалоновый эфир может быть получен из малонового эфира и тозилата в присутствии триэтиламина (реакция Регитца). Напишите механизм реакции.

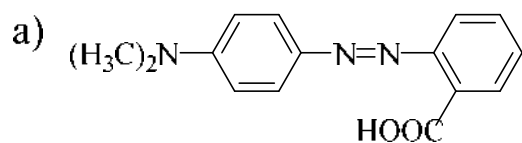
36. Из толуола и любых неорганических реагентов получите:

- а) 4-толилгидразин; б) 4-сульфобензойную кислоту; в) 4-иодтолуол;
г) 3-иодбензойную кислоту; д) *о*-, *м*- и *п*-монодейтеротолуолы.

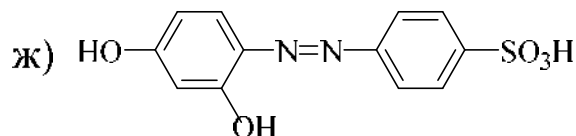
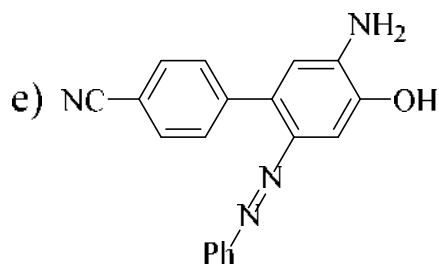
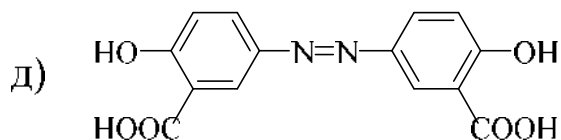
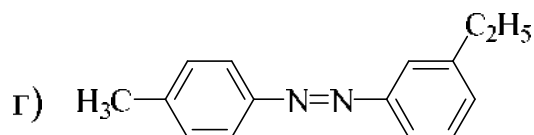
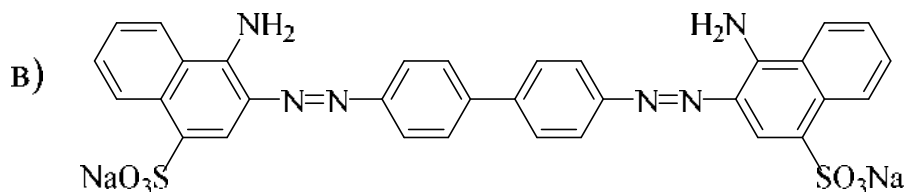
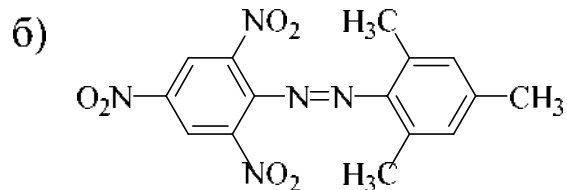
37. Напишите уравнения реакций:



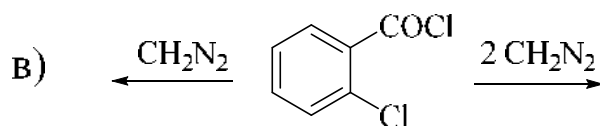
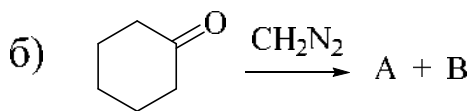
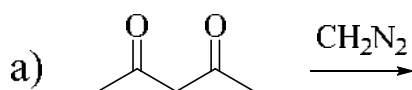
38. Из бензола и/или нафталина и любых реагентов, содержащих не более трех атомов углерода, получите следующие азосоединения:



метиловый красный

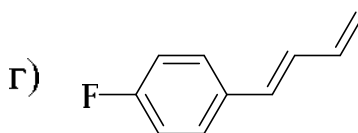
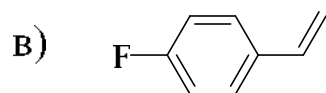
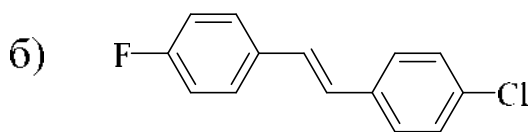
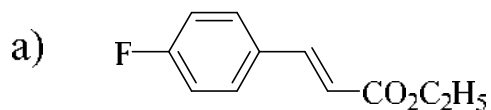


39. Напишите уравнения реакций:



40. Предложите способ получения 1-дiazoproпана из 1-пропанамина.

41. Из гидросульфата 4-фторфенилдиазония и любых неорганических реагентов получите следующие соединения:



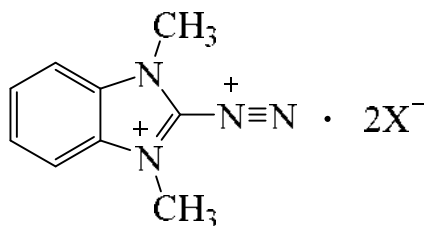
42. Из нитробензола получите гидросульфат 4-нитрофенилдиазония и напишите для него реакции с:

а) KCN, CuCN; б) CH₃OH; в) NaNO₂, Cu; г) NaSCN, CuSCN; д) NaPF₆; е) KI; ж) TsNH₂; з) SnCl₂, HCl.

43. Для диазотирования 4-аминодифениламина обычно добавляют 2 экв. NaNO₂ на 1 экв. амина в присутствии кислоты. При этом образуется диазосоединение N-нитрозодифениламина. Какая из протекающих в этом случае реакций идет первой?

44. При диазотировании 4-хлоранилина под действием NaNO₂ в HBr и последующем сочетании с N,N-диметиланилином наряду с основным продуктом в значительном количестве образуется 4-N,N-диметиламино-4'-бромазобензол. Объясните данный факт.

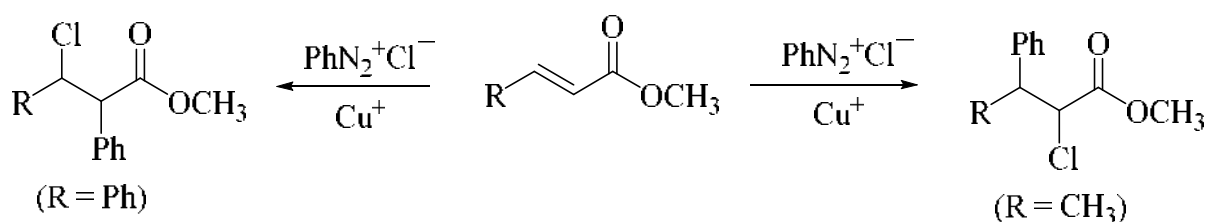
45. Представленная ниже соль диазония способна вступать в реакцию азосочетания даже с бензолом. Напишите механизм этой реакции. Объясните высокую реакционную способность соли диазония.



46. Почему кислотность фенола ниже, чем 4-гидроксиазобензола, но выше, чем 2-гидроксиазобензола?

47. При нагревании разбавленного (1 %) водного раствора гидросульфата фенилдиазония образуется с высоким выходом фенол. Нагревание же концентрированного раствора приводит к образованию помимо фенола дифенилового эфира, фенилгидросульфата, 4-гидроксидифенила и 4-гидроксиазобензола. Объясните механизм протекающих реакций.

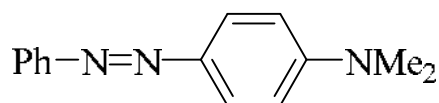
48. Объясните различное направление следующих реакций:



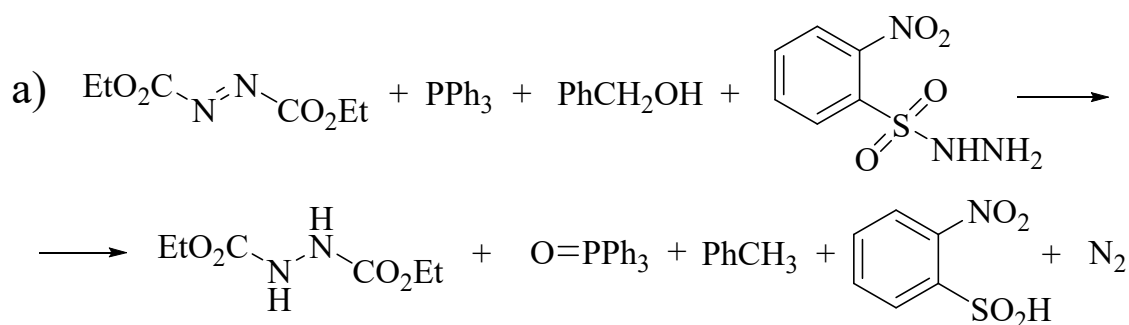
49. Диметилловый эфир азодикарбоновой кислоты в реакции Дильса – Альдера выступает в качестве диенофила. Напишите его реакции с:

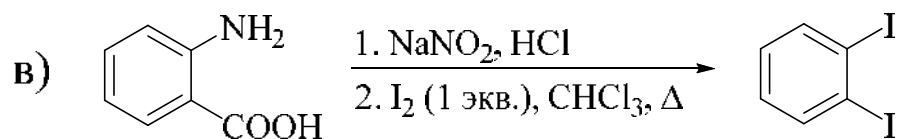
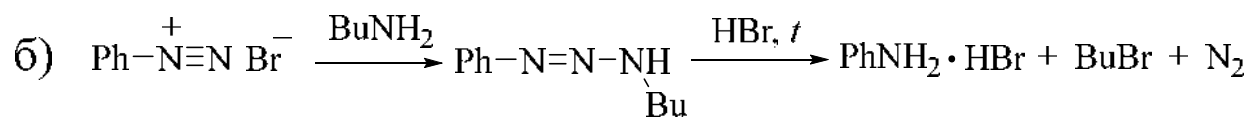
а) 1,3-пентадиеном; б) 1,2-диметиленциклогексаном; в) циклопентадиеном.

50. Азокраситель «масляный желтый» ранее использовался в качестве пищевого, пока не выяснилось, что он обладает канцерогенными свойствами. Получите этот краситель из анилина.

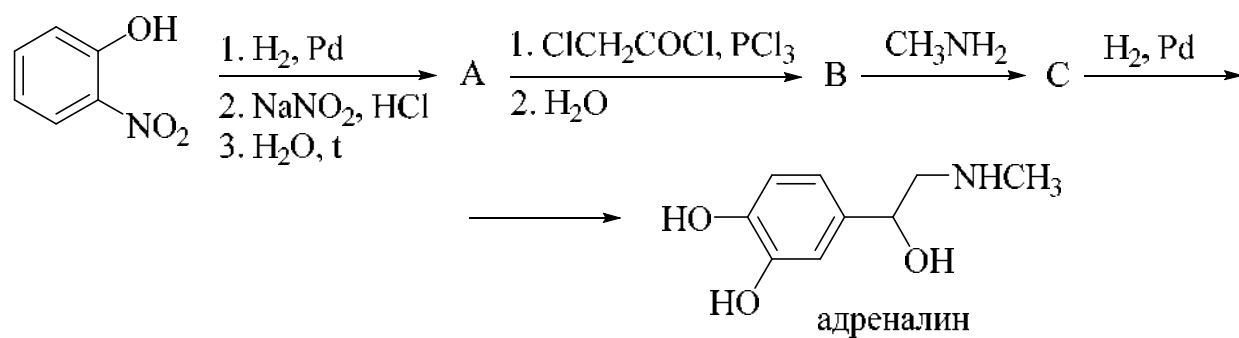


51. Предложите механизмы реакций:

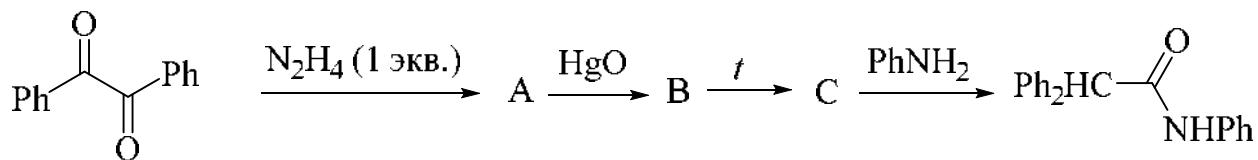




52. Расшифруйте схему превращений:



53. Укажите структуры промежуточных соединений:

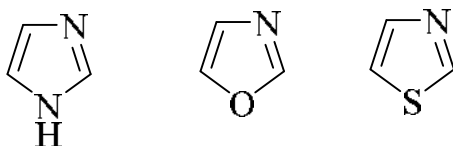


24. ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы гетероциклических соединений:

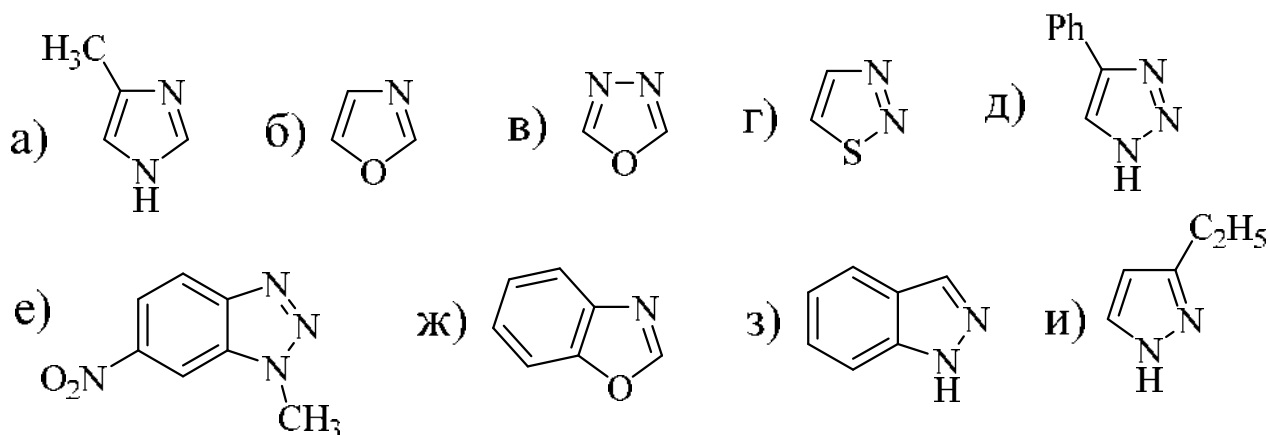
- а) 2-метилфуран; б) гетероауксин; в) фуран-2-карбоновая кислота; г) сукцинимид; д) 6,6'-дихлориндиго; е) тетрагидрофуран; ж) 1,2-диметилпиррол; з) 3-(2-аминоэтил)индол; и) грамин; к) 7-метокситрип-тамин; л) фурфурол; м) 3-метилиндол; н) тιοфен-2-сульфо-кислота; о) бензофуран; п) 1-фенил-3-метилпиразолон-5.

2. Расположите соединения в порядке увеличения ароматичности:



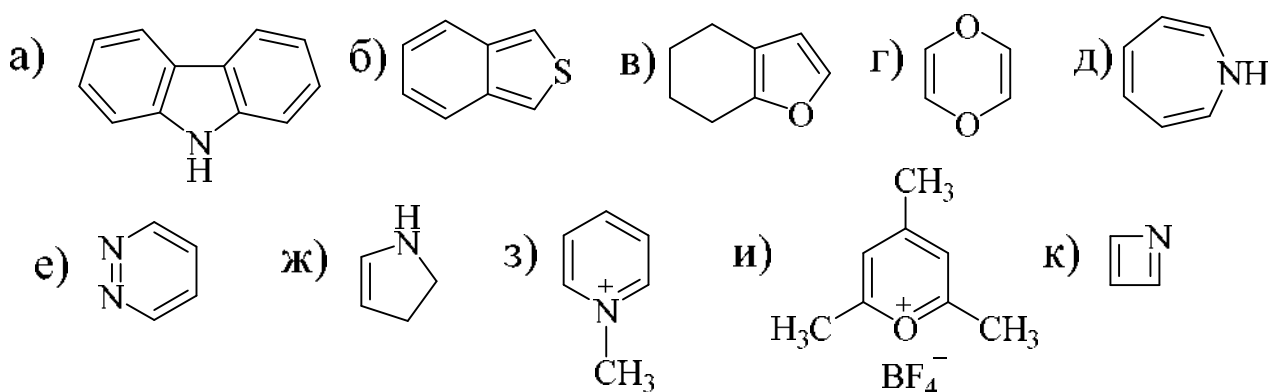
Дайте названия гетероциклам.

3. Назовите следующие азолы:



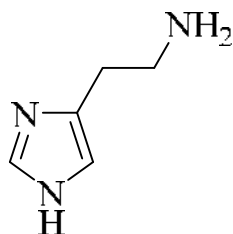
Для каких гетероциклов возможна таутомерия?

4. Какие из представленных гетероциклов являются ароматичными?



5. Почему дипольный момент фурана (0.67 D) меньше, чем тетрагидрофурана (1.7 D)? Каково его направление в обоих случаях?

6. Расположите атомы азота в гистамине в ряд по увеличению основности:



гистамин

7. Какой продукт и почему образуется при монобромировании тиофен-3-карбоновой кислоты?

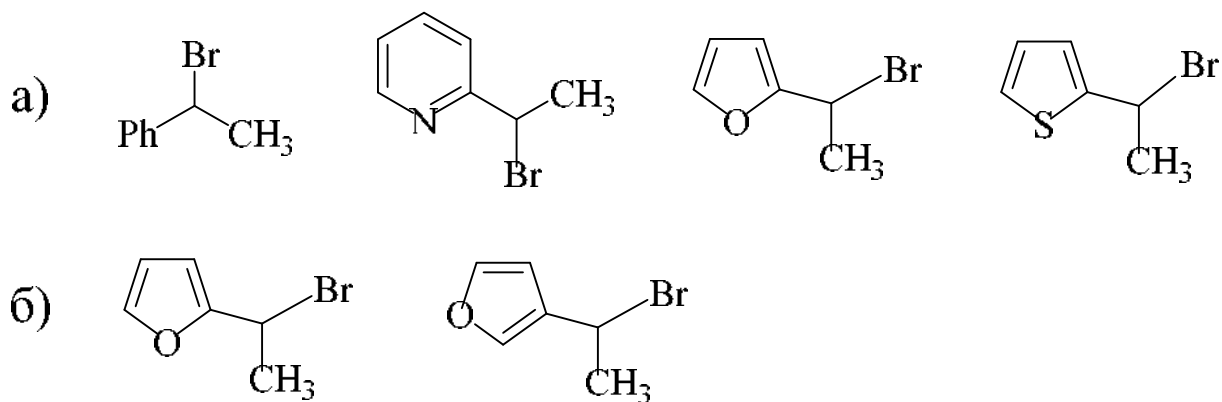
8. Почему пиррол протонируется по атому C-2, а не по атому азота?

9. Приведите атомно-орбитальные модели:

а) фурана; б) имидазола.

10. Пиррол при взаимодействии с минеральными кислотами образует неустойчивые соли, в то время как соль, полученная при взаимодействии пиррола с металлическим калием, весьма устойчива. Чем объясняется различие в стабильности солей?

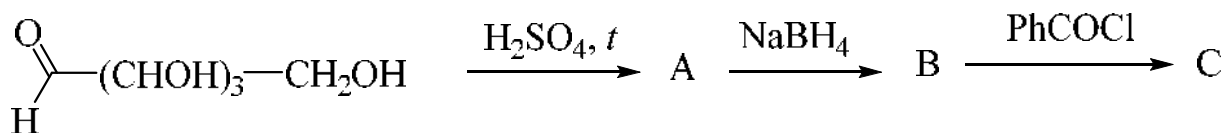
11. Расположите соединения в порядке увеличения скорости сольволиза в этаноле:



12. Напишите схемы превращений 2-фуранкарбальдегида:

а) в фуран; б) в тиофен; в) в 5-нитро-2-фуранкарбальдегид.

13. Расшифруйте схему превращений:

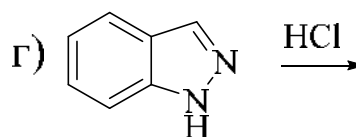
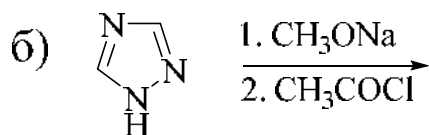
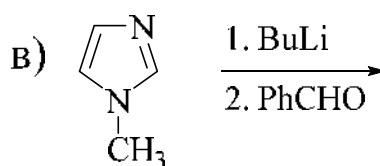
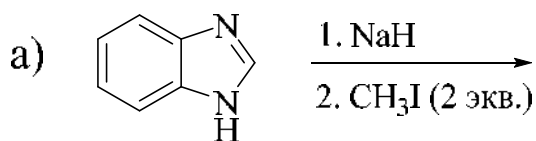


14. Напишите уравнения реакций пиррола с:

а) CH_3MgI , затем CO_2 ; б) NaNH_2 , затем CH_3I ; в) CH_3MgBr , затем PhCOCl .

15. Напишите для фурфурола реакцию Канниццаро, фууроиновою конденсацию (аналог бензоиновой конденсации), реакцию Перкина.

16. Напишите уравнения реакций с участием азолов:



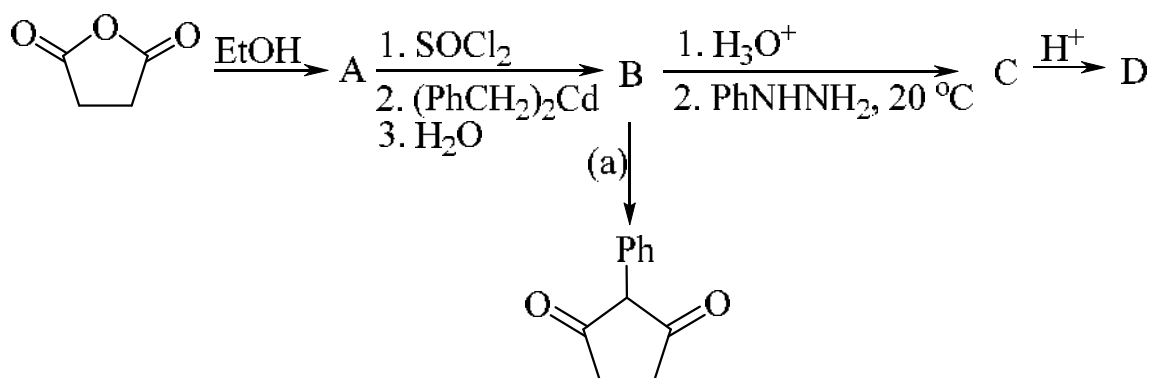
17. Напишите продукты взаимодействия ацетонилацетона с:

а) P_2O_5 ; б) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; в) P_2S_5 .

18. Предложите схемы получения:

а) фурилакриловой кислоты из фурана; б) 5-нитротиофен-2-карбоновой кислоты из тиофена; в) 1,5-диметилиндола-3-сульфоукислоты из 5-метилиндола; г) этилового эфира пиррол-2-карбоновой кислоты из пиррола.

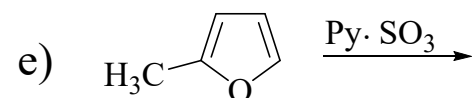
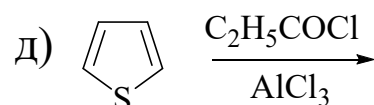
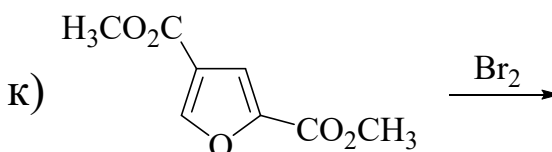
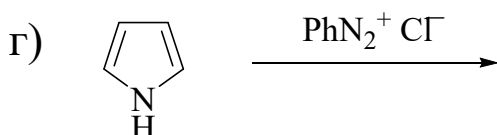
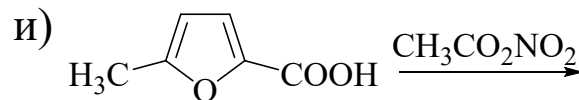
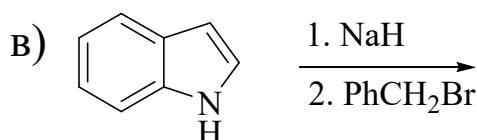
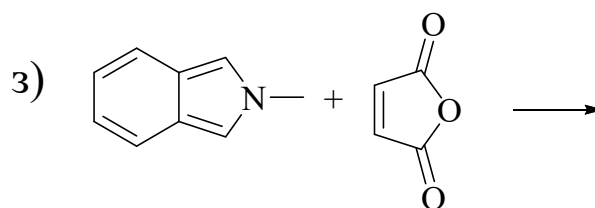
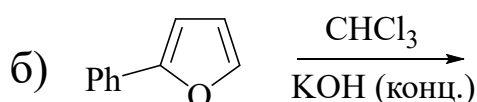
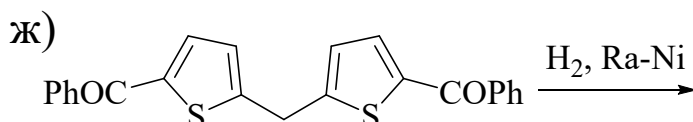
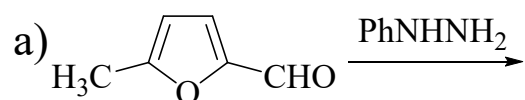
19. Расшифруйте неизвестные элементы в следующей цепи превращений:



20. Напишите уравнения реакций, происходящих при пропускании над нагретым до 450 °С оксидом алюминия (реакция Юрьева) следующих веществ:

а) 2-метилфурана с метиламином; б) тиюфена с этиламином; в) 2-метилпиррола с сероводородом.

21. Напишите уравнения реакций:

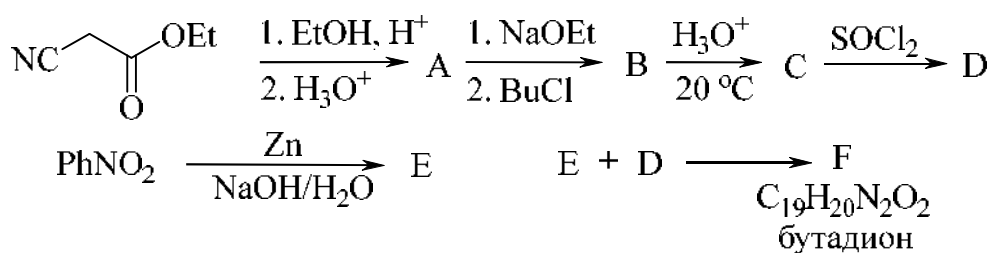


22. Предложите способ получения пиррола из янтарной кислоты и любых неорганических реагентов.

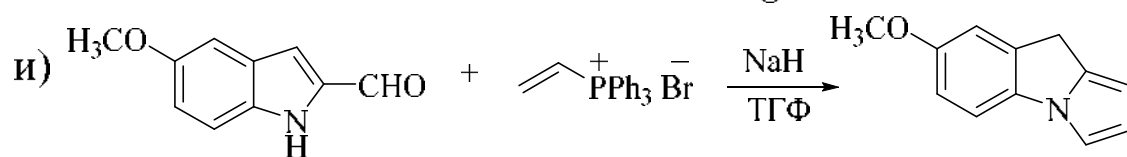
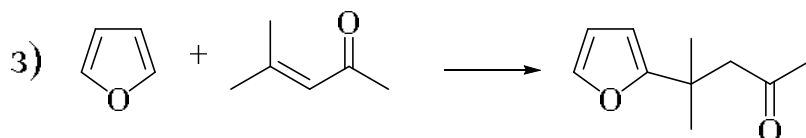
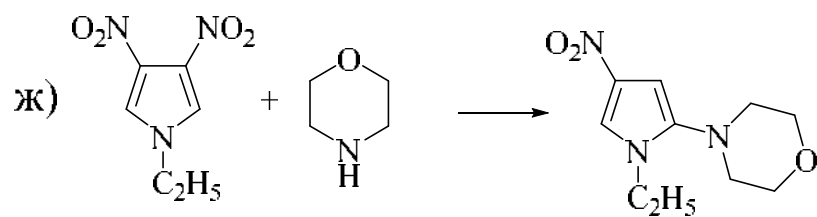
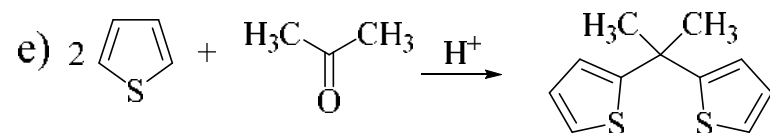
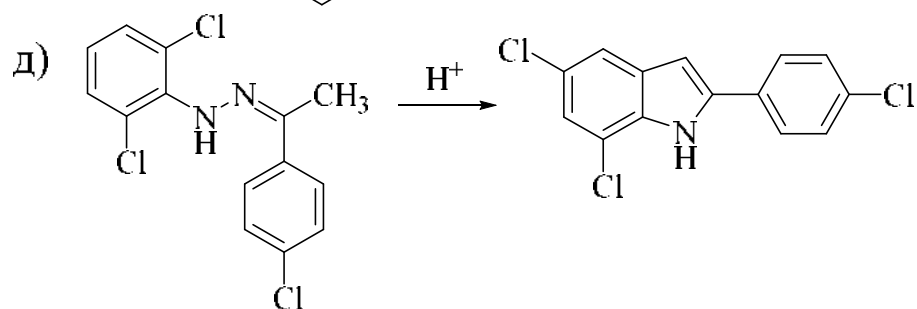
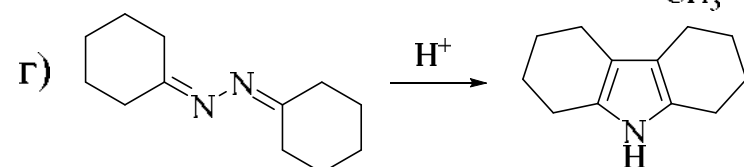
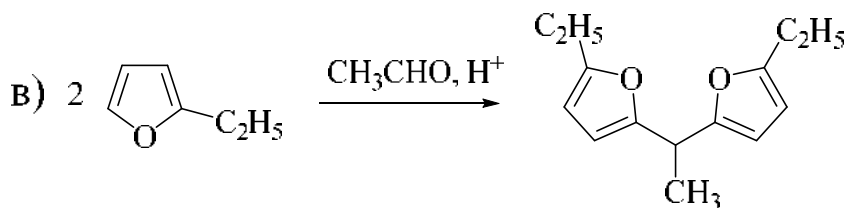
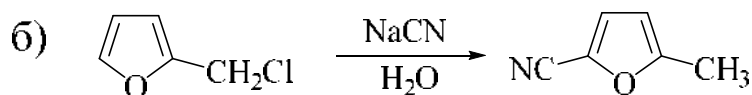
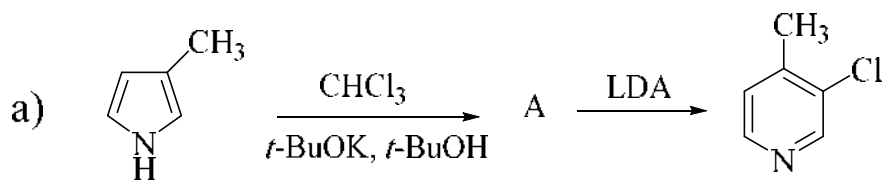
23. Предложите метод синтеза из неорганических соединений:

а) 3,4-дифенилтиофена; б) 2,5-дифенилпиррола; в) 1,3,5-триметилиндола.

24. Напишите структуры А–Е в синтезе лекарственного препарата бутадiona:



25. Приведите механизмы реакций:



26. Напишите механизм поликонденсации фурфурилового спирта в кислой среде.

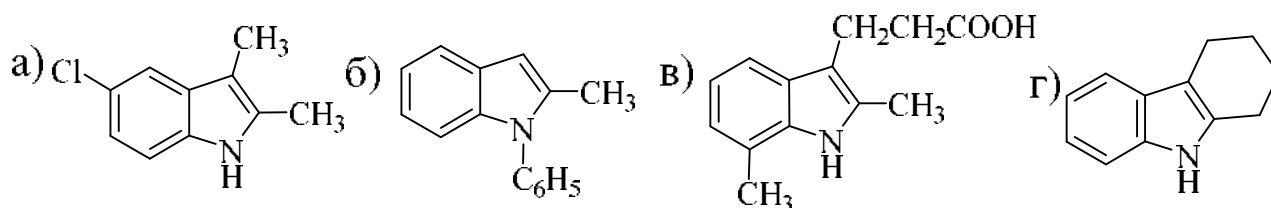
27. Какие дикетоны необходимо взять для получения:

а) 2,4-диметилтиофена; б) 2,3,5-трифенилтиофена?

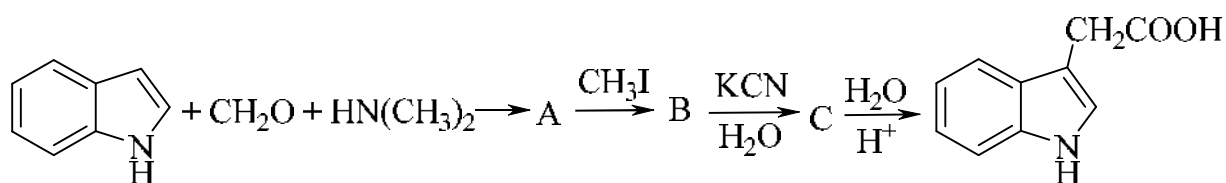
28. Какие дикарбонильные соединения надо взять, чтобы при дегидратации (либо совместной дегидратации с аммиаком или амином) получить следующие вещества:

а) 2,5-диметилфуран; б) 3,4-диметилпиррол; в) 1,2,5-триметилпиррол?

29. Приведите структурные формулы арилгидразинов и карбонильных соединений, необходимых для получения:



30. Расшифруйте схему получения гетероауксина:

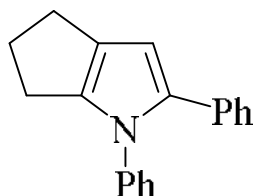


31. Какие дикарбоновые кислоты могут быть получены из продуктов взаимодействия:

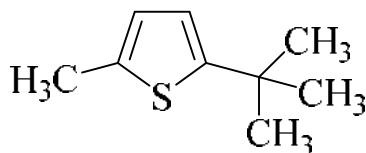
а) малеинового ангидрида и фурана; б) малеинового ангидрида и оксазола?

32. При взаимодействии фурана с нитроэтанолом в присутствии пиридина может быть получен нитробензол. Приведите механизм реакции.

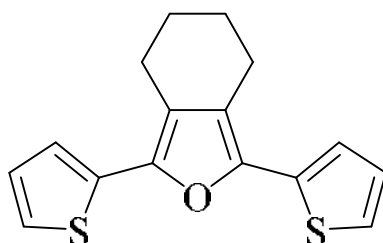
33. Из диэтиладипината, ацетофенона, анилина и любых необходимых реагентов получите:



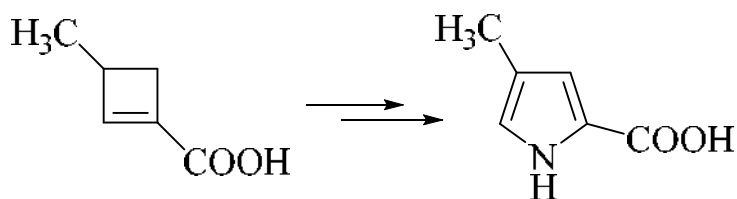
34. Из пинаколина, ацетоуксусного эфира и любых необходимых реагентов получите:



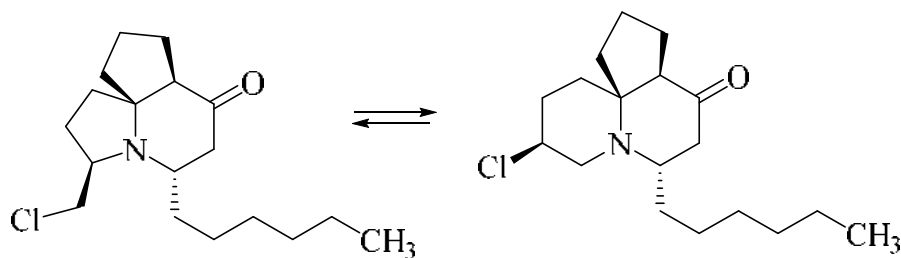
35. Из 1,2-циклогександикарбоновой кислоты, тιοфена и любых необходимых реагентов получите:



36. 4-Метилпиррол-2-карбоновая кислота является феромоном следа муравья *Atta texana*. 1/3 мг достаточно, чтобы пометить расстояние вокруг Земли, а каждый муравей содержит всего $3,3 \cdot 10^{-9}$ г этого вещества. Предложите способ синтеза феромона из 3-метилциклобутен-1-карбоновой кислоты.



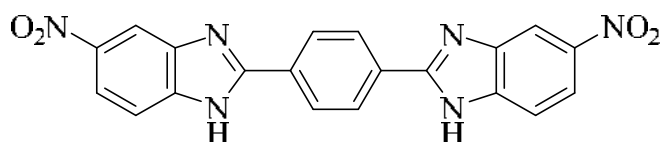
37. Алкалоиды цилиндрицины А и В легко превращаются друг в друга:



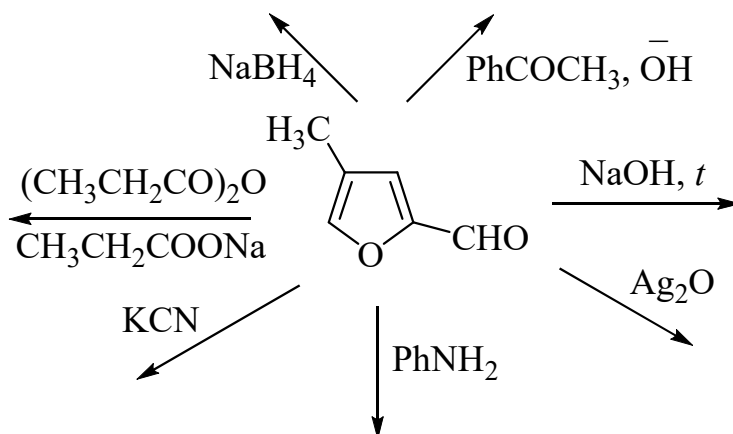
Напишите механизм изомеризации.

38. *o*-Фенилендиамин при нагревании с тиомочевинной образует 2-меркаптобензимидазол. Приведите механизм реакции. Как из этого соединения получить 2-бензимидазолсульфокислоту?

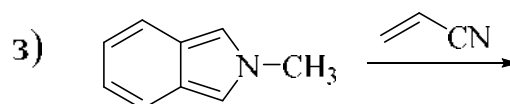
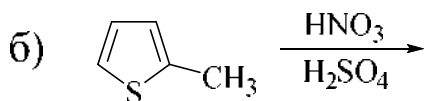
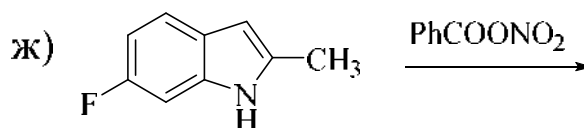
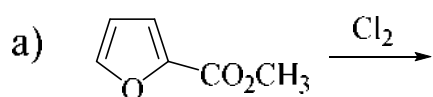
39. Из бензола, бромметана и любых неорганических веществ получите:

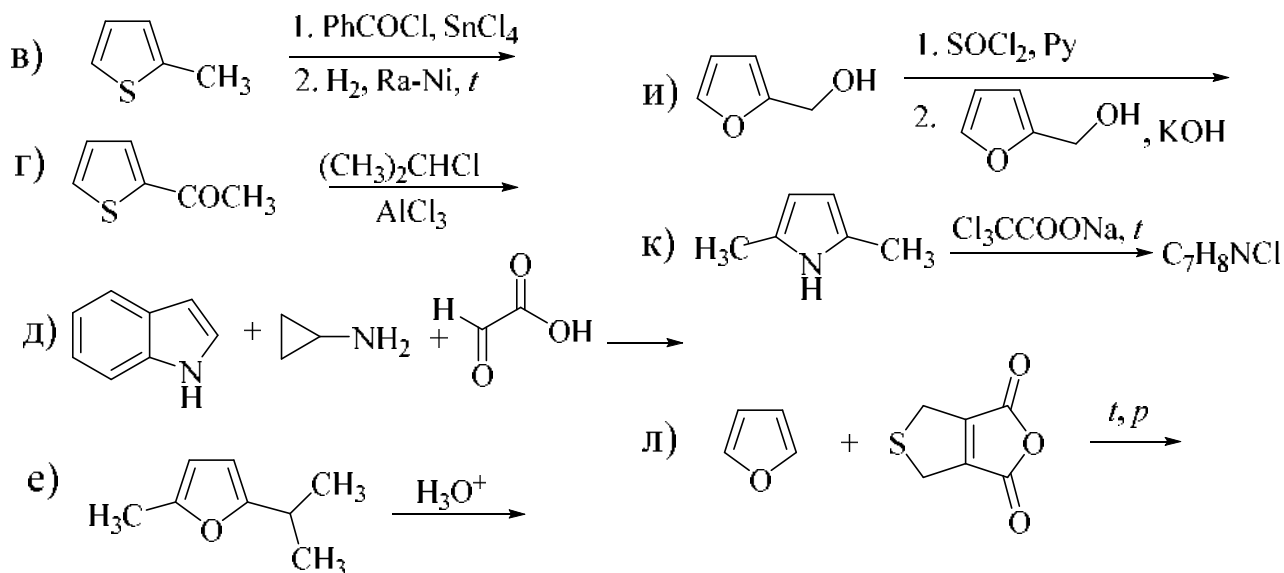


40. Напишите уравнения реакций с участием 4-метилфурфуrolа:

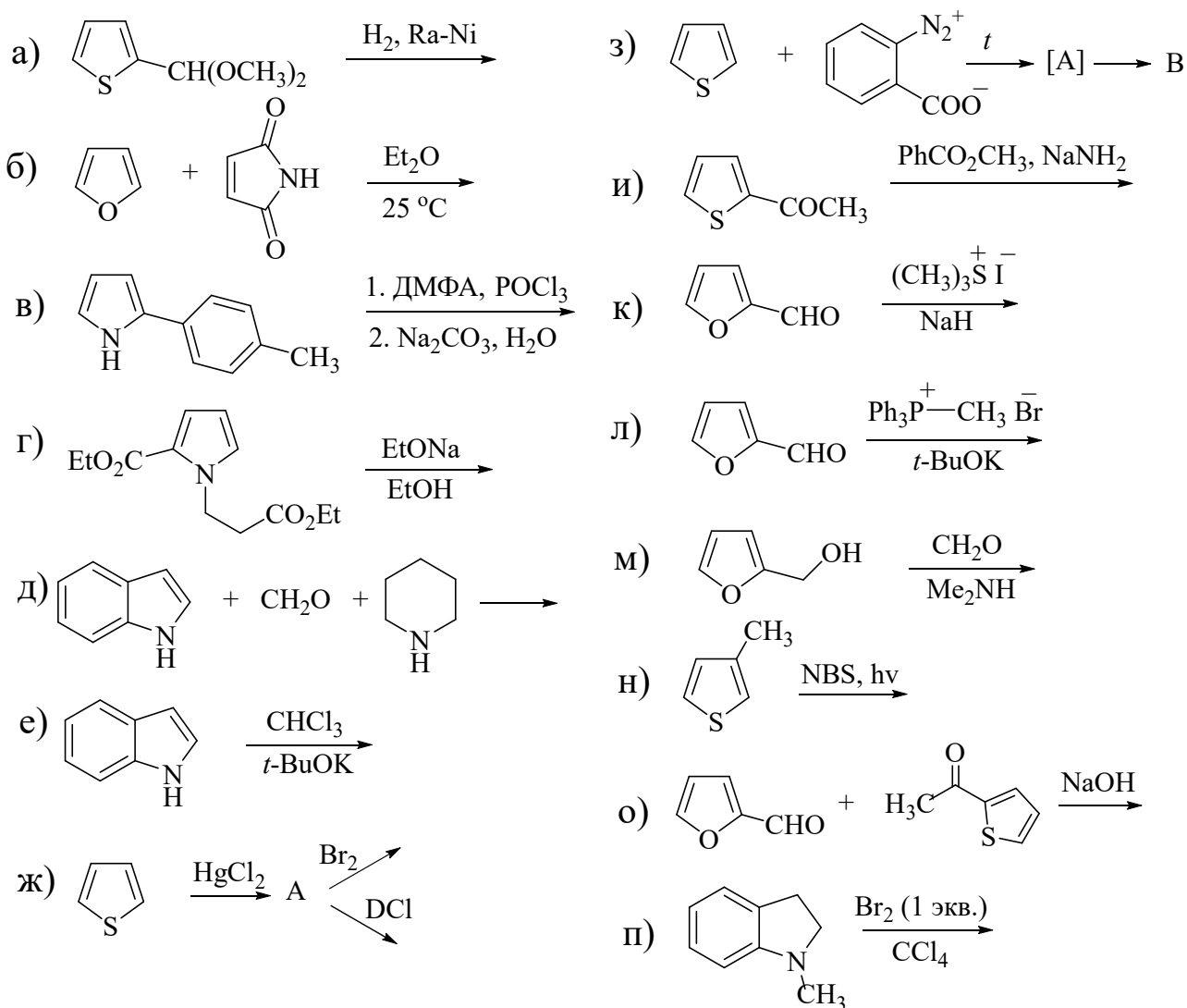


41. Напишите уравнения реакций:

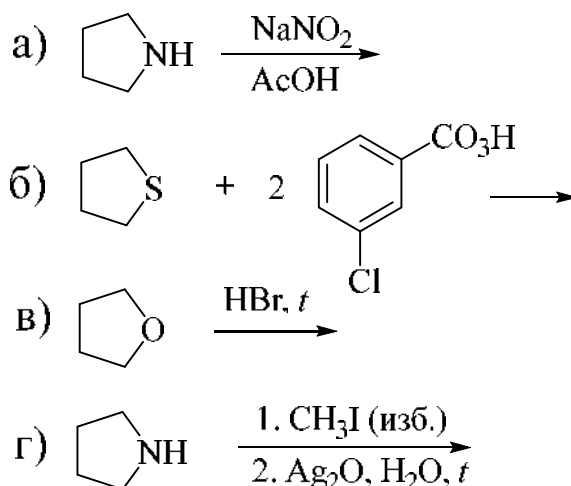




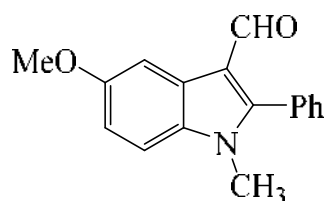
42. Какие продукты образуются в результате следующих превращений?



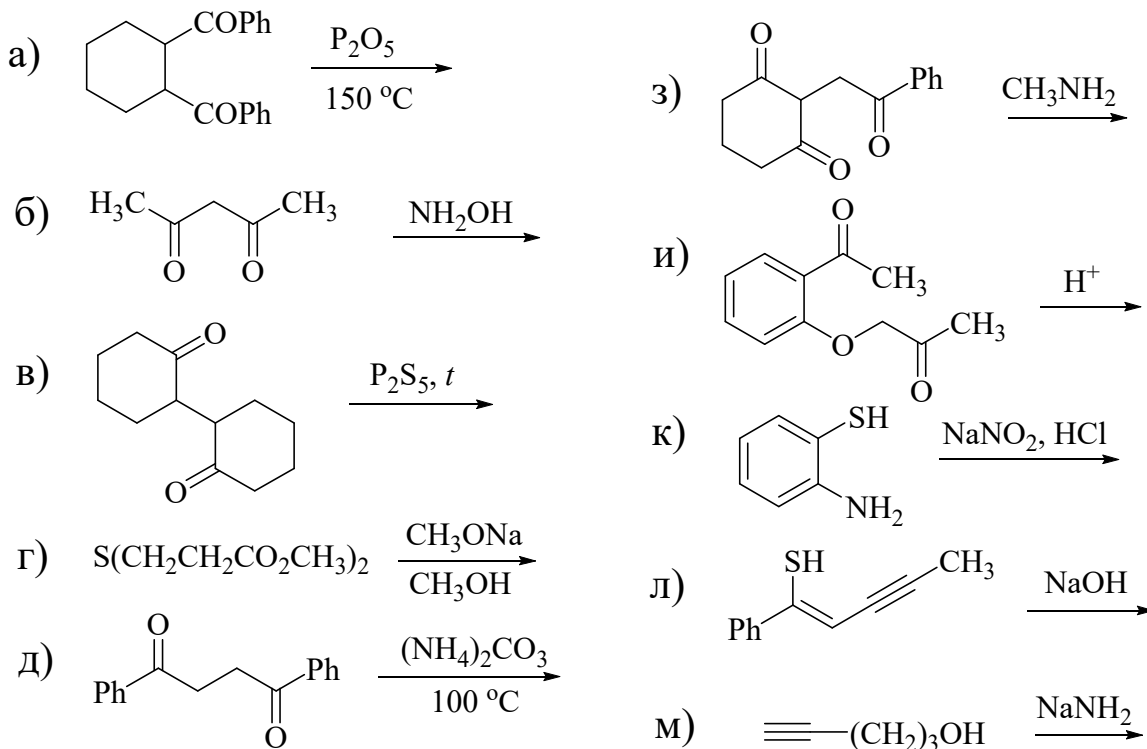
43. Напишите уравнения реакций с участием насыщенных пятичленных гетероциклов:

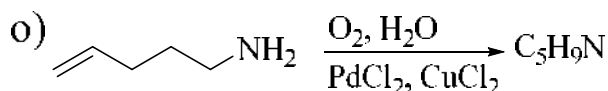
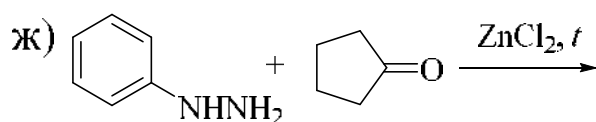
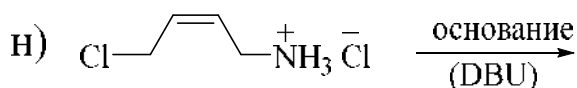
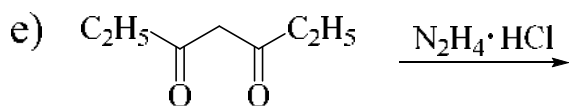


44. Из *n*-анизидина, ацетофенона и любых необходимых реагентов синтезируйте производное индола следующего строения:



45. Приведите уравнения реакций:





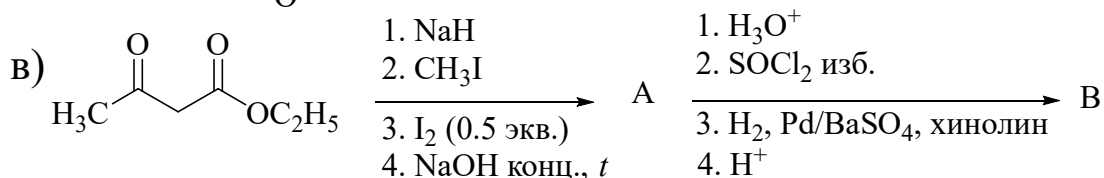
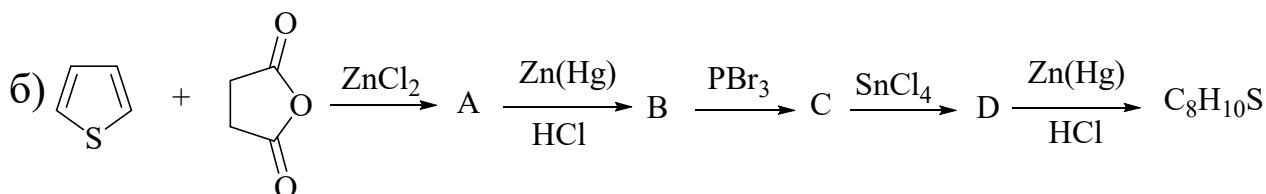
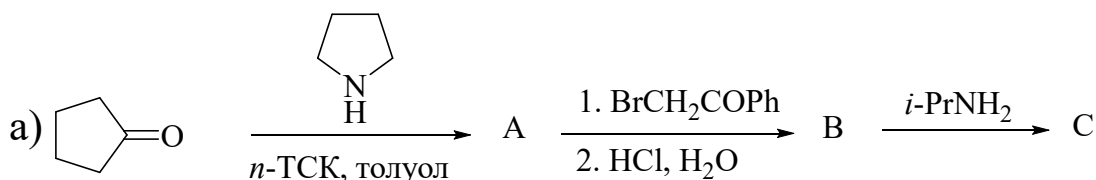
46. Получите из пиррола:

а) 2-пропилпирролидин; б) бутадиен-1,3; в) 3-хлорпиридин.

47. Из 4-метоксианилина, метиллевулината, 4-хлорбензойной кислоты и любых необходимых реагентов синтезируйте индометацин – препарат, применяемый для лечения артритов.

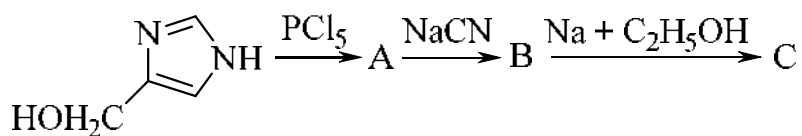


48. Расшифруйте схемы превращений:



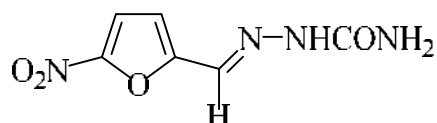
49. Из бензола, ацетона и неорганических реагентов получите *N*-фенил-2-метилиндол. Как его отличить от изомерного 3-метил-2-фенилиндола?

50. Один из биогенных аминов можно получить по следующей схеме:

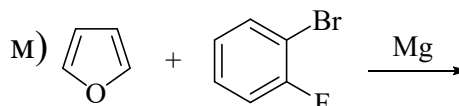
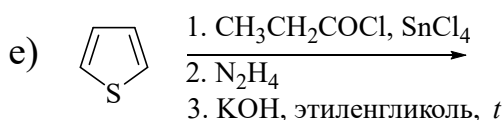
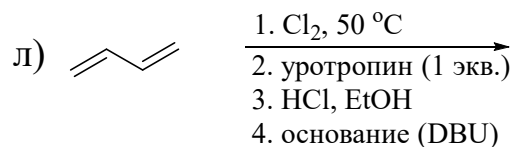
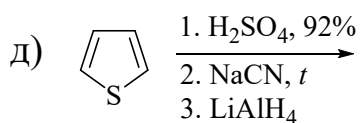
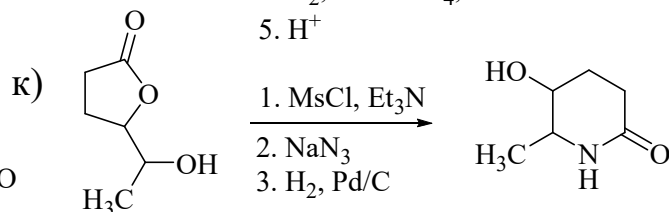
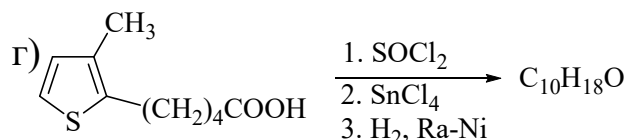
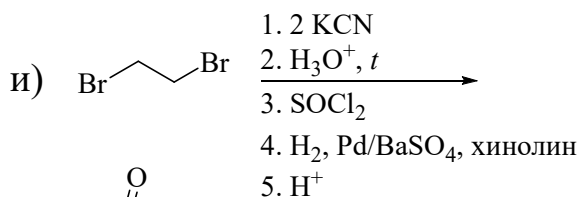
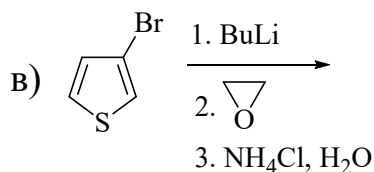
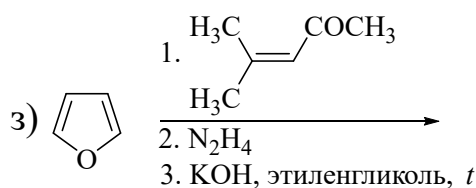
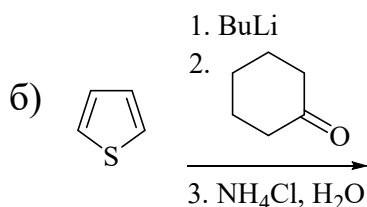
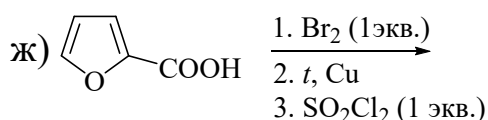
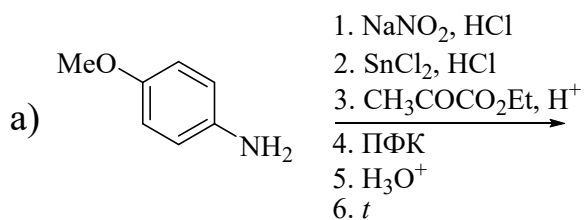


Приведите строение промежуточных и конечного продуктов. В результате декарбоксилирования какой α -аминокислоты получается этот амин в организме?

51. Получите антибактериальный препарат фурацилин из фурана и любых необходимых реагентов:



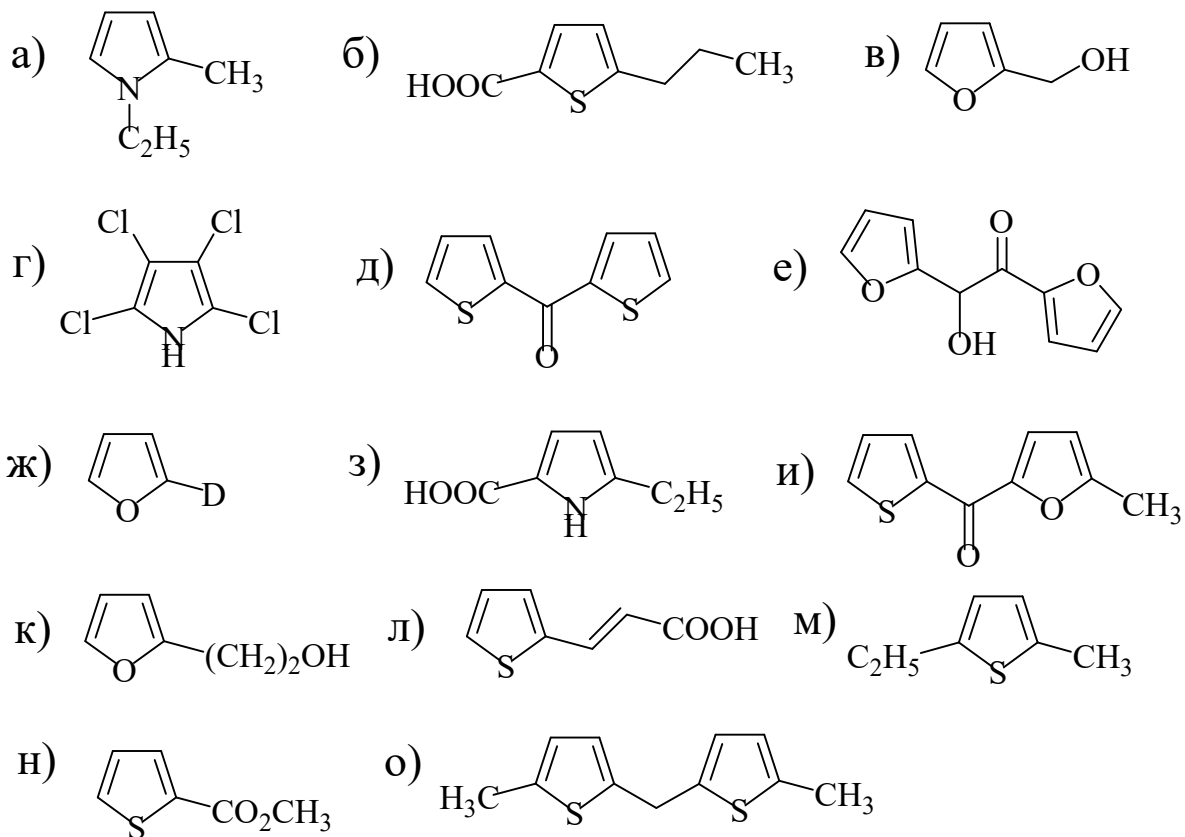
52. Расшифруйте схемы превращений:



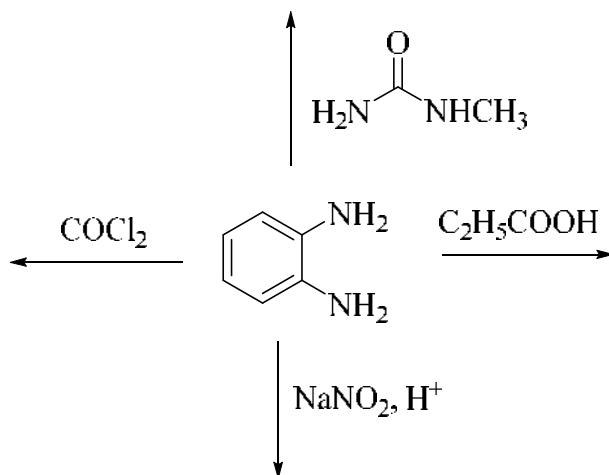
53. Какие производные индола образуются в условиях реакции Фишера из следующих соединений:

а) *n*-нитрофенилгидразон метилэтилкетона; б) фенилгидразон циклогексанона; в) *n*-хлорфенилгидразон ацетона; г) *n*-метоксифенилгидразон пировиноградной кислоты.

54. Из пиррола, фурана или тиафена и любых необходимых реагентов получите следующие соединения:



55. Напишите уравнения следующих реакций:

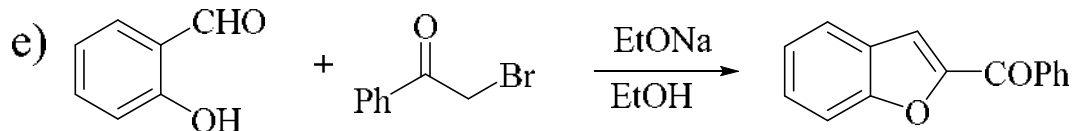
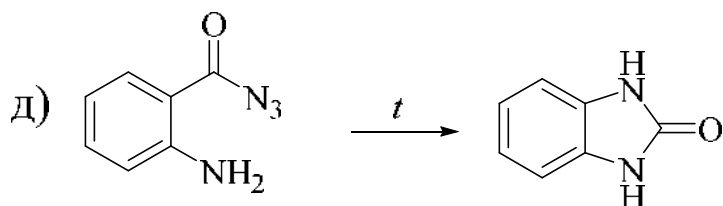
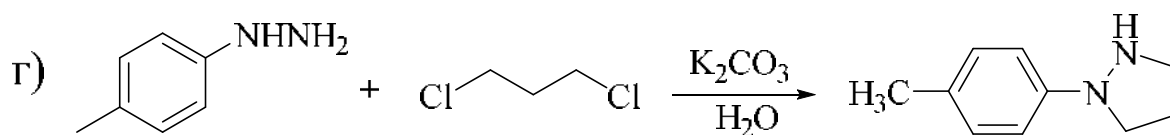
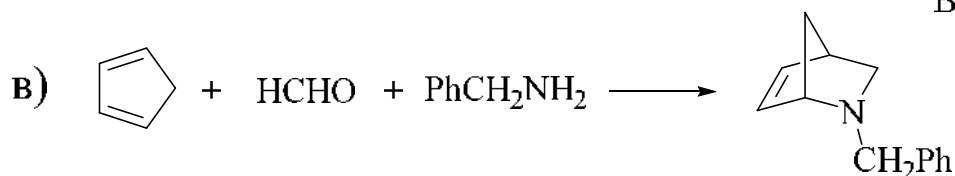
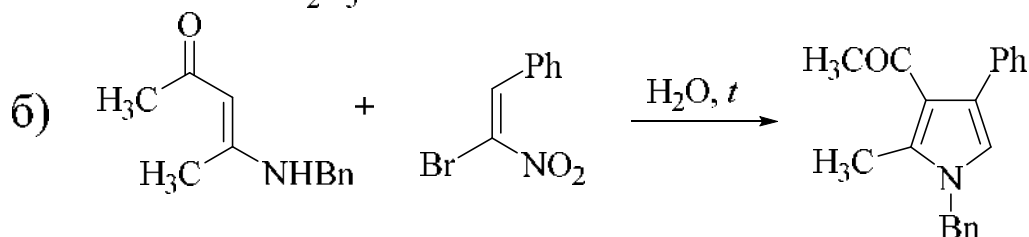
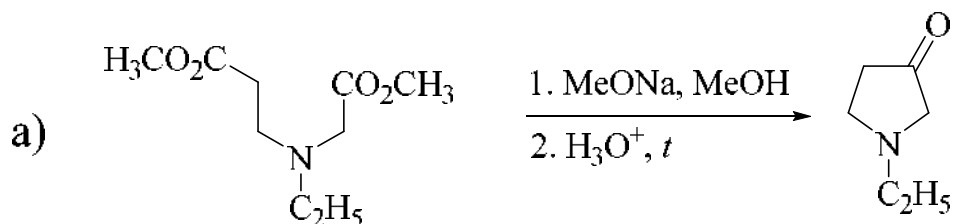


56. Как из индола получить индол-5-карбоновую кислоту?

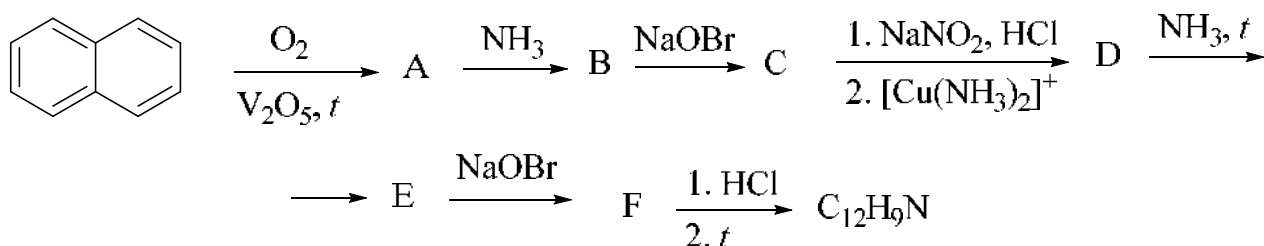
57. Из ацетоуксусного эфира и любых необходимых реагентов получите 2,3,4,5-тетраметилфуран.

58. Из ацетона, ацетофенона и любых необходимых реагентов получите 2-метил-5-фенилтиофен.

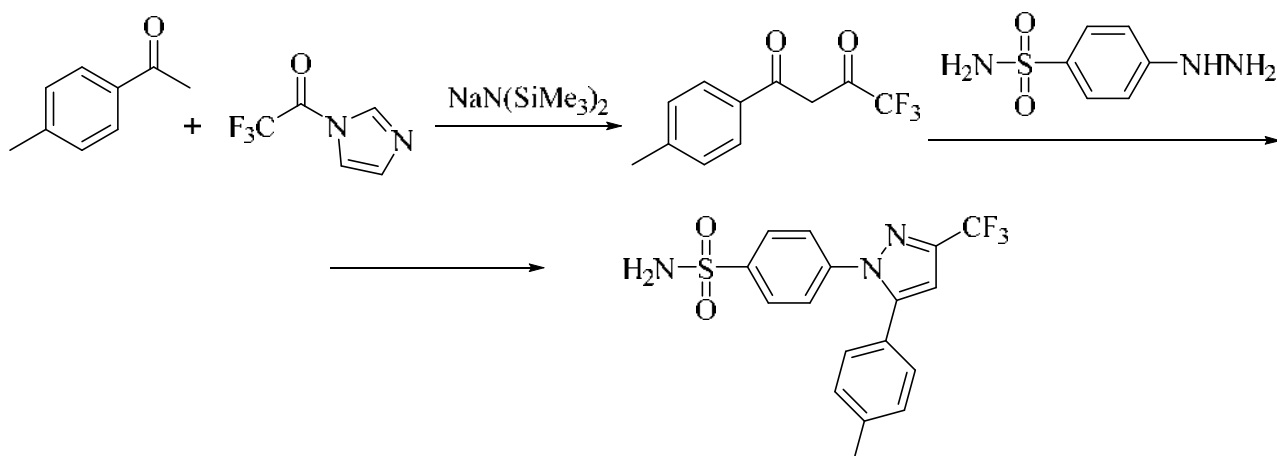
59. Приведите механизмы реакции:



60. Расшифруйте схему превращений:

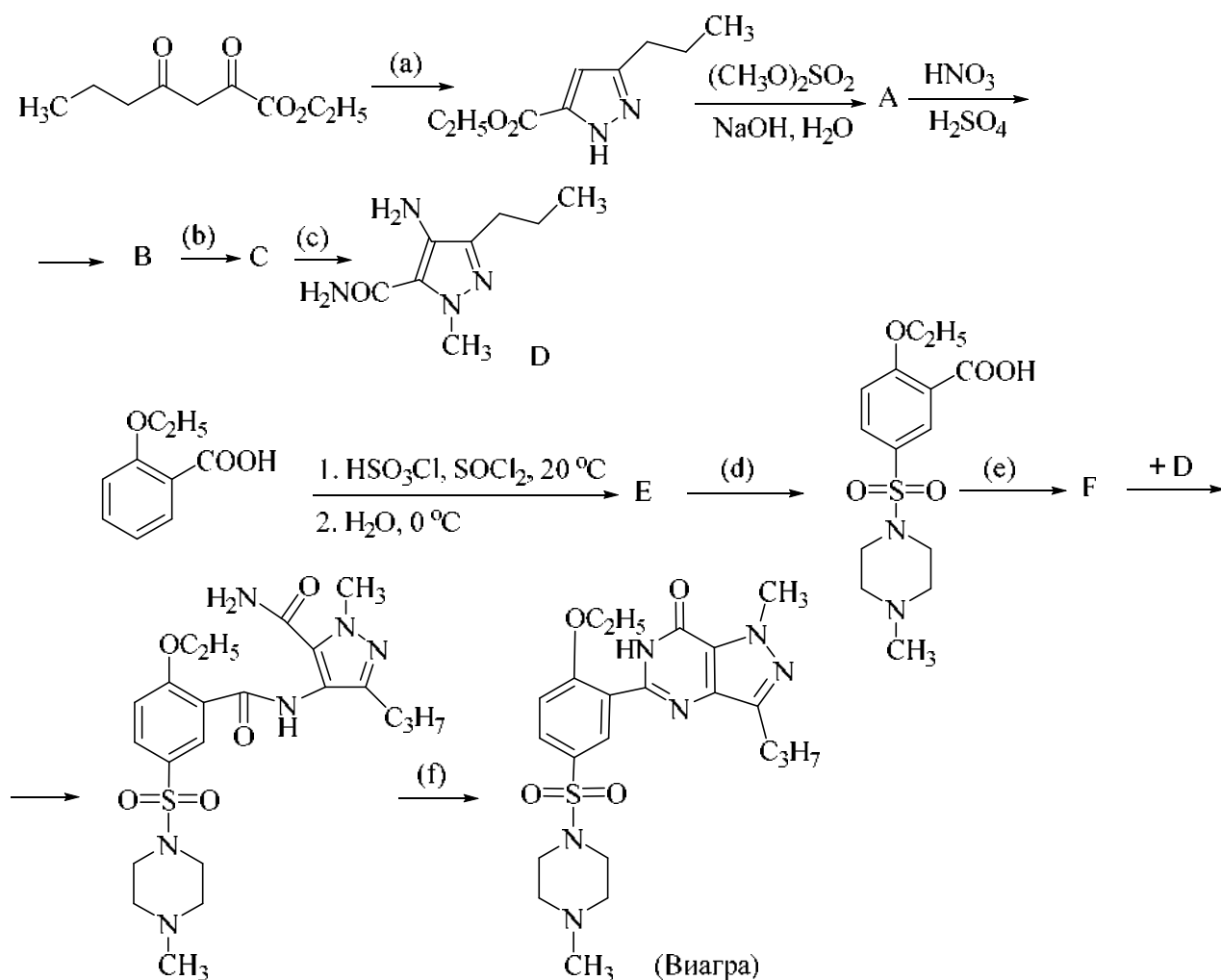


61. Нестероидный противовоспалительный препарат целебрекс может быть получен по следующей схеме:

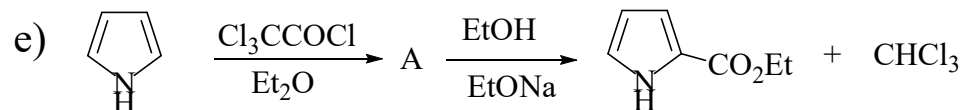
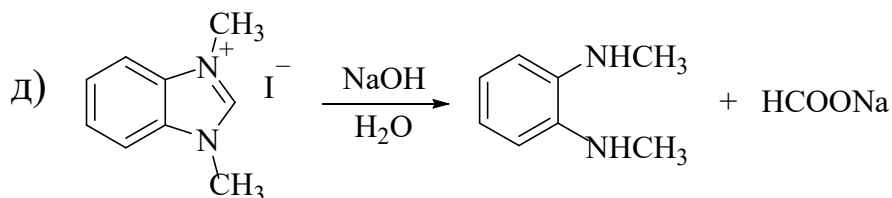
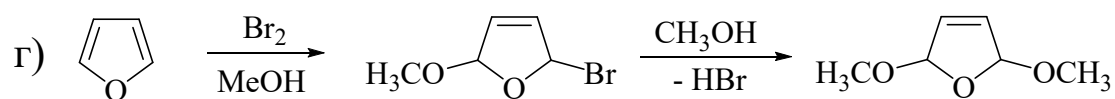
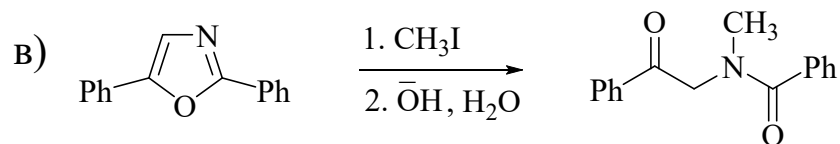
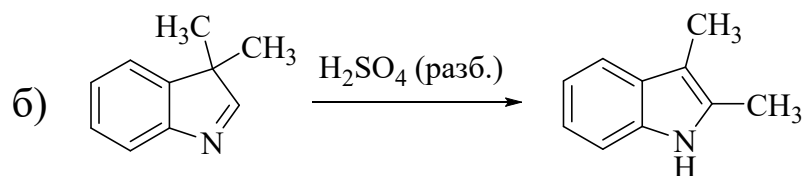
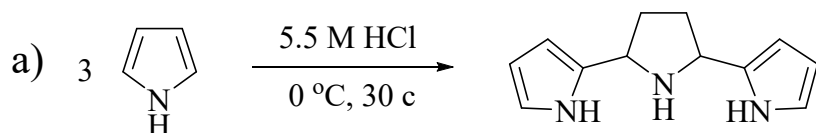


Приведите механизмы обеих стадий.

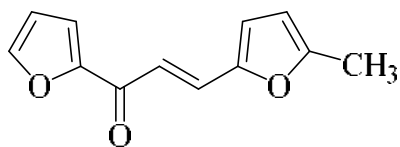
62. Расшифруйте схему превращений:



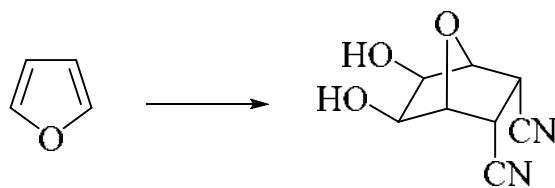
63. Приведите механизмы реакций:



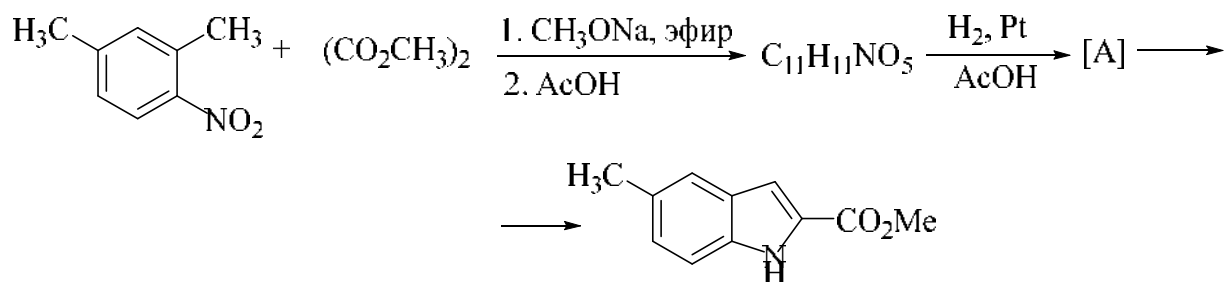
64. Из фурфурола и любых необходимых реагентов, не содержащих фурановый цикл, получите:



65. Каким образом можно осуществить следующее превращение:

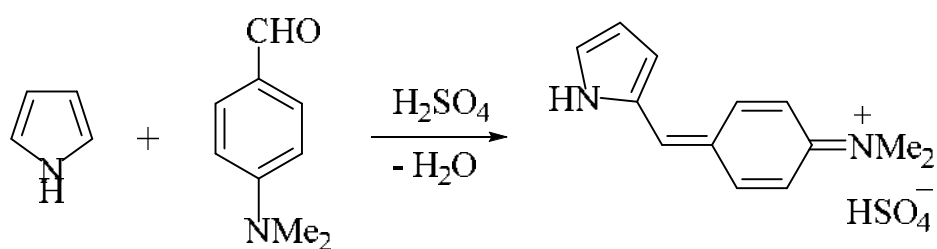


66. На приведенной ниже схеме представлен синтез индолов по Рейс-серту:



Расшифруйте схему, приведите механизмы первой и последней стадий.

67. Реагент Эрлиха (4-диметиламинобензальдегид) используется для обнаружения пирролов и индолов:



Приведите механизм данного превращения.

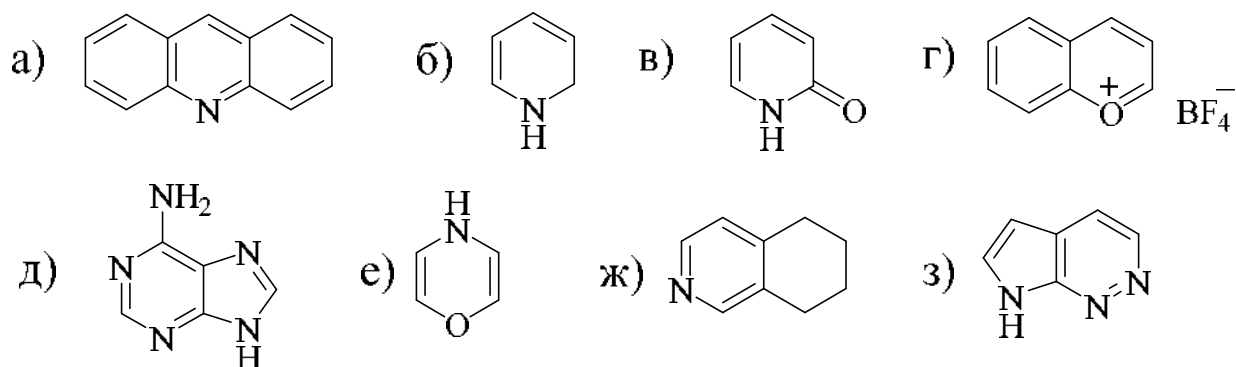
25. ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы соединений:

- а) 2,5-диоксопиперазина; б) 1-этилизохинолина; в) 3-метилпиридина;
г) хинолин-2-карбоновой кислоты; д) 2-изопропилпиримидина;
е) 2-аминопиридина; ж) (*S*)-3-(1-метил-2-пирролидинил)пиридина;
з) *N*-оксида 3-хлорпиридина; и) акридина; к) 4-метил-1,3-диоксана;
л) бромида 2-метилизохинолиния; м) 5-бром-1,2,4-триазина; н) тетра-
фторбората *N*-нитропиридиния; о) 1,4-дигидропиридина.

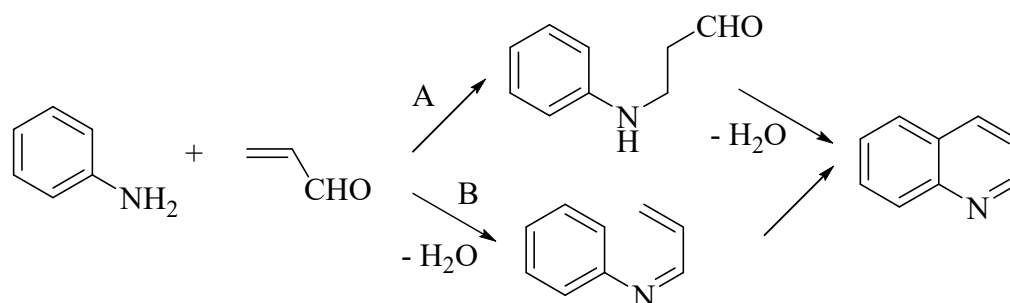
2. Как можно объяснить тот факт, что пиридин смешивается с водой в любых соотношениях, тогда как пиррол в ней плохо растворим?

3. Какие из представленных гетероциклов являются ароматическими:



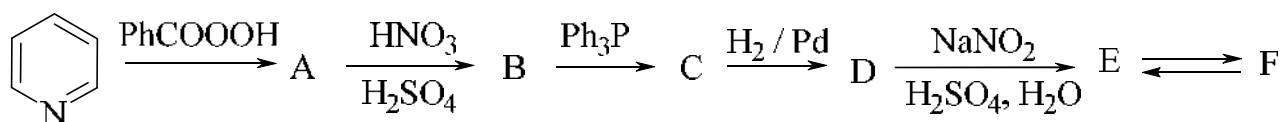
Для каких из них возможна таутомерия?

4. Для взаимодействия анилина с акролеином (с последующей циклизацией и окислением в хинолин) можно написать два механизма:



Как экспериментально доказать, какой из путей реализуется?

5. Заполните схему превращений, назовите полученные соединения:



6. Для 4-(диметиламино)пиридина (ДМАР) $pK_{BH^+} = 9.9$, а для пиридина $pK_{BH^+} = 5.2$. Как можно объяснить значительно более высокую основность ДМАР?

7. Какие вещества образуются при синтезе Скраупа, если в качестве исходных веществ взяты:

а) *o*-толуидин и глицерин; б) *m*-толуидин и глицерин; в) *o*-аминофенол и глицерин?

8. Какие вещества образуются в синтезе Дёбнера – Миллера, если в качестве исходных взяты:

а) *n*-толуидин и этаналь; б) *m*-толуидин и пропаналь?

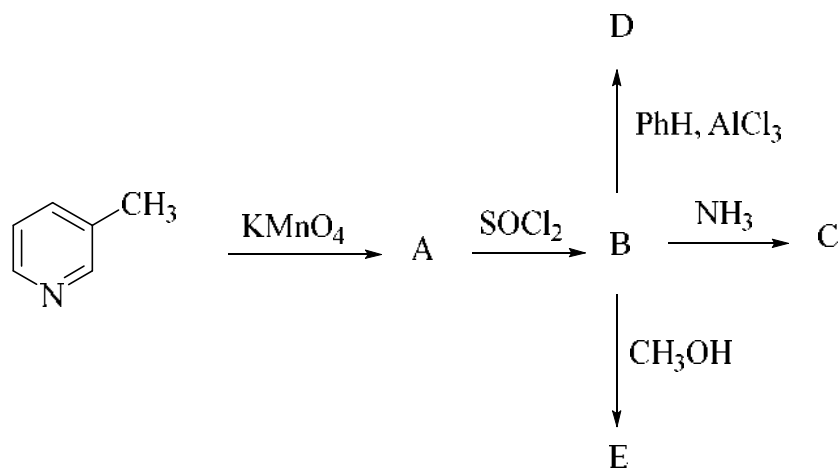
9. При гидрировании хинолин можно превратить в тетра- и декагидрохинолины. Напишите схемы этих превращений и укажите, какой из продуктов гидрирования будет обладать большей основностью и почему.

10. Поясните, почему при окислении хинолина преимущественно затрагивается бензольное кольцо с образованием хинолиновой кислоты, а при окислении 2-аминохинолина – пиридиновое кольцо с образованием фталевой кислоты?

11. Что образуется при взаимодействии 2-гидроксипиридина с:

а) иодэтаном; б) диазометаном?

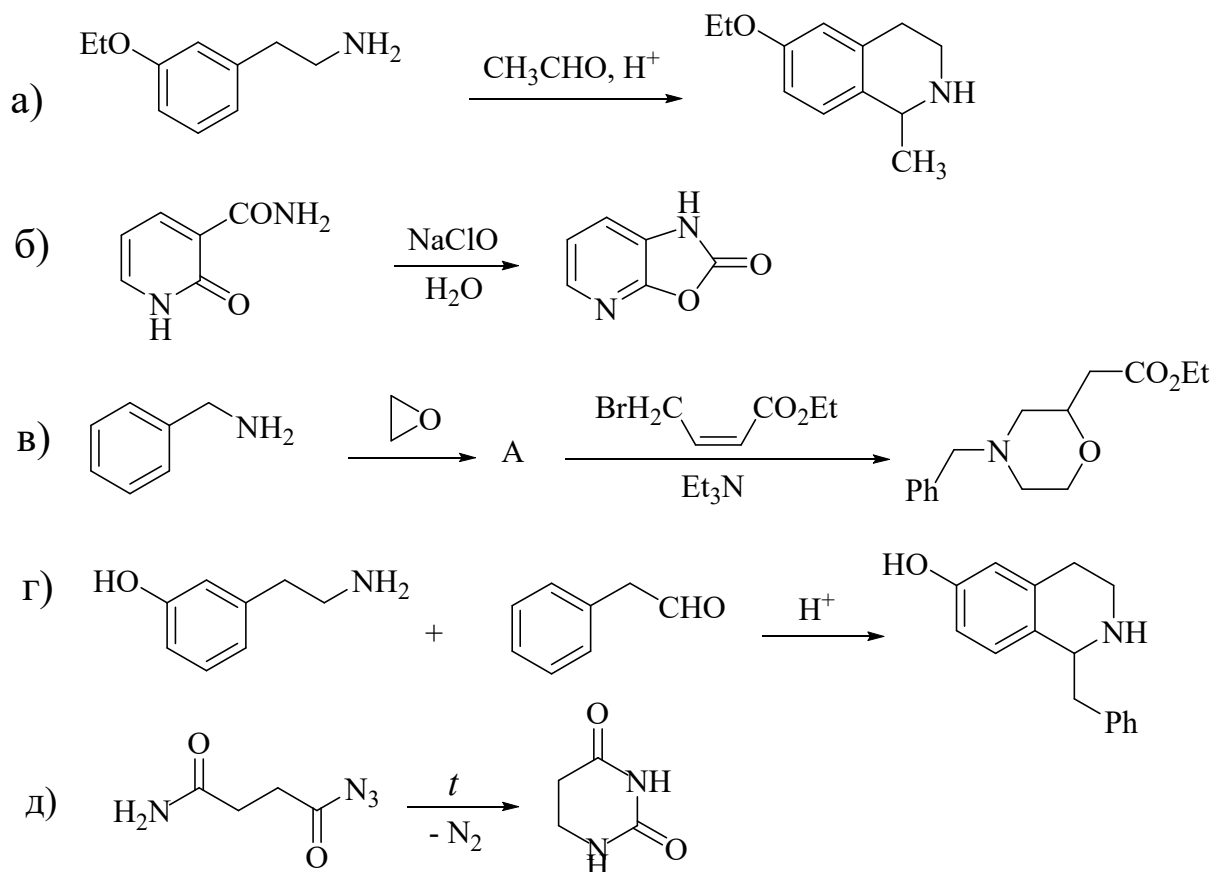
12. Расшифруйте схему превращений:



13. При взаимодействии винилэтилового эфира с метилвинилкетонem в присутствии гидрохинона было получено соединение **A**, которое при кипячении с разбавленной уксусной кислотой и последующем действии хлоргидрата гидроксилamina дает продукт состава C_6H_7N . Установите строение конечного и промежуточных соединений. Приведите механизмы реакций. Какую роль играет гидрохинон в первой реакции?

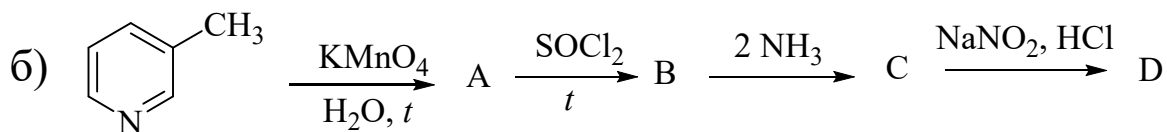
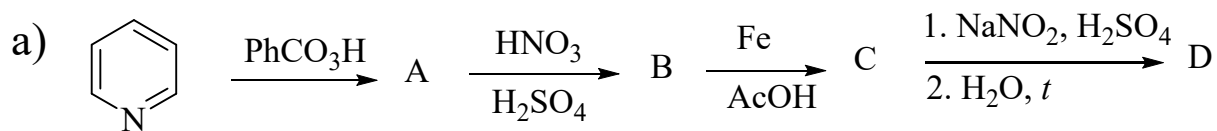
14. Определите структурную формулу соединения $C_5H_3NBr_2$, которое при обработке $NaNH_2$ в жидком аммиаке и последующем полном гидрировании дает 1,5-диаминопентан.

15. Приведите механизмы следующих реакций:



16. При взаимодействии анилина с гептандионом-3,5 в присутствии серной кислоты получено соединение состава $C_{13}H_{15}N$. Установите его строение, приведите механизм образования.

17. Напишите схемы превращений:

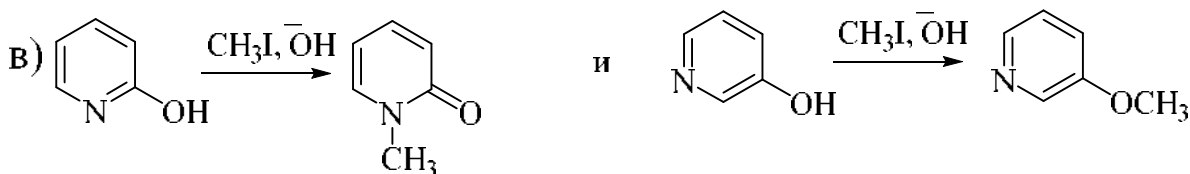
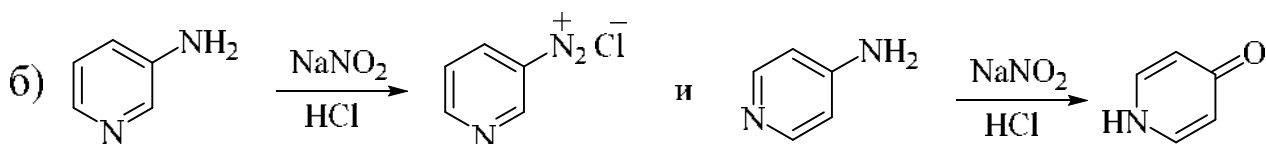
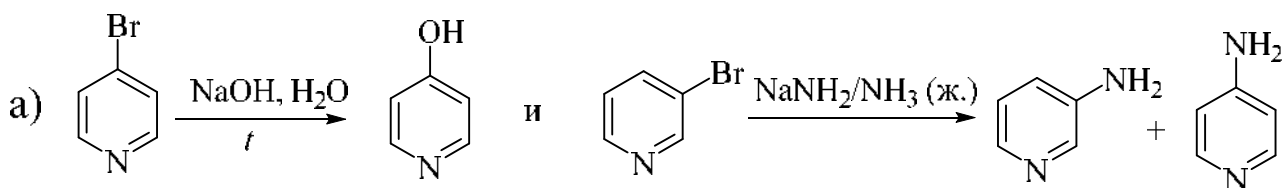


18. Почему при нитровании изохинолина преимущественно образуется 5-нитроизохинолин, а при аминировании по Чичибабину – 1-аминоизохинолин?

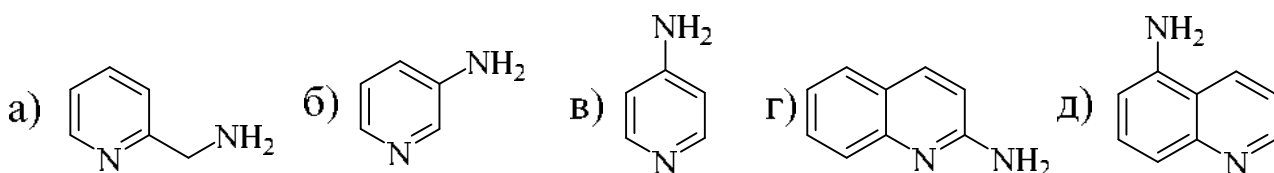
19. Получите из пиридина:

а) 2-, 3- и 4-аминопиридины; б) 2-фенилпиридин; в) 2-пиридон; г) никотиновую кислоту.

20. Объясните различное поведение производных пиридина в следующих реакциях:



21. Какие продукты образуются при взаимодействии представленных ниже аминов с NaNO_2 в кислой среде при 0 °С?

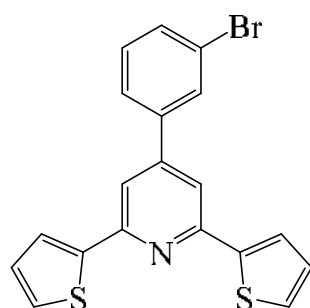


22. Приведите механизм анионной полимеризации 2-винилпиридина под действием бутиллития.

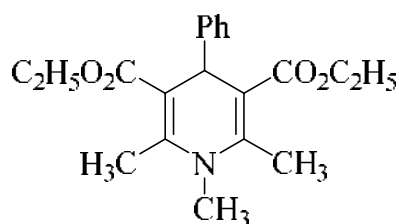
23. Предложите метод синтеза 1,4-диметилизохинолина из бензола, уксусной кислоты и неорганических реагентов. Укажите строение продукта его взаимодействия с бензальдегидом в присутствии щелочи при нагревании.

24. Из циклогексанона, винилфенилкетона и любых необходимых реагентов получите 2-фенил-5,6,7,8-тетрагидрохинолин.

25. Из бензальдегида, тиофена и других необходимых реагентов получите замещенный пиридин:

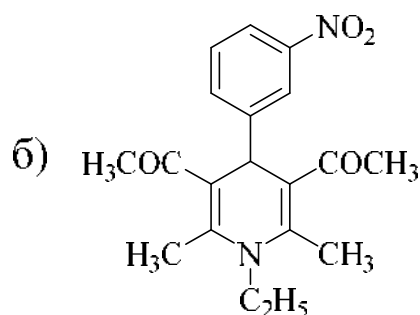
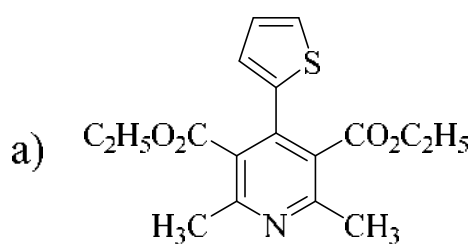


26. Из бензальдегида, ацетоуксусного эфира и метиламина получите по Ганчу дигидропиридин следующего строения:

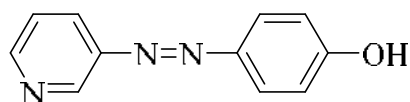


Приведите механизм конденсации.

27. Какие исходные соединения необходимо использовать, чтобы по Ганчу получить следующие продукты:

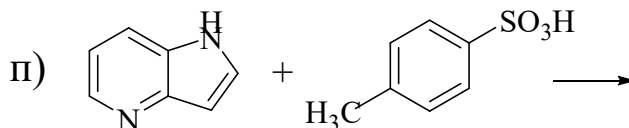
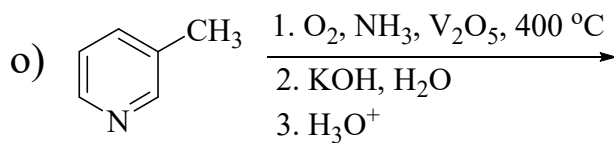
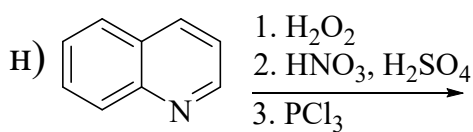
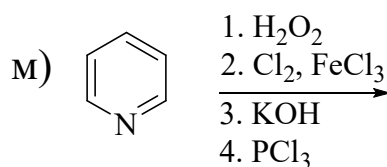
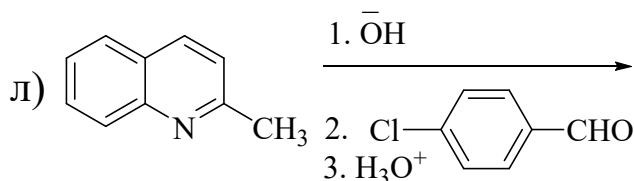
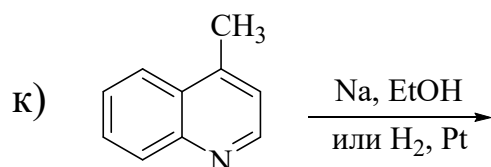
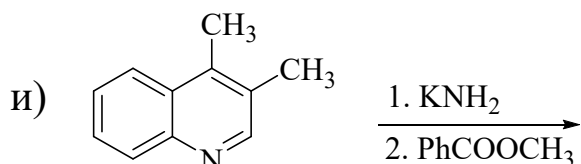
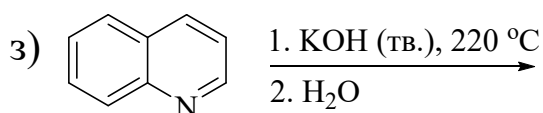
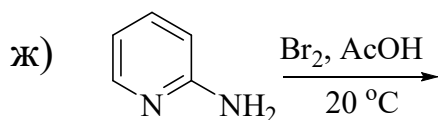
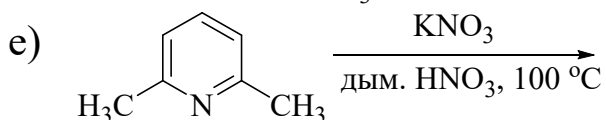
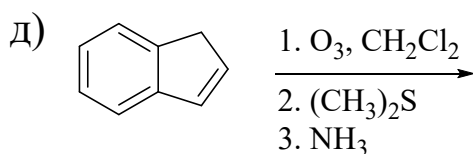
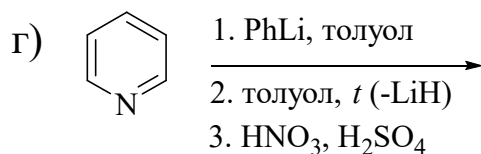
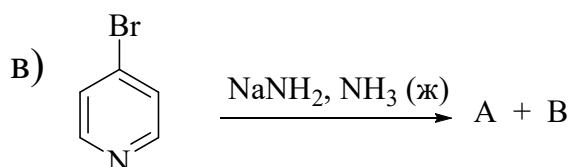
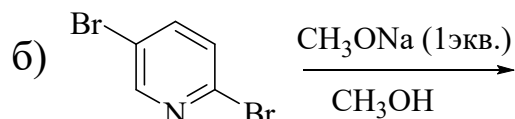
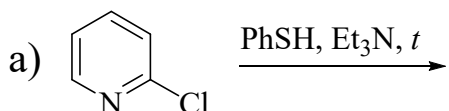


28. Из 3-нитропиридина получите азокраситель следующего строения:



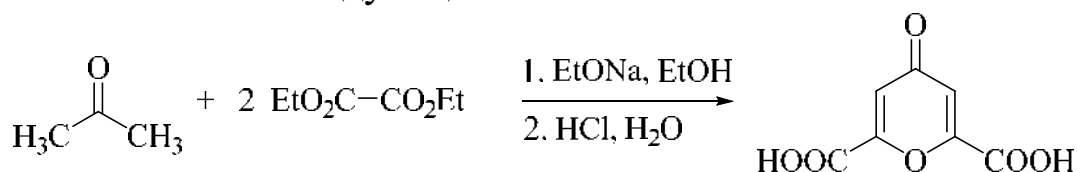
Приведите его название.

29. Напишите уравнения реакций:



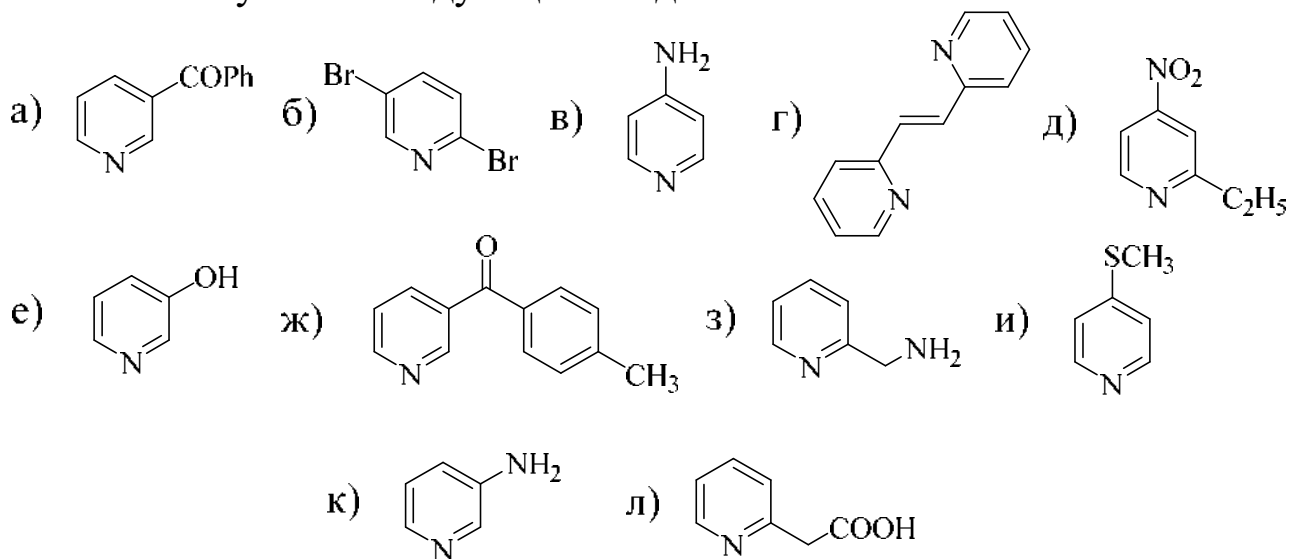
30. Из пиридина получите все изомерные бромпиридины.

31. Хелидоновая кислота (γ-пирон-2,6-дикарбоновая кислота), впервые выделенная из чистотела, может быть получена из ацетона и диэтилоксалата по следующей схеме:

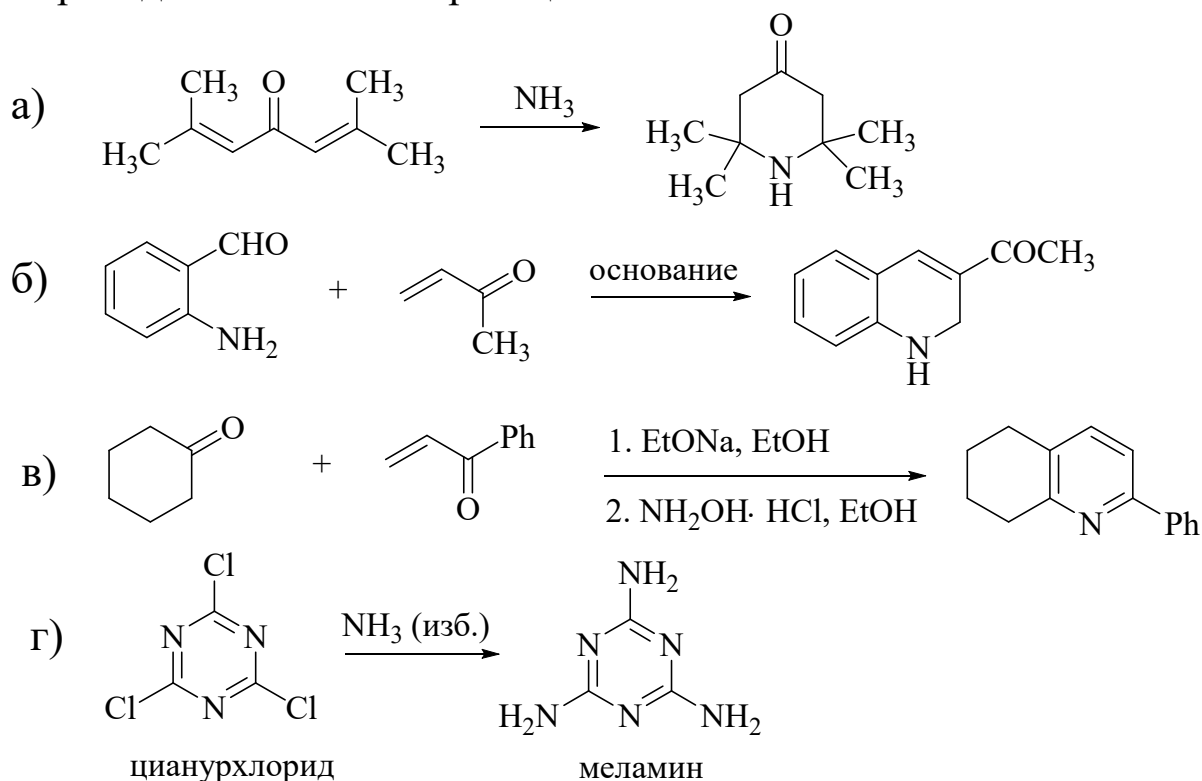


Приведите механизм реакции.

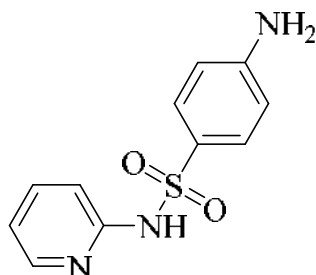
32. Из пиридина и любых необходимых реагентов предложите способы получения следующих соединений:



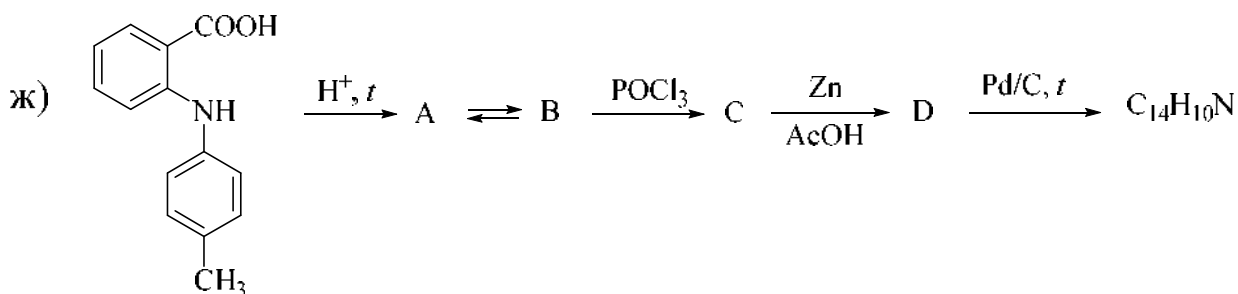
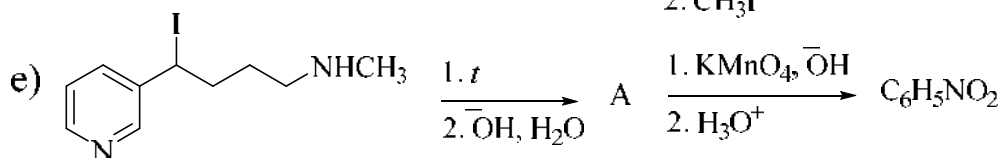
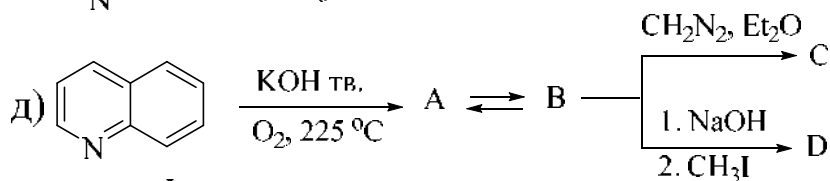
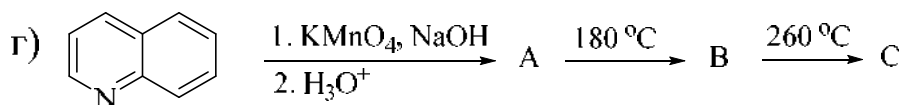
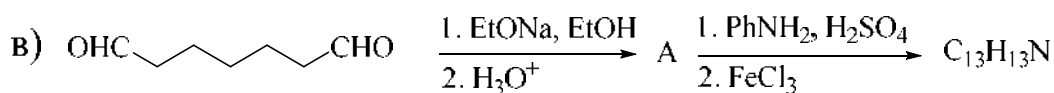
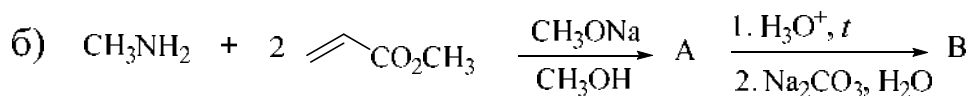
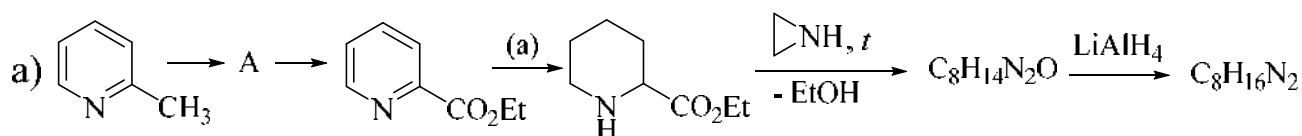
33. Приведите механизмы реакций:



34. Из пиридина, анилина и любых необходимых реагентов синтезируйте антимикробный препарат сульфидин.



35. Расшифруйте схемы превращений:

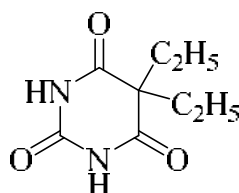


36. Перуанский палочник *Oreophoetes peruana* использует хинолин как средство защиты от хищников (лягушек, муравьев, пауков). Предложите не менее 3-х способов получения незамещенного хинолина.

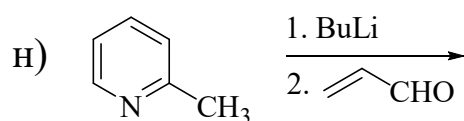
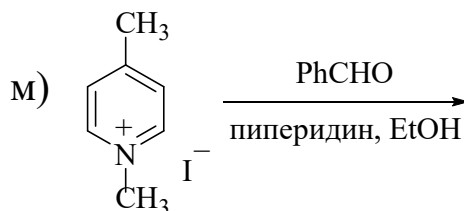
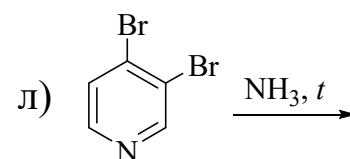
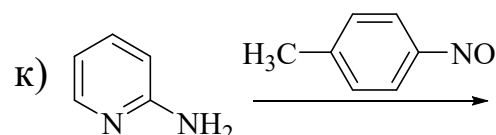
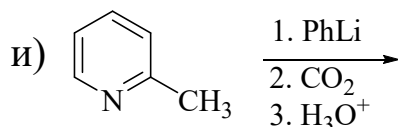
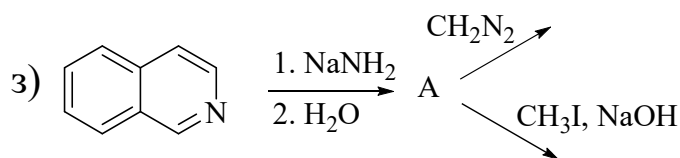
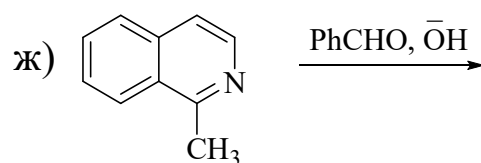
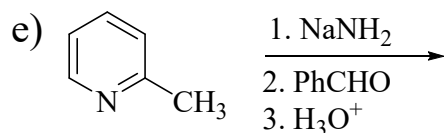
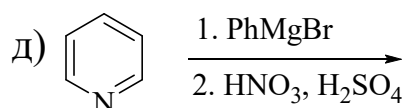
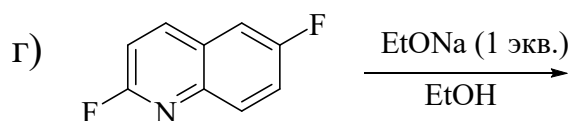
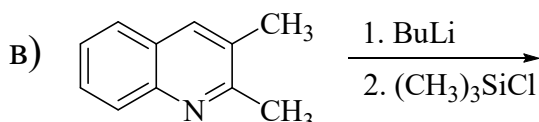
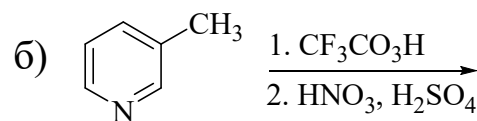
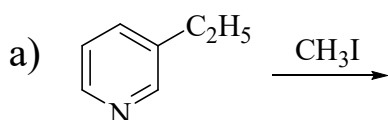
37. Относительные скорости взаимодействия 2-, 3- и 4-хлорпиридинов с метилатом натрия в метаноле относятся как 3000:1:81000. Объясните данный факт.

38. С помощью набора резонансных структур объясните, почему электрофильное замещение в хинолине преимущественно протекает в положения 5 и 8, а не в положение 6.

39. Получите барбитурат веронал из малонового эфира, мочевины и любых необходимых реагентов:



40. Напишите уравнения реакций:



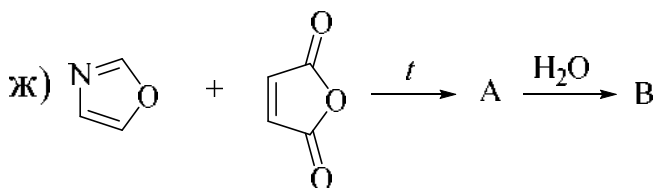
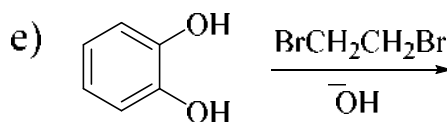
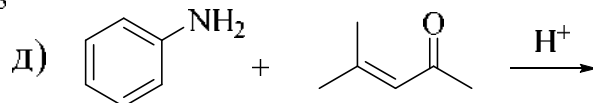
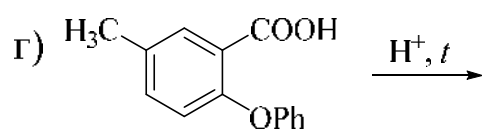
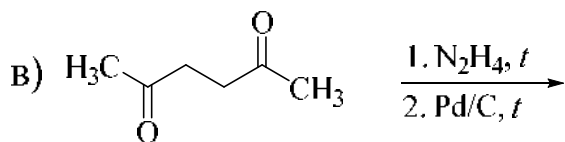
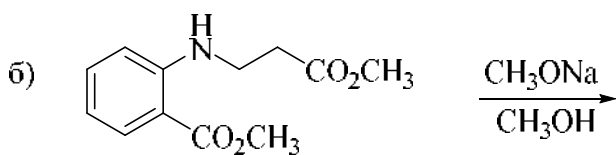
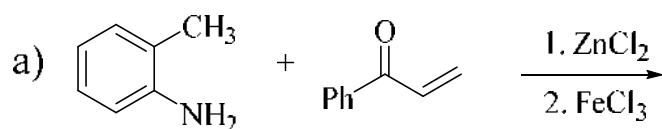
41. Диэтиламид никотиновой кислоты (кордиамин) применяется в кардиологической практике. Предложите путь синтеза кордиамина, исходя из β -пиколина и используя необходимые реагенты.

42. Как из пиридина получить следующие вещества:

- а) α -этилпиридин; б) 4-нитропиридин; в) иодид *N*-этилпиридиния; г) пиридин-*N*-оксид; д) 2-бромпиридин; е) 3-бромпиридин.

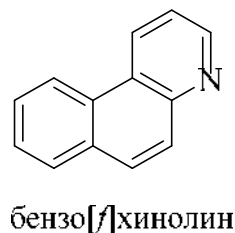
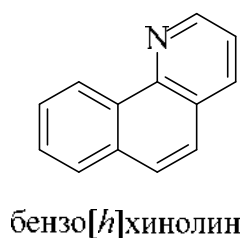
43. Получите дибромоксин (5,7-дибром-8-гидроксихинолин) из бензола и простейших спиртов.

44. Какие гетероциклические соединения являются продуктами следующих превращений?



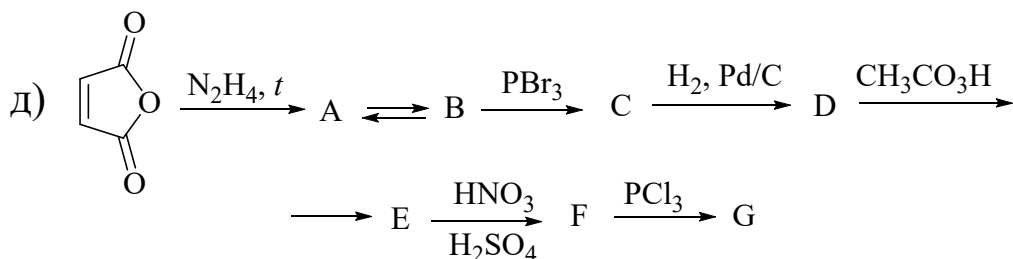
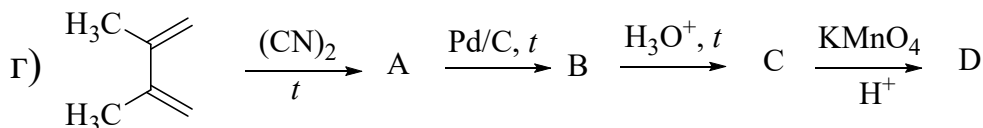
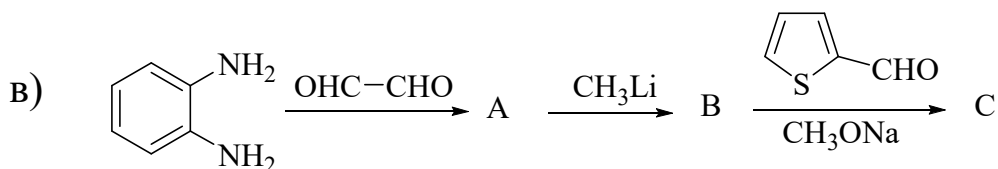
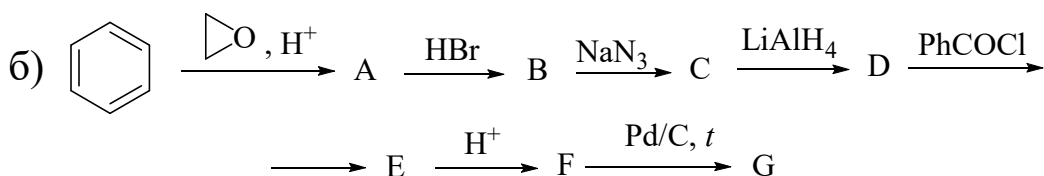
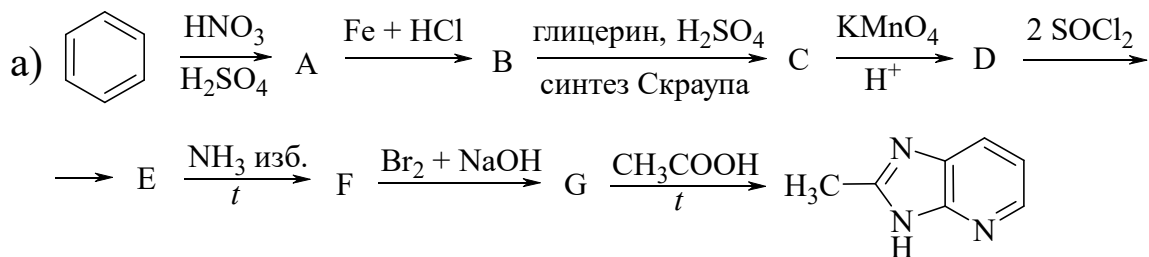
45. Установите строение соединения $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}$, при окислении которого хромовым ангидридом образуется 8-хинолинкарбоновая кислота.

46. Из нафталина получите бензо[*h*]хинолин и бензо[*f*]хинолин.



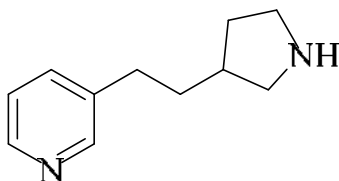
47. Определите структуру соединения $C_5H_4N_2O_2$, которое при восстановлении и последующем взаимодействии с азотистой кислотой даёт 4-пиридон.

48. Расшифруйте схемы:

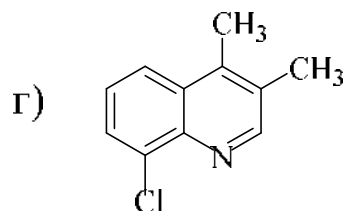
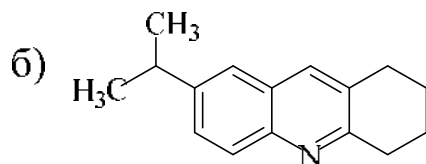
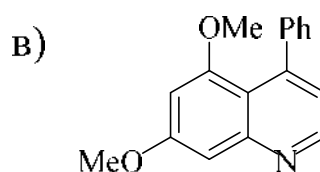
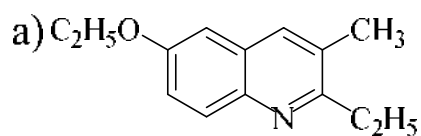


49. Для представленного ниже соединения приведите реакции с:

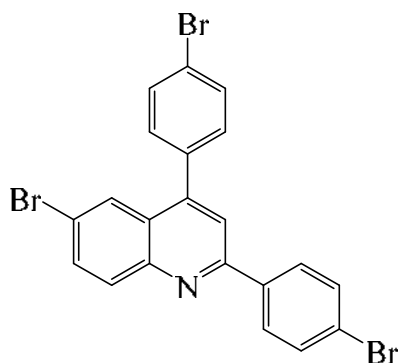
а) 1 экв. TsOH; б) 1 экв. As_2O_3 ; в) HNO_2 ; г) изб. CH_3I .



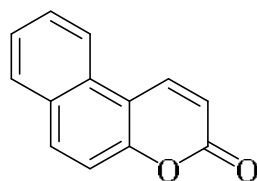
50. Какие исходные соединения необходимо взять, чтобы по Дёбнеру – Миллеру получить следующие хинолины?



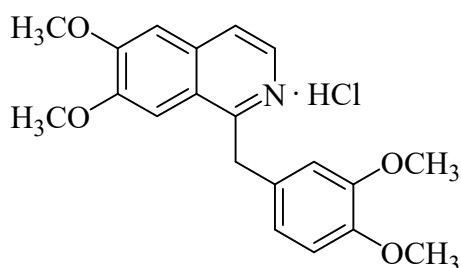
51. Из 4-броманилина, 4-бромацетона и 4-бромбензальдегида получите производное хинолина следующего строения:



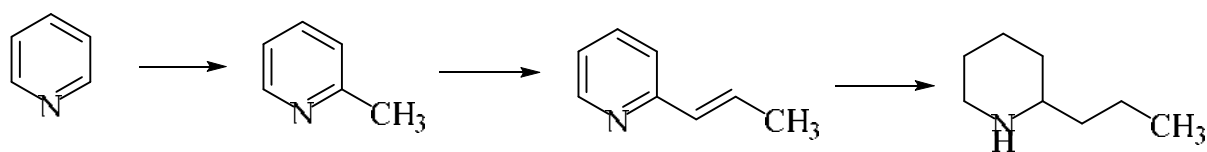
52. Из нафталина и других доступных реагентов получите 5,6-бензокумарин, используя реакцию Перкина.



53. Предложите способ получения хлоргидрата папаверина из 3,4-диметокситолуола.



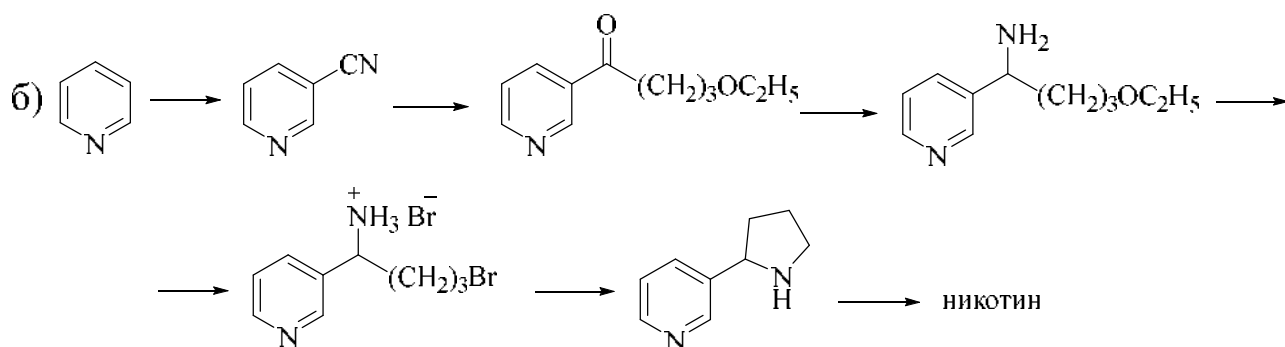
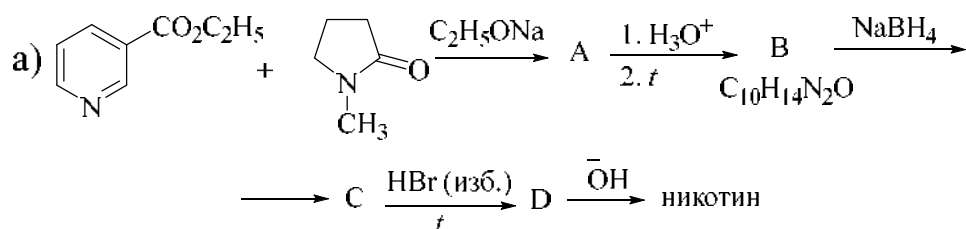
54. Алкалоид кониин (2-пропилпиперидин) может быть получен из пиридина по следующей схеме:



Укажите недостающие реагенты.

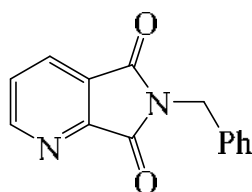
55. Из хинолина получите 2-метоксихинолин и *N*-метил-2-хинолон.

56. Расшифруйте схемы получения никотина:



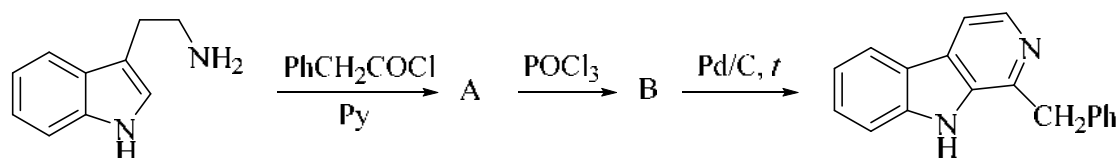
57. При пропускании 2-метилпиррола через раскаленные трубки образуется соединение, которое не ацилируется по Фриделю – Крафтсу, а с HCl образуется соль, хорошо растворимая в воде.

58. Из хинолина, бензиламина и любых необходимых реагентов получите гетероцикл следующего строения:



59. Проведите моно- и динитрование 2-этоксипиридина и 4-метокси-пиридина.

60. Расшифруйте схему превращений:



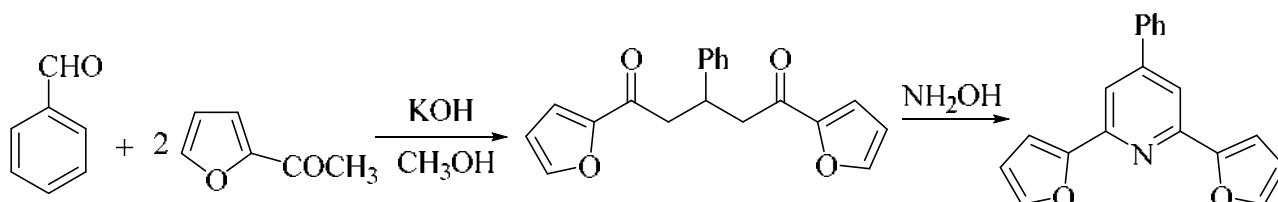
Приведите механизм второй стадии.

61. Предложите способ получения 6-нитрохинолина из хинолина.

62. Образец алкалоида кокаина, имеющего $[\alpha]_D = -16^\circ$, массой 1.5 г растворили в 10 мл хлороформа и поместили в трубку поляриметра длиной 5 см. Каково будет наблюдаемое вращение?

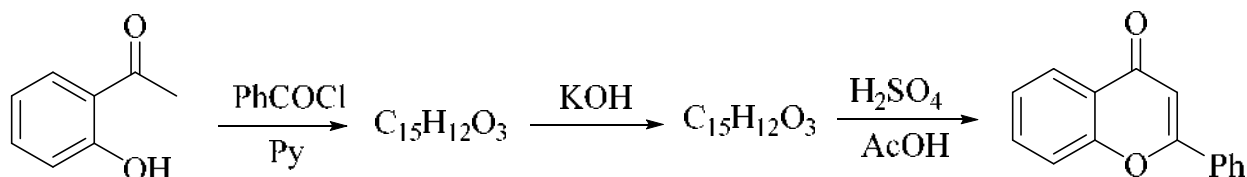
63. Получите витамин РР (никотинамид) из пиридина.

64. Приведите механизмы отдельных стадий получения замещенного пиридина:

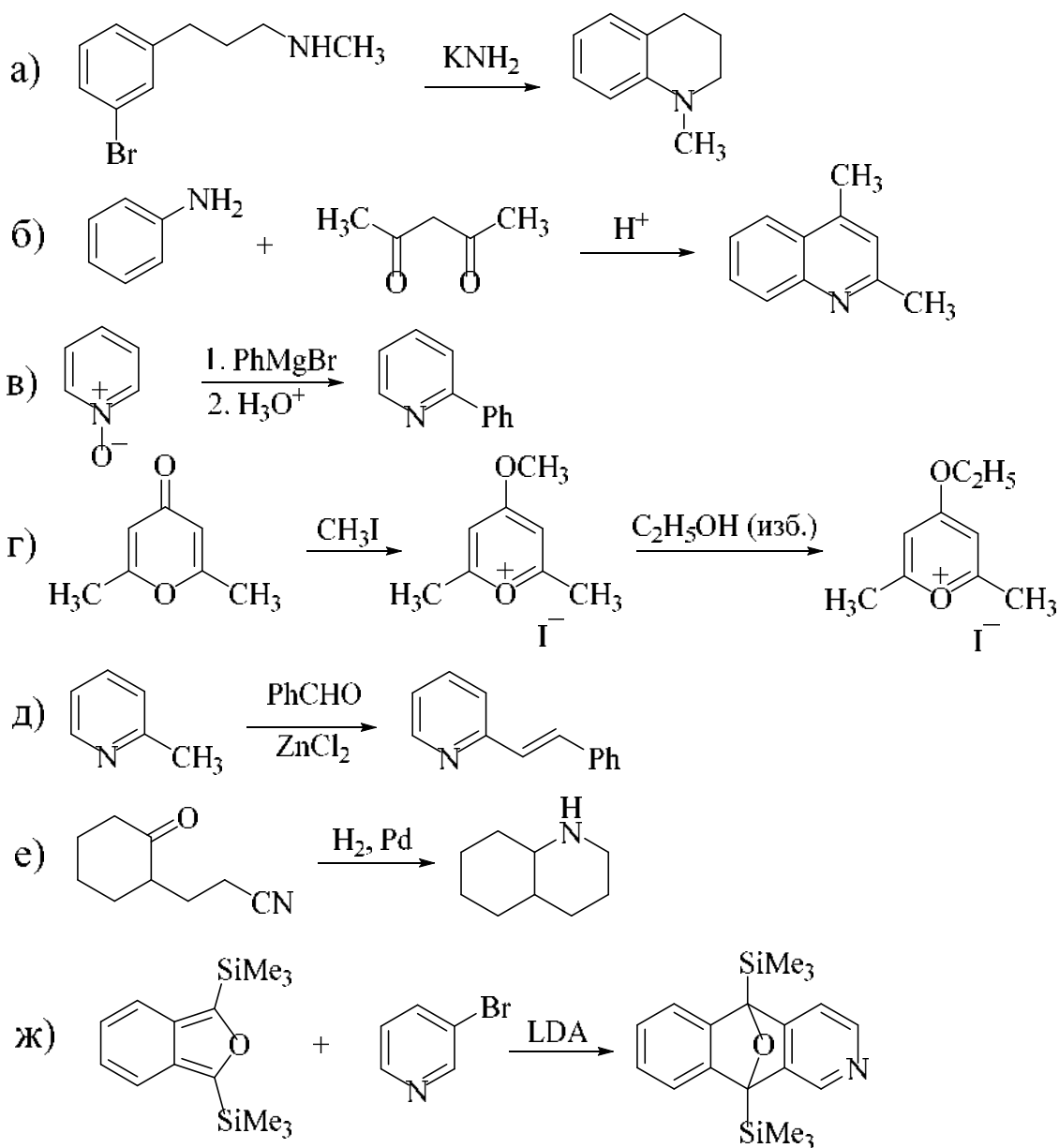


65. Получите из 2-метил-6-хлорпиридина 2-амино-6-хлорпирдин.

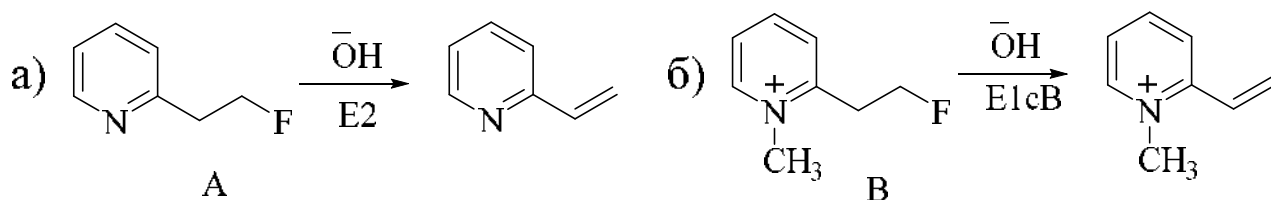
66. Расшифруйте схему превращений. Приведите механизмы отдельных стадий.



67. Объясните протекание реакций:

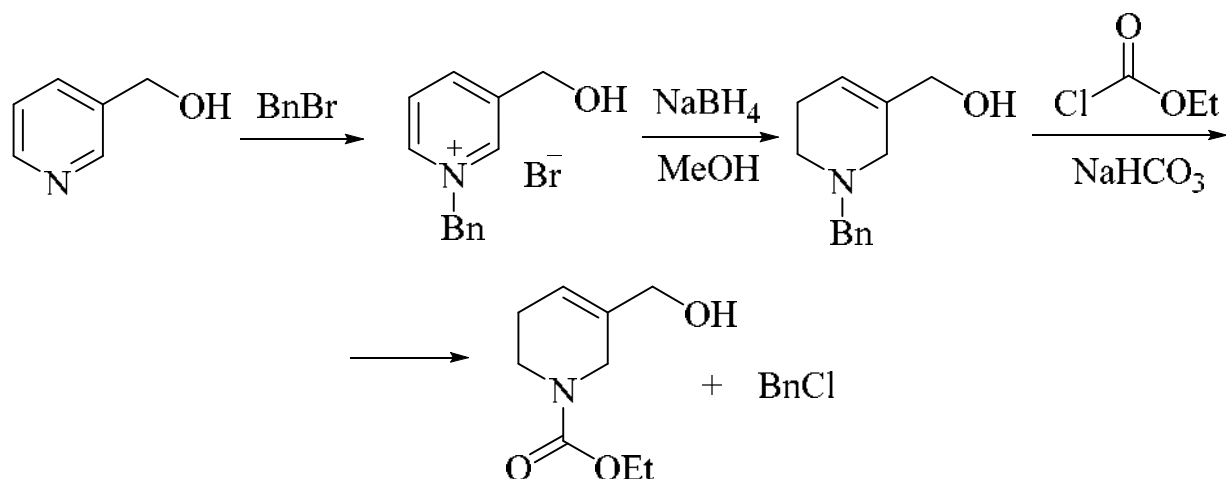


68. Приведите механизмы реакций элиминирования:



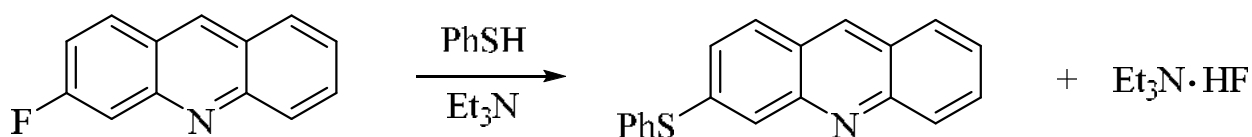
Объясните изменение механизма элиминирования при переходе от соединения **A** к соединению **B**.

69. Предложите механизмы протекания всех стадий:



70. Соединение **A** состава $C_8H_{11}NO$, по запаху напоминающему запах грязных носков, может быть разделено на энантиомеры, растворяется в соляной кислоте, а при окислении концентрированной HNO_3 с последующей нейтрализацией дает никотиновую кислоту. При окислении соединения **A** под действием CrO_3 в пиридине образуется соединение **B** (C_8H_9NO), которое при обработке избытком разбавленного раствора $NaOD$ в D_2O превращается в соединение **C** ($C_8H_4D_5NO$). Установите структуры **A–C**.

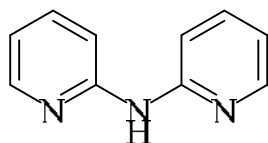
71. Объясните легкость протекания представленной ниже реакции:



72. При грибковом поражении риса в растении накапливается патотоксин – пиколиновая (пиридин-2-карбоновая) кислота. Предложите способ получения этого соединения из пиридина.

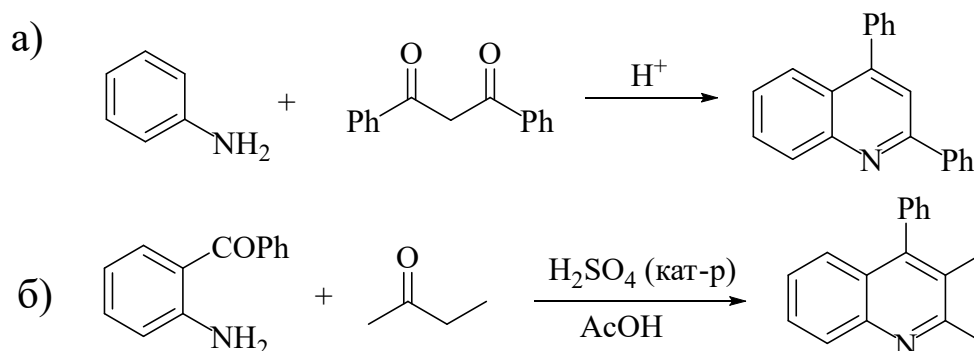
73. При взаимодействии пиридин-*N*-оксида с 4-нитробензилхлоридом с хорошим выходом может быть получен 4-нитробензальдегид. Приведите механизм реакции.

74. В реакции Чичибабина с участием пиридина и амида натрия в качестве побочного продукта образуется соединение следующего строения:

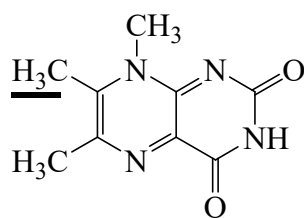


Приведите механизм его образования.

75. Объясните протекание следующих реакций:

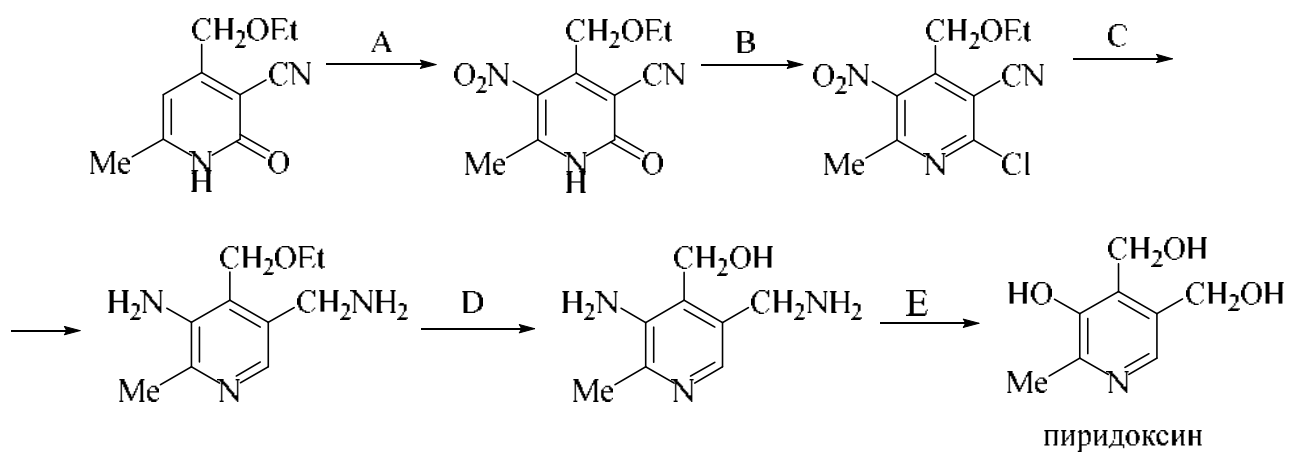


76. Почему только протоны одной метильной группы, выделенной подчеркиванием, наряду с NH-протоном обмениваются на дейтерий при обработке разбавленным водным раствором NaOD в D₂O в соединении следующего строения:



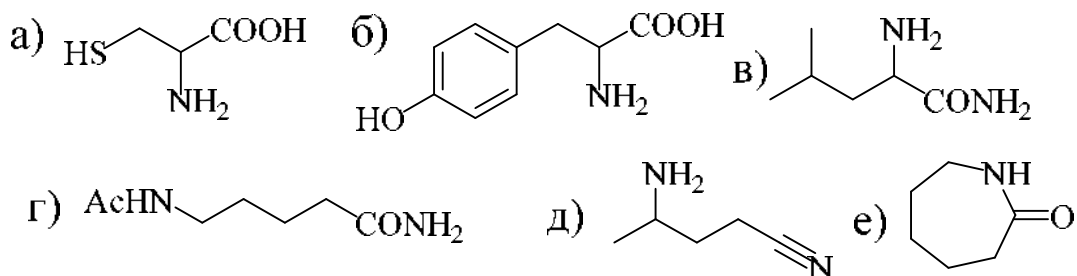
77. Протоны метильной группы во втором положении катиона 1,2-диметилпиридиния обладают большей кислотностью, чем протоны метильной группы, связанной с атомом азота. Как можно объяснить данный факт?

78. Предложите реагенты для синтеза пиридоксина (витамина В₆) по следующей схеме:



26. АМИНОКИСЛОТЫ. БЕЛКИ

1. Назовите по номенклатуре IUPAC следующие соединения:



2. Приведите структурные формулы следующих соединений:

а) аминоянтарной (аспарагиновой) кислоты; б) глицилаланиллейцина; в) 2-аминоглутаровой (глутаминовой) кислоты; г) ϵ -аминокапроновой кислоты; д) селеноцистеина; е) глутамата натрия.

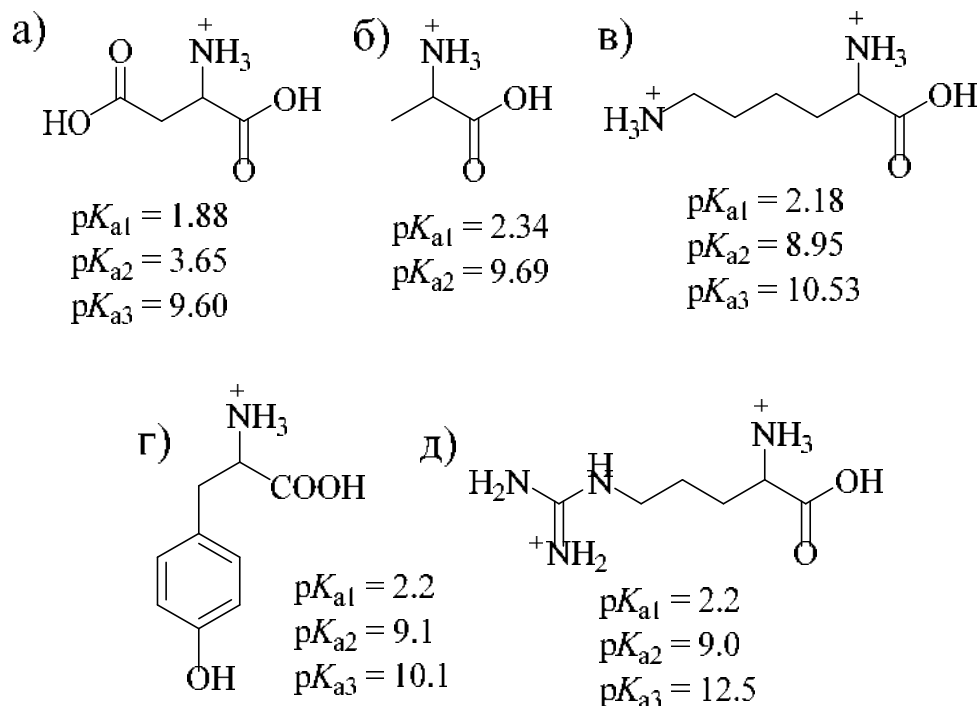
3. В сильнощелочной среде аминокислоты содержат две группы – NH_2 и COO^- . Какая из этих групп обладает наибольшей основностью и будет протонироваться при добавлении кислоты? В сильнокислой среде аминокислоты содержат две группы – NH_3^+ и COOH . Какая из них обладает наибольшей кислотностью и будет легче депротонироваться при добавлении щелочи?

4. Определите, в какой форме будет находиться лизин при $\text{pH} = 1, 6$ и 12 .

5. Используя уравнение Гендерсона – Хассельбаха $\text{pH} = \text{pK}_a + \lg([\text{A}^-]/[\text{HA}])$, рассчитайте молярные концентрации цвиттер-ионной и депротонированной форм в 1M растворе аланина при $\text{pH} = 9.0$ (для аланина $\text{pK}_{a1} = 2.34$, $\text{pK}_{a2} = 9.69$).

6. Для пролина $\text{pK}_{a1} = 1.99$, $\text{pK}_{a2} = 10.60$. Используя уравнение Гендерсона – Хассельбаха $\text{pH} = \text{pK}_a + \lg([\text{A}^-]/[\text{HA}])$, рассчитайте соотношение (в %) протонированной и нейтральной форм пролина при $\text{pH} = 2.2$. Рассчитайте соотношение (в %) нейтральной и депротонированной форм при $\text{pH} = 9.50$.

7. Для приведенных ниже протонированных аминокислот соотнесите значения pK_a с кислотными центрами. Рассчитайте pI .

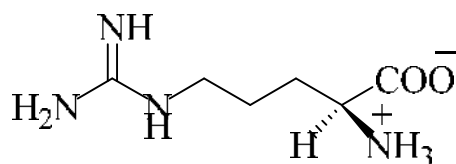


8. Для гемоглобина изоэлектрическая точка $pI = 6.8$. К какому электроду при электрофорезе будет мигрировать гемоглобин при $pH = 5.0$ и при $pH = 7.9$?

9. К какому электроду в условиях электрофореза в буферном растворе с $pH = 6.2$ будет мигрировать протеин с $pI = 7.8$, $pI = 4.7$ и $pI = 6.2$?

10. За исключением цистеина только аминокислоты с S -конфигурацией встречаются в составе белков. Однако (R)-аланин найден в земляных червях, а (R)-серин в личинках некоторых насекомых. Приведите проекции Фишера для указанных аминокислот. К какому ряду (D - или L -) они относятся?

11. Из двадцати аминокислот аргинин является наиболее основным. По какому атому азота происходит протонирование аргинина?



12. Подсластитель аспартам является метиловым эфиром дипептида Asp–Phe–OCH₃. Приведите его структурную формулу. Учитывая, что изоэлектрическая точка аспартама $pI = 5.9$, приведите основную форму, в которой находится аспартам в водном растворе при этом значении pH. Нарисуйте структуру основной формы аспартама при физиологическом значении pH = 7.3.

13. Приведите проекции Фишера для входящих в состав белков α -аминокислот, содержащих более одного хирального центра.

14. Приведите проекционные формулы Фишера для следующих аминокислот:

- а) *L*-изолейцина [(2*S*,3*S*)-2-амино-3-метилпентановая кислота];
- б) *L*-треонина [(2*S*,3*R*)-2-амино-3-гидроксибутановая кислота].

15. Объясните следующие факты:

- а) *N*-ацетильная и *N*-бензоильная группы редко используются в качестве защитных в пептидном синтезе; б) α -аминокислоты этерифицируются труднее незамещенных карбоновых кислот; в) длина пептидной связи (1.32 Å) меньше длины связи C–N в аминах (1.47 Å); г) α -аминокислоты легче подвергаются декарбоксилированию по сравнению с незамещенными карбоновыми кислотами; д) *N*-(2,4-динитрофенильные) производные α -аминокислот не растворяются в подкисленном водном растворе в отличие от самих α -аминокислот.

16. Предложите способы получения:

- а) глутаминовой кислоты из ацетамидомалонового эфира и акрилонитрила; б) аспарагиновой кислоты из янтарной; в) *L*-аланина, *L*-цистеина и *L*-2,3-диаминопропановой кислоты из *L*-серина; г) γ -бутиролактама из γ -бутиролактона.

17. Антибактериальный компонент чеснока аллицин образуется при действии на аминокислоту аллиин межклеточного энзима аллиназы.

NC(CS)C(=O)O>>NC(CS(=O)C=C)C(=O)O>>NC(CS(=S)C=C)C(=O)O

$\text{HS-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH} \xrightarrow{\quad} \text{CH}_2\text{=CH-S(=O)-CH(NH}_2\text{)-COOH} \xrightarrow{\text{аллиаза}} \text{CH}_2\text{=CH-S(=S)-CH(NH}_2\text{)-COOH}$

L-цистеин аллиин аллицин

O=C1NC(=O)c2ccccc12
 $\xrightarrow[2. \text{BrCH}(\text{CO}_2\text{Et})_2]{1. \text{KOH}}$ A
 $\xrightarrow[2. \text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{Et}]{1. \text{Na}}$ B
 $\xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+, t}$ C
 $\xrightarrow{t}$
 $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_3^+)-\text{COO}^-$

20. При использовании в ацетамидомалоновом методе формальдегида вместо алкилгалогенидов может быть получен серин. Приведите схему образования серина.

$$\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2 \xrightarrow[\substack{2. \text{H}_2, \text{Pd/C} \\ 3. \text{CH}_3\text{COCl}}]{1. \text{NaNO}_2, \text{HCl}} \text{A} \xrightarrow[\substack{2. \text{CH}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}}]{1. \text{EtONa}} \text{B} \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+} \text{C} \xrightarrow{t} \text{H}_3\text{CS}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COO}^-)-\text{NH}_3^+$$

381

23. Какие продукты образуются при нагревании α -, β - и γ -аминомасляных кислот?

24. Кадаверин (пентандиамин-1,5) и путресцин (бутандиамин-1,4) образуются при гниении белков под действием микроорганизмов. Из каких α -аминокислот получают эти диамины?

25. Напишите уравнения реакций:

а) разложения 4-аминогексановой кислоты при нагревании; б) глицина с избытком CH_3I ; в) этилового эфира серина с азотистой кислотой; г) β -фенил- α -аланина с 1-пропанолом в присутствии газообразного HCl ; д) гиппуровой кислоты с SOCl_2 ; е) аспарагина с избытком азотистой кислоты; ж) цистина с цинком в соляной кислоте; з) калиевой соли метионина с 2,4-динитрофторбензолом; и) лизина с избытком азотистой кислоты; к) гидролиза 3,6-диметил-2,5-дикетопиперазина при кипячении с соляной кислотой; л) окисления цистеина кислородом воздуха; м) лизина с избытком бензоилхлорида; н) β -аланина с нитрозилбромидом; о) лейцина с $\text{Cu}(\text{OH})_2$; п) *N*-ацетилпролина с PBr_5 ; р) этилового эфира глицина с тозилхлоридом в присутствии пиридина; с) декарбоксилирования триптофана в присутствии медного порошка; т) щелочного гидролиза глутамина; у) декарбоксилирования лейцина при нагревании с $\text{Ba}(\text{OH})_2$; ф) лизина с избытком трифторуксусного ангидрида; х) валина с Woc_2O ; ц) валина с PhCOCl в присутствии пиридина; ч) аспарагина с NaOBr ; ш) треонина с HIO_4 .

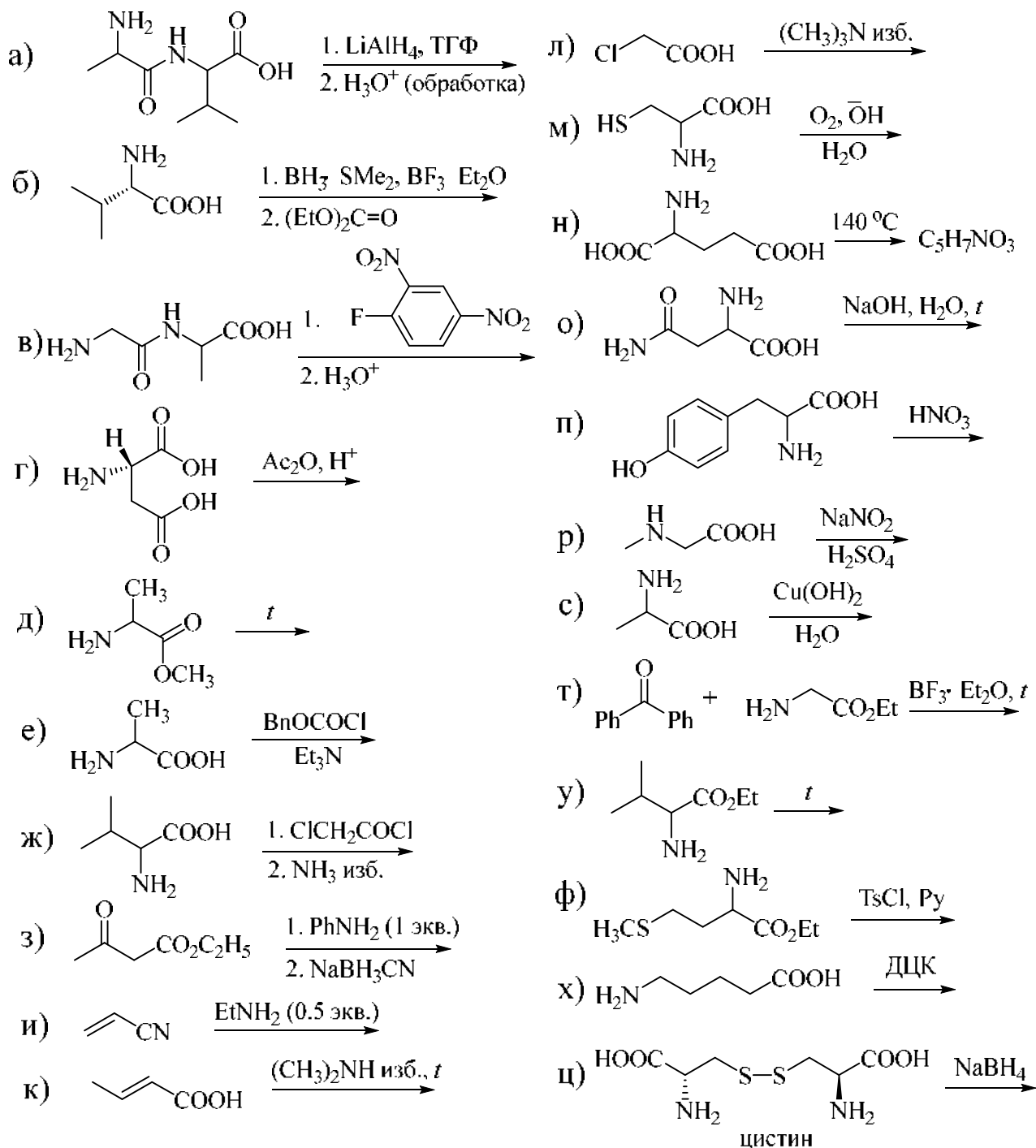
26. Приведите структуры фенилтиогидантоинов, образующихся при деградации по Эдману из тетрапептида Ile-Phe-Gly-Leu.

27. Укажите пептидные связи, *N*- и *C*-концы в аланилсерилгистидине.

28. Методом Габриэля синтезируйте метионин и глутаминовую кислоту.

29. Синтезом Штреккера получите метионин из пропеналя.

30. Напишите уравнения реакций:



31. Предложите методы получения:

а) ε-аминокапроновой кислоты из циклогексанона; б) лизина из 1,4-дибромбутана; в) 3-амино-4-метилгексановой кислоты по методу Родионова; г) серина из гликолевого альдегида по методу Штреккера; д) γ-

аминовалериановой кислоты из левулиновой; е) 2-амино-3-(3,4-дигидроксифенил)пропановой кислоты (ДОФА) из 3,4-диметоксибензилового спирта; ж) β -фенил- α -аланина из пировиноградной кислоты.

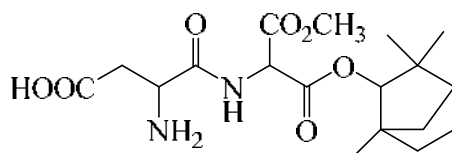
32. Предложите способы синтеза следующих аминокислот:

а) α -аминофенилуксусной; б) 3-амино-2-метилпропионовой; в) аспарагиновой; г) β -аминомасляной.

33. Предложите способ синтеза аланилглицилфенилаланина.

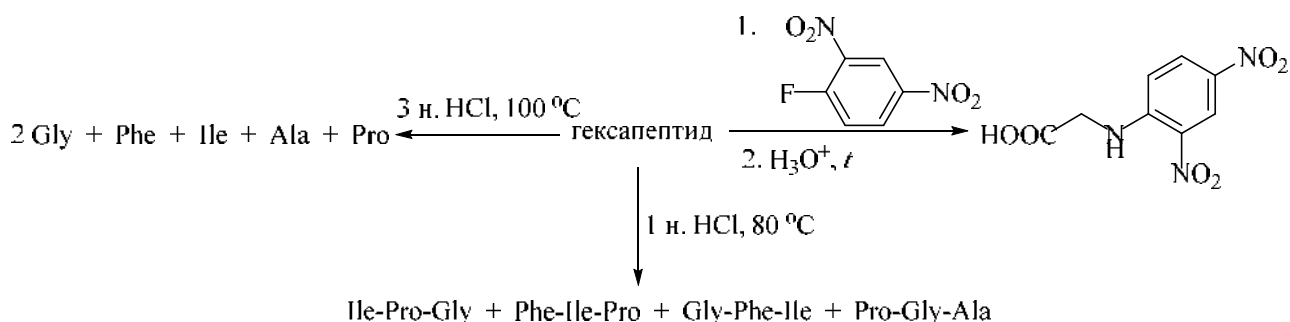
34. Под действием безводного гидразина полипептидная цепь расщепляется на отдельные аминокислотные фрагменты. Однако этот метод позволяет идентифицировать С-концевую аминокислоту. Дайте объяснение.

35. Дипептид, состоящий из остатка *L*-аспарагиновой кислоты и остатка аминомалоновой кислоты, является одним из самых сладких веществ:

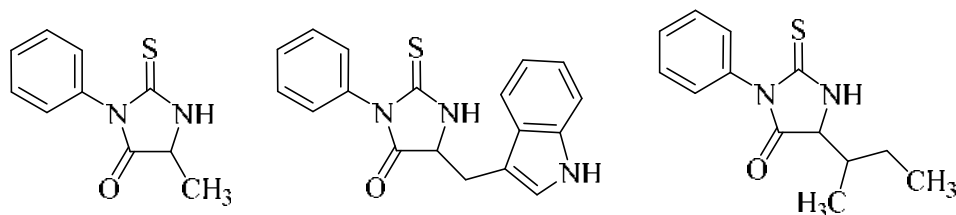


Соединение слаще сахара в 33000 раз. Напишите схему полного кислотного гидролиза дипептида.

36. Определите строение гексапептида:



37. При деградации трипептида получены фенилтиогидантоиновые производные в следующей последовательности:

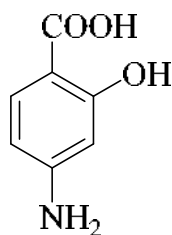


Приведите формулу трипептида и назовите его.

38. Предложите методы синтеза дипептидов из соответствующих аминокислот:

а) Phe–Gly; б) Ile–Thr; в) Val–Ser; г) Tyr–Leu.

39. Для обладающей антитуберкулезными свойствами *m*-аминосалициловой кислоты



напишите реакции с:

а) HBr; б) KHCO_3 ; в) HNO_2 .

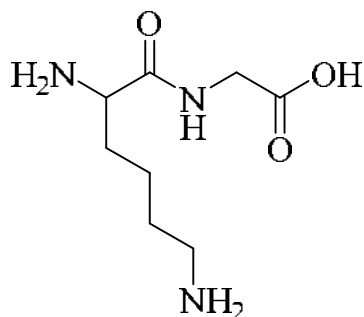
В какое положение преимущественно будут протекать реакции электрофильного замещения?

40. Установите строение вещества $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$, которое обладает амфотерными свойствами, при реакции с HNO_2 выделяет азот, с этиловым спиртом образует соединение $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, а при нагревании переходит в вещество состава $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$.

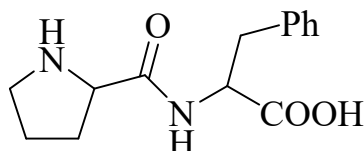
41. При полном кислотном гидролизе некоторого пентапептида получены три аминокислоты: глицин, аланин и лизин в мольном соотношении 3:1:1. При частичном гидролизе того же пентапептида было выделено три разных трипептида и три разных дипептида (наряду с отдельными аминокислотами). Определение *N*-концевых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

аминокислот в молекуле пентапептида и напишите его структурную формулу.

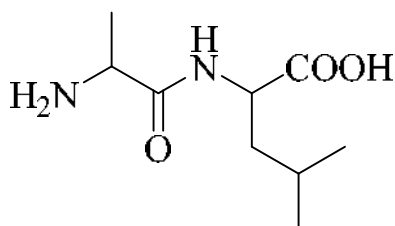
42. Из незащищенных аминокислот и любых органических и неорганических реагентов получите жидкофазным синтезом и синтезом на смоле Меррифиляда дипептид следующего строения:



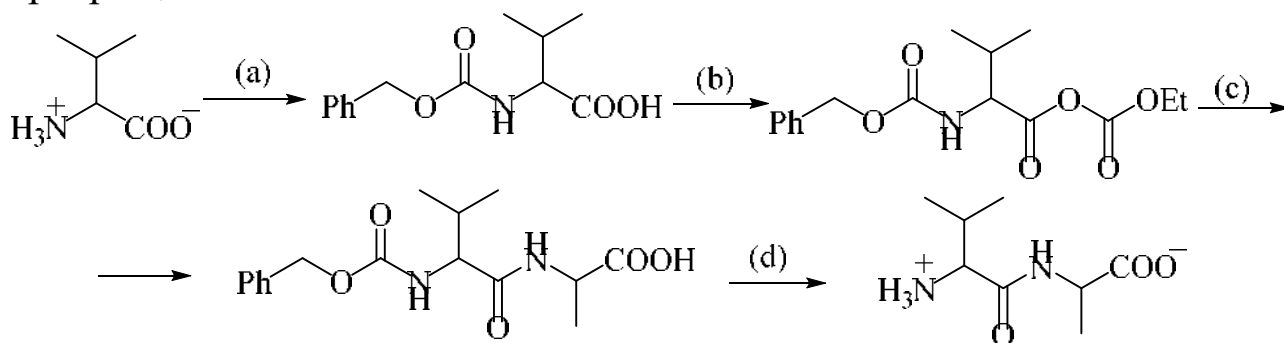
43. Из любых органических соединений, содержащих не более 8 атомов углерода, неорганических реагентов и VOC_2O , получите дипептид следующего строения:



44. Из любых органических соединений, содержащих не более 5 атомов углерода, ДЦК и VOC_2O , получите жидкофазным методом и методом Меррифиляда дипептид следующего строения:

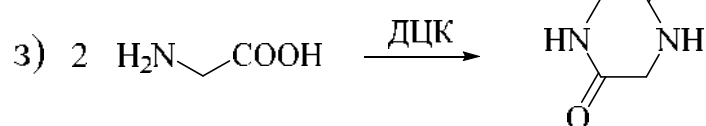
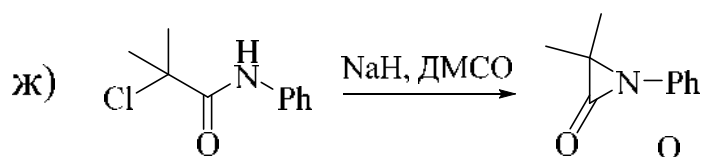
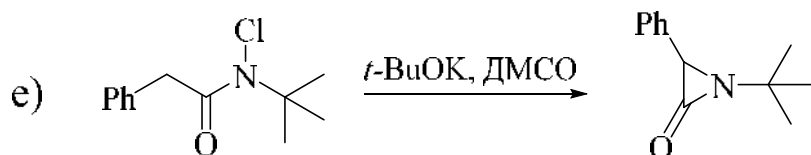
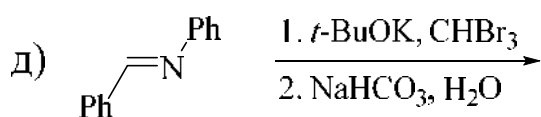
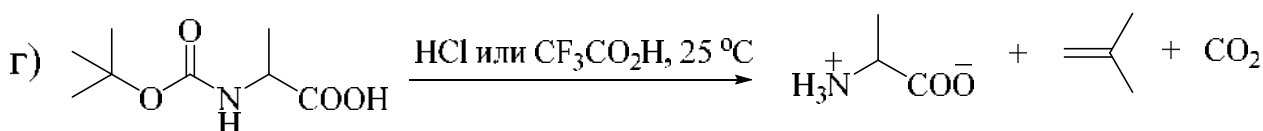
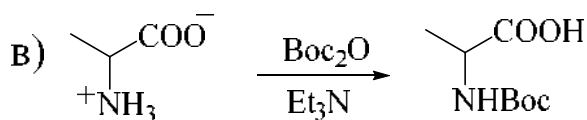
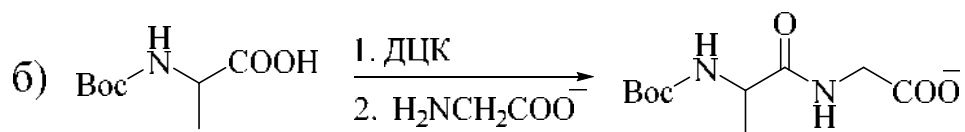
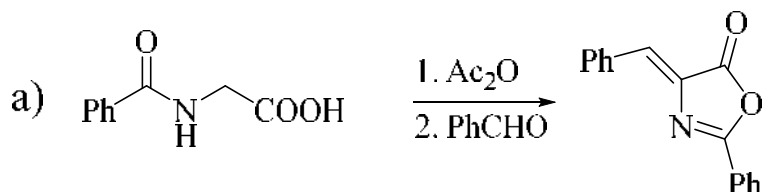


45. Напишите реагенты, необходимые для осуществления превращений:

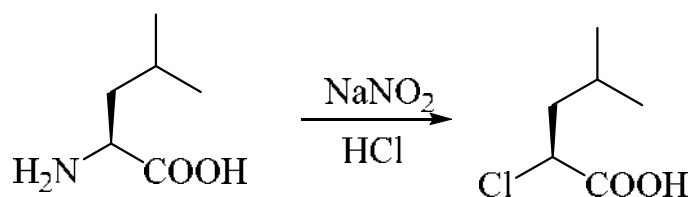


46. В состав гептапептида входят Arg, Gly, Ile, Phe, 2Pro, Val. При взаимодействии с трипсином был выделен аргинин и гексапептид. При частичном гидролизе были идентифицированы Gly–Pro, Pro–Pro и Pro–Phe–Ile–Val. Установите структуру гептапептида.

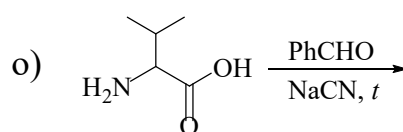
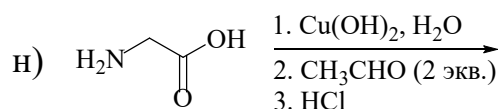
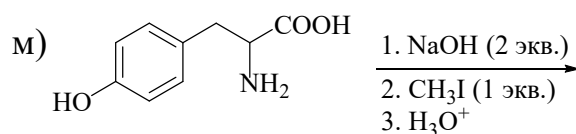
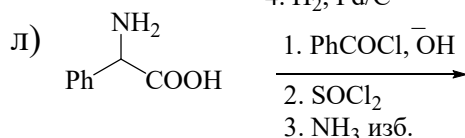
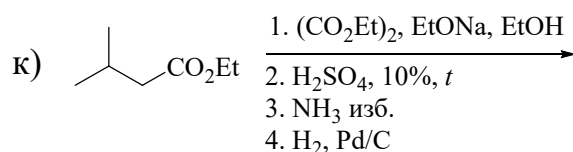
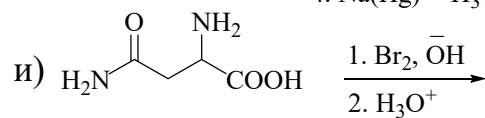
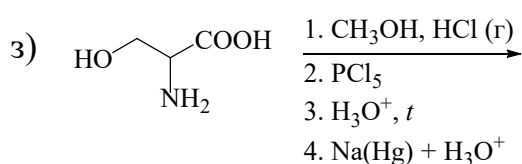
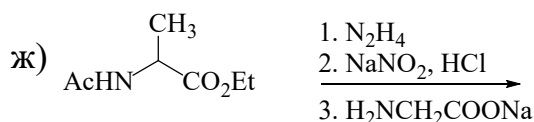
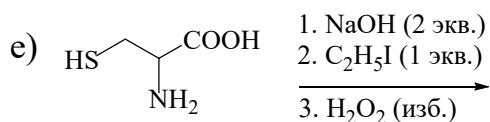
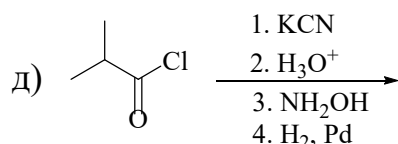
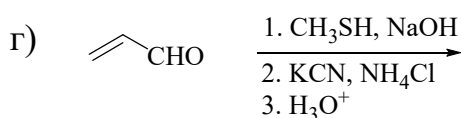
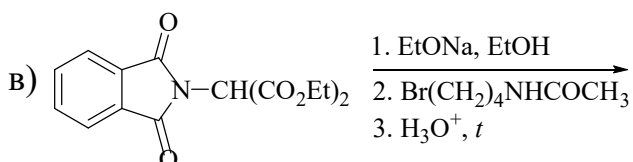
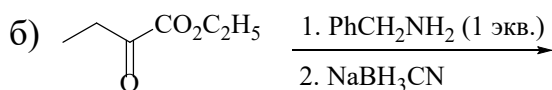
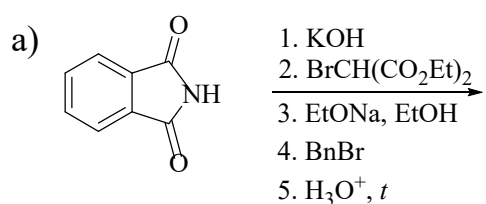
47. Предложите механизмы реакций:



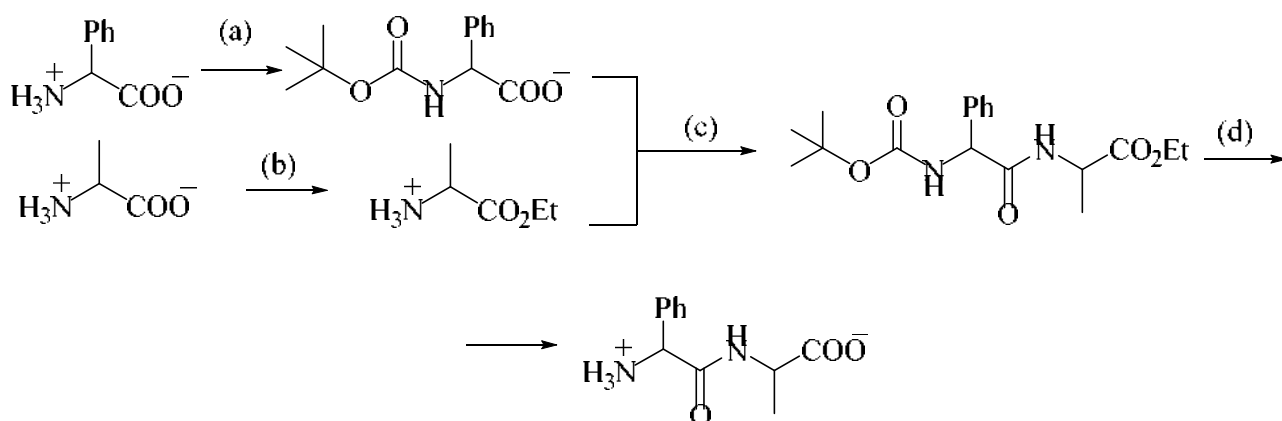
48. Объясните сохранение конфигурации хирального центра при обработке лейцина нитритом натрия в соляной кислоте:



49. Расшифруйте схемы превращений:



50. В каких условиях может быть осуществлена следующая цепь превращений:



51. В состав декапептида входят Ala, Arg, Gly, Ile, Leu, Lys, Phe, Thr, Trp, Val. При его частичном гидролизе было идентифицировано два дипептида Ile–Lys и Arg–Leu. При взаимодействии с 2,4-динитрофторбензолом после кислотного гидролиза был выделен *N*-(2,4-динитрофенил)аланин. Реакция с карбоксипептидазой дает треонин. Взаимодействие с трипсином приводит к трем олигопептидам состава Ala–Gly–Lys, Arg–Ile–Phe–Val, Leu–Thr–Trp. В реакции с химотрипсином было выделено два олигопептида Ala–Gly–Ile–Lys–Phe и Arg–Leu–Trp–Val. Установите структуру декапептида.

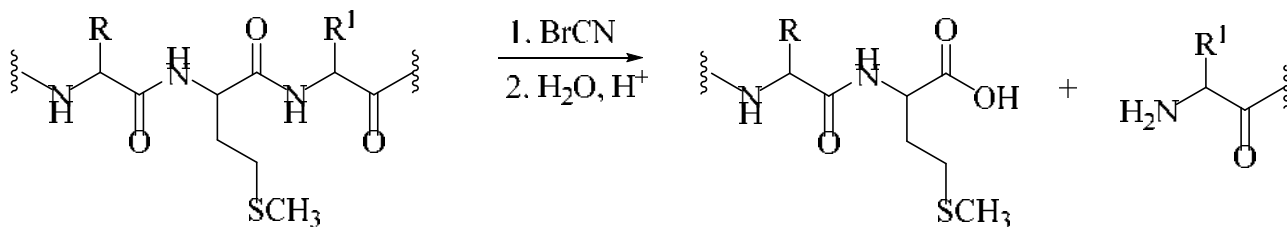
52. В таблице приведены реагенты для селективного расщепления пептидных цепей.

Реагент	Место расщепления
Бромциан BrCN	Карбоксильная сторона метионина
Трипсин	Карбоксильная сторона лизина, аргинина
Химотрипсин	Карбоксильная сторона фенилаланина, тирозина, триптофана
Пепсин	Пептидная связь между гидрофобными аминокислотами, например, Phe–Lys
Эластин	Карбоксильная сторона аланина и глицина
Карбоксипептидаза	C-концевая аминокислота
2,4-Динитрофторбензол	<i>N</i> -концевая аминокислота
Термолизин	Амино-сторона лейцина, изолейцина, валина
Клострипаин	Карбоксильная сторона аргинина

Учитывая эти данные, предскажите результаты следующих реакций:

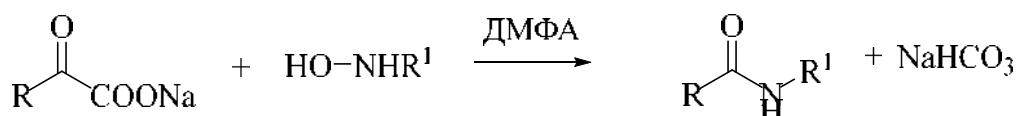
- а) Phe–Gly–Lys $\xrightarrow{\text{химотрипсин}}$
б) Thr–Phe–Ser $\xrightarrow{\text{химотрипсин}}$
в) Thr–Ser–Phe $\xrightarrow{\text{химотрипсин}}$
г) Arg–Leu–Ser $\xrightarrow{\text{трипсин}}$

53. Расщепление амидной связи с карбоксильной стороны метионина в полипептидной цепи может быть селективно проведено под действием бромциана BrCN.

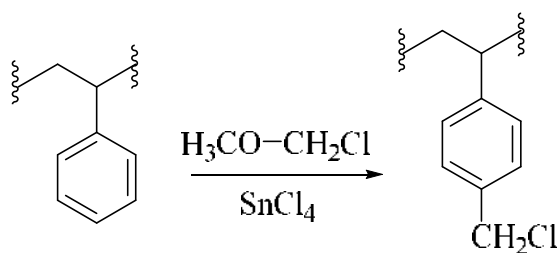


Механизм реакции включает образование цианосульфониевой соли $[R_2SCN]^+Br^-$, внутримолекулярное замещение S_N2 положительно заряженного атома серы карбонильным атомом кислорода метионинового остатка с образованием пятичленного гетероцикла. Последующий гидролиз приводит к расщеплению пептидной цепи и образованию лактона, который далее также гидролитически расщепляется. Приведите механизмы всех описанных стадий реакции.

54. Один из новых методов синтеза пептидов включает образование амидной связи при взаимодействии соли α -кетокислоты и *N*-алкилгидроксиламина. Приведите механизм этой реакции.



55. Хлорметилированный полистирол, используемый в синтезе пептидов по Меррифилду, получают из полистирола и хлор(метокси)метана в присутствии кислоты Льюиса.



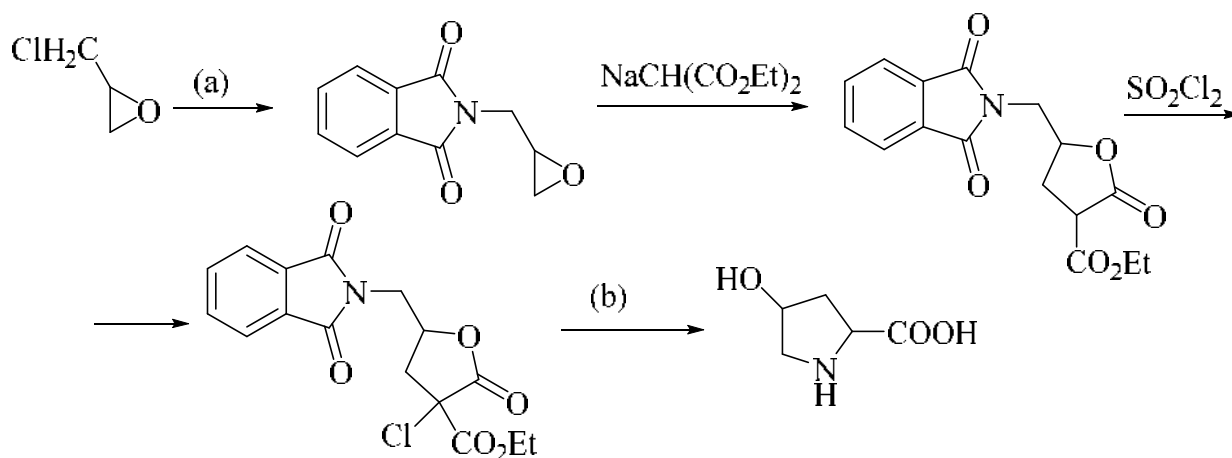
Приведите механизм этой реакции.

56. Одним из эффективных методов образования амидной связи является взаимодействие карбоновых кислот (в том числе *N*-защищенных аминокислот) с аминами (в том числе с *O*-защищенными аминокислотами) в присутствии дициклогексилкарбодиимида (ДЦК, DCC). При этом в некоторых случаях амиды образуются не только

в результате ацилирования промежуточно образующимися *O*-ацилизомами, но и под действием ангидридов карбоновых кислот. Приведите механизмы указанных реакций.

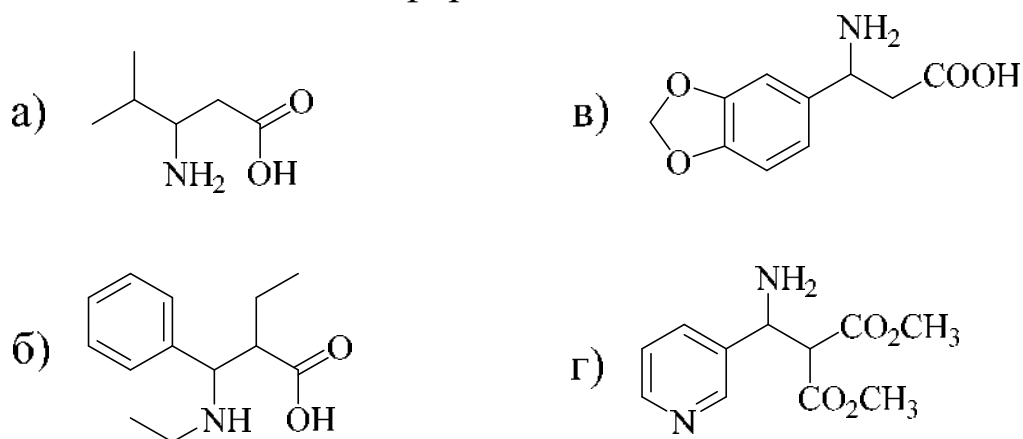
57. Дициклогексилкарбодиимид (ДЦК, DCC) используется не только для образования амидной связи, но и при получении сложных эфиров из спиртов и карбоновых кислот. Напишите механизм реакции между фенилуксусной кислотой и бензиловым спиртом в присутствии ДЦК.

58. Рацемический гидроксипролин (Нур) может быть получен по следующей схеме:



Предложите структуры реагентов (a) и (b), а также механизмы 2-й и 4-й стадий.

59. Какие исходные соединения необходимо использовать для получения по методу Родионова представленных ниже β -аминокислот и замещенного малонового эфира:



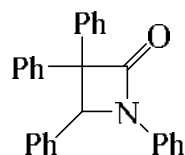
60. Предложите метод получения аспартама (метилового эфира *L*-аспарагил-*L*-фенилаланина) из соответствующих α -аминокислот.

61. Октапептид, который не расщепляется под действием карбоксипептидазы, при действии химотрипсина дает H-Ala-Arg-Gly-Tyr-OH, H-Lys-Gly-Phe-OH и Trp, а при действии трипсина – H-Gly-Tyr-Trp-Lys-OH и H-Gly-Phe-Ala-Arg-OH. Установите структуру октапептида.

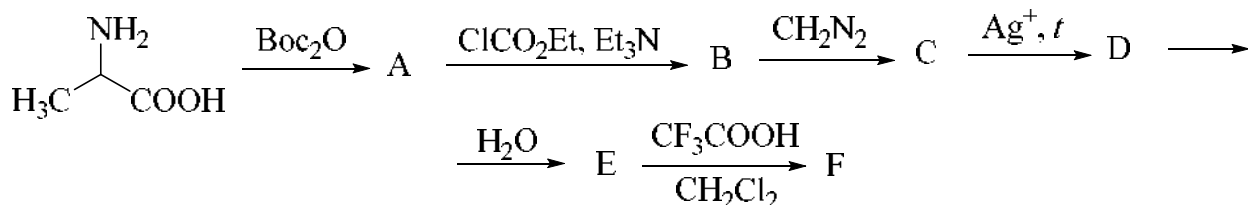
62. Какие цветные реакции будут характерны для тетрапептида H-Ala-Phe-Met-Tyr-OH?

63. Октапептид H-Lys-Gly-Asp-Gly-Glu-Ser-Leu-Ala-OH имитирует вкус мяса. Приведите его структурную формулу.

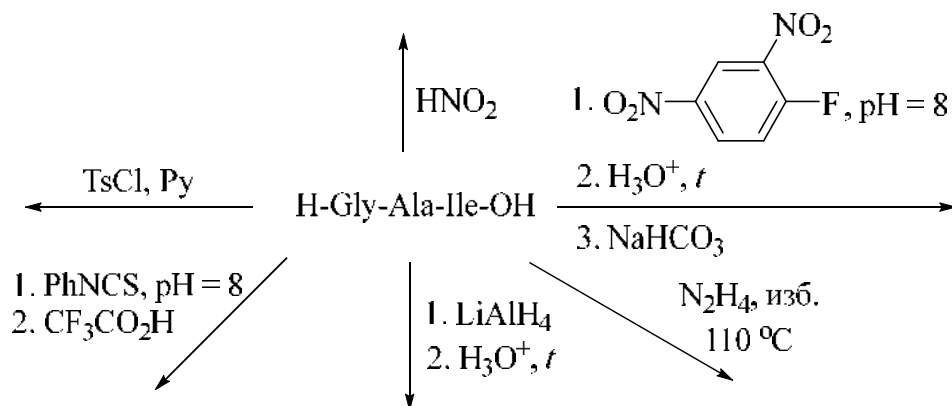
64. Из бензальдегида, анилина и любых неорганических веществ получите β -лактам следующего строения:



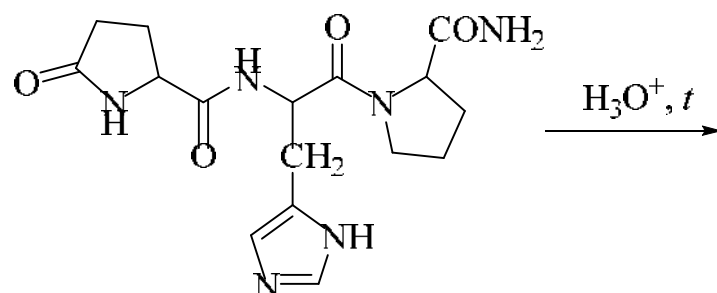
65. Расшифруйте схему превращений:



66. Для трипептида H-Gly-Ala-Ile-OH напишите следующие реакции:



67. Напишите продукты полного кислотного гидролиза трипептида следующего строения:

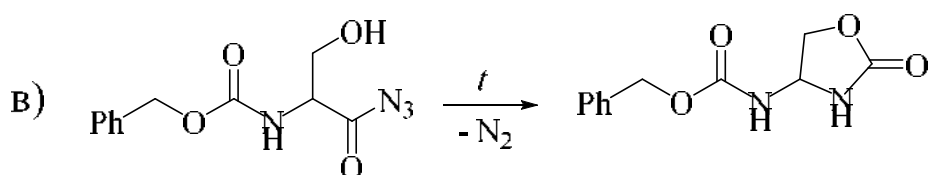
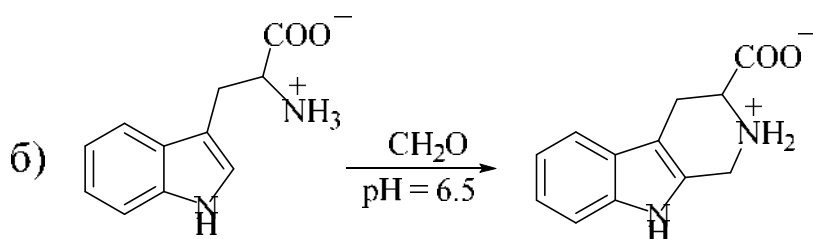
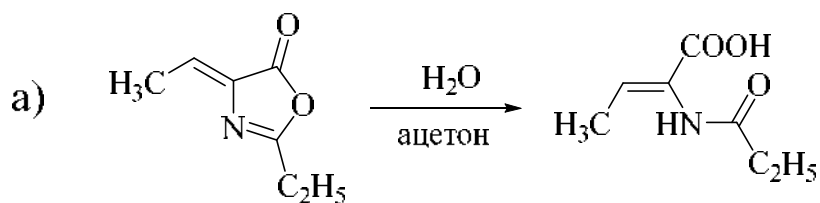


68. Аспартам (метилловый эфир *L*-аспарагил-*L*-фенилаланина) примерно в 180 раз слаще сахарозы. Однако он не подходит в качестве подсластителя для людей, страдающих фенилкетонурией из-за высвобождения при гидролизе фенилаланина. Напишите уравнение гидролиза аспартама в кислой среде.

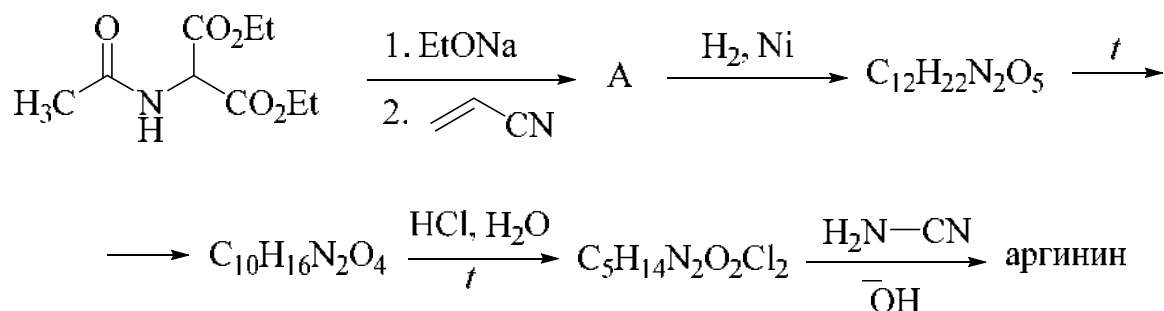
69. Для чистого (+)-аланина $[\alpha]_D^{25} = +8.5^\circ$. Какова оптическая чистота и энантиомерный избыток для образца аланина, у которого $[\alpha] = +4.25^\circ$? Каково соотношение (-)- и (+)-энантиомеров в этом образце?

70. По методу Меррифильда получите трипептид Ala-Phe-Gly.

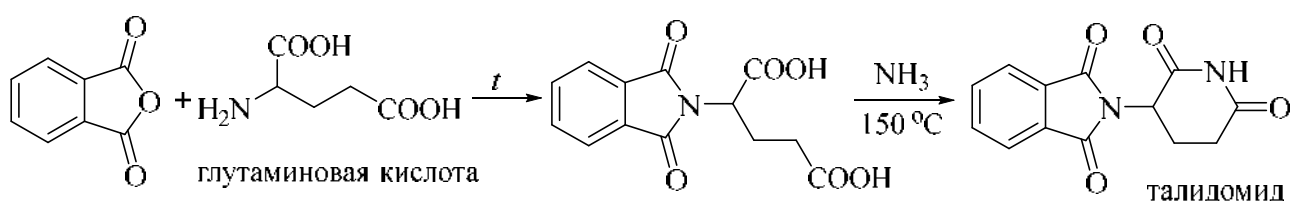
71. Предложите механизмы реакций:



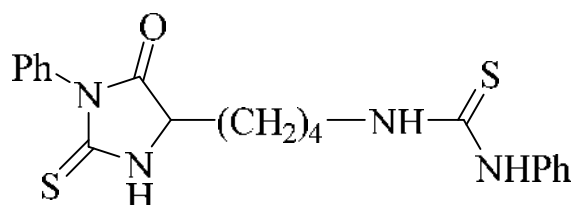
72. Расшифруйте схему получения аргинина:



73. Талидомид, обладающий тератогенными свойствами, может быть получен по приведенной ниже схеме. Приведите механизмы обеих стадий.



74. В результате однократной деградации по Эдману некоторого пептида было выделено соединение следующего строения:

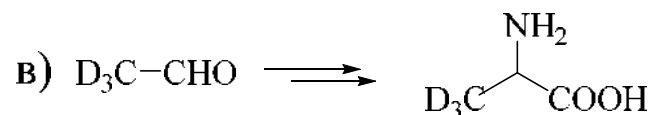
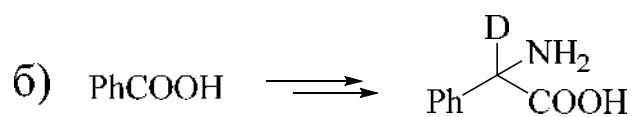
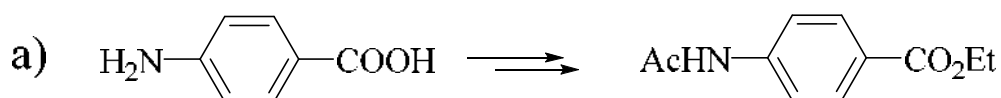


Какая аминокислота является *N*-концевой в этом пептиде?

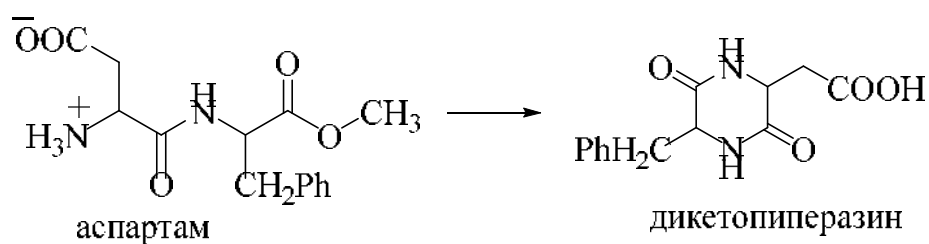
75. Объясните следующие факты:

а) оптическое вращение аланина в чистой воде, 1 М HCl и 1 М NaOH имеет разные значения; б) для лизина известны два моно-*N*-ацетильных производных; в) при обработке *L*-метионина пероксидом водорода образуются два сульфоксида, которые можно препаративно разделить.

76. Каким образом можно осуществить следующие превращения:

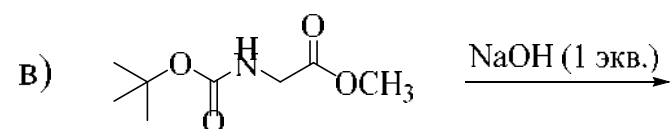
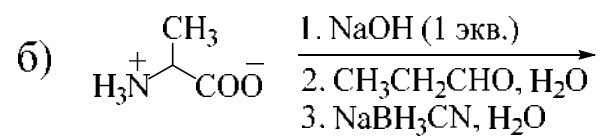
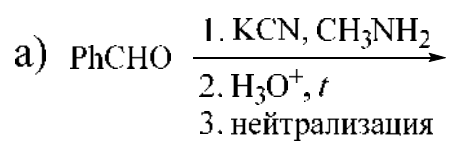


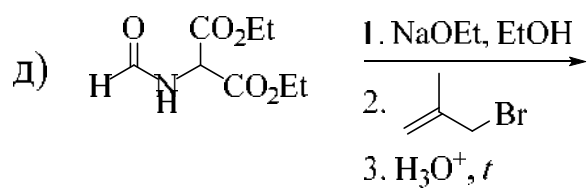
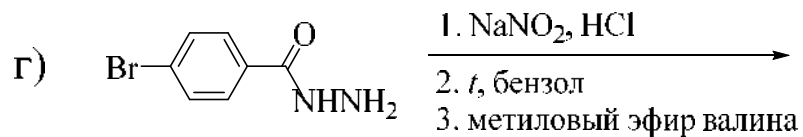
77. Искусственный подсластитель аспартам в водном растворе медленно превращается в дикетопиперазин следующего строения:



Приведите механизм этого превращения.

78. Расшифруйте схемы превращений:





79. Дипольный момент молекулы пропановой кислоты составляет $1.7 D$, для бутиламина $\mu = 1.4 D$. В то же время для глицина $\mu = 14 D$. Как можно объяснить anomalно высокое значение дипольного момента для глицина?

27. УГЛЕВОДЫ

1. Приведите по одному примеру:

а) альдозы; б) кетозы; в) моносахарида; г) альдопентозы; д) кетогексозы; е) альдогексозы; ж) триозы; з) аминсахара; и) дезоксисахара.

2. Напишите открытую, две пиранозные и две фуранозные формы для:

а) *L*-фруктозы; б) 2-дезоксид-*D*-галактозы; в) *L*-сорбозы; г) 6-дезоксид-*L*-галактозы (*L*-фукозы); д) *D*-аллозы; е) *D*-арабинозы; ж) *L*-рибозы.

3. Какие факты доказывают существование углеводов в растворах в виде циклических структур?

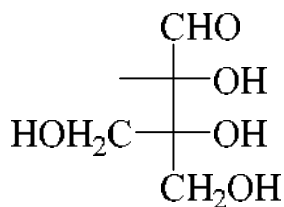
4. Какое число стереоизомеров возможно для альдотетроз?

5. Напишите формулы Хеуорса для следующих дисахаридов:

а) 4-О-α-*D*-галактопиранозил-α-*D*-глюкопиранозы; б) 6-О-β-*D*-глюкопиранозил-β-*D*-глюкопиранозы; в) 6-О-β-*D*-галактопиранозил-*D*-фруктозы; г) 4-О-α-*D*-ксилопиранозил-*L*-арабинозы.

6. В отличие от сахарозы лактоза может существовать в виде α- и β-аномеров. Объясните данный факт.

7. Назовите по систематической номенклатуре (+)-апиозу.



(+)-апиоза

8. 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 -*D*-глюкопираноза и α -*L*-глюкопираноза;
- г) α -*L*-глюкопираноза и β -*D*-глюкопираноза;
- д) α -*L*-фруктофураноза и β -*L*-фруктофураноза.

9. Для чистых α - и β -аномеров *D*-галактозы $[\alpha]_D$ составляет соответственно $+150,7^\circ$ и $+52,8^\circ$. В равновесной смеси в результате мутаротации в воде $[\alpha]_D = +80,2^\circ$. Рассчитайте состав равновесной смеси.

10. Различающиеся конфигурацией только при одном атоме углерода *D*-идоза и *D*-талоза, хотя и обнаруживают мутаротацию, не способны к взаимопревращению при растворении в воде. Почему?

11. Напишите структурные формулы изомерных тетроз. Сколько пространственных изомеров соответствует каждому структурному изомеру? Приведите их проекционные формулы и назовите по IUPAC. Какие из них принадлежат к *L*-ряду?

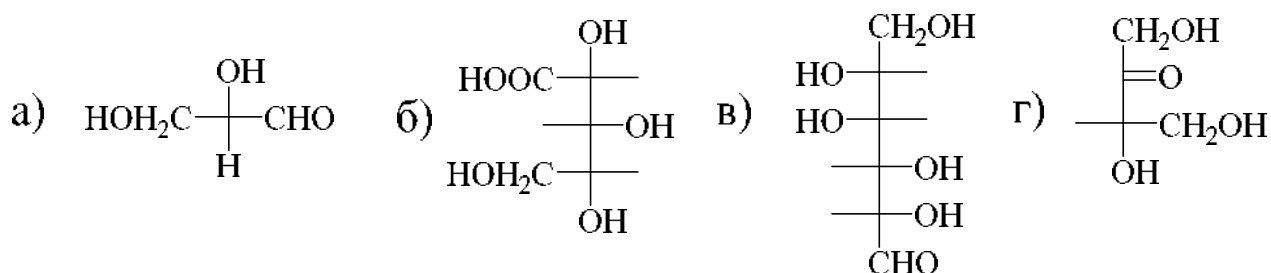
12. Каким образом на основе химических превращений можно доказать наличие в глюкозе:

- а) пяти гидроксильных групп; б) альдегидной группы; в) полуацетального гидроксила; г) нормальной цепи углеродных атомов?

13. Напишите схему образования оазона лактозы. Можно ли получить оазон сахарозы?

14. Какие монозы являются эписмерами *L*-галактозы?

15. Проекция Фишера каких углеводов приведены ниже?



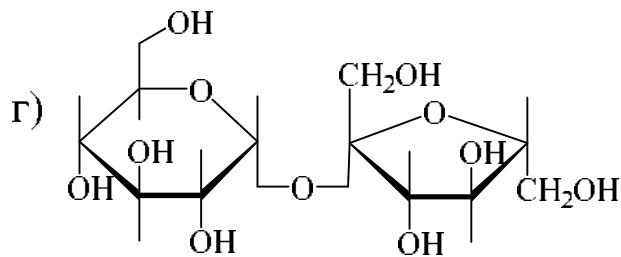
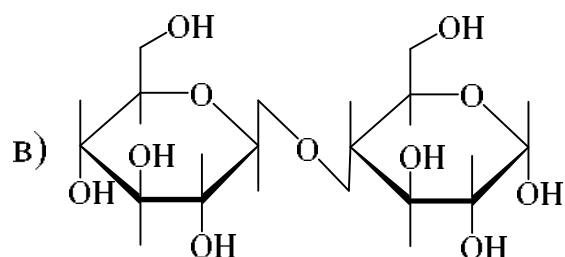
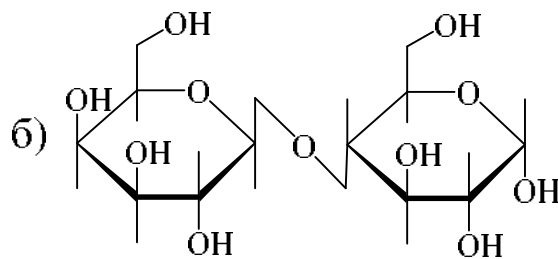
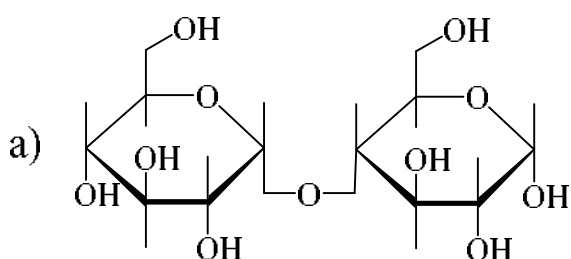
16. Какие соединения образуются при действии на целлобиозу:

- а) метанола в присутствии HCl ; б) хлорной воды; в) NaBH_4 ;
г) CH_3COCl в присутствии пиридина?

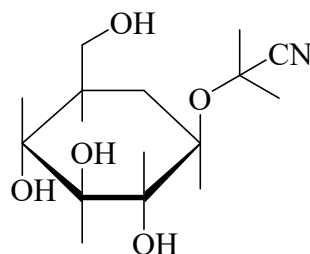
17. Почему при восстановлении фруктозы NaBH_4 образуются два спирта (*D*-глюцит и *D*-маннит), а при восстановлении *D*-глюкозы — только один шестиатомный спирт *D*-глюцит (сорбит).

18. Почему при взаимодействии *D*-маннозы, *D*-фруктозы и *D*-глюкозы с избытком фенилгидразина образуется один и тот же оозон?

19. Какие из приведенных дисахаридов будут реагировать с реактивом Толленса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$? Назовите дисахариды. Какие из них могут существовать в α - и β -формах?



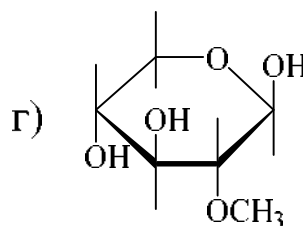
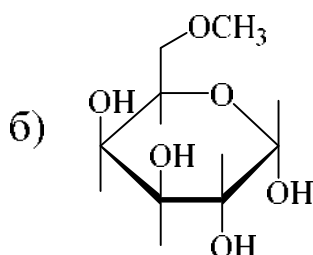
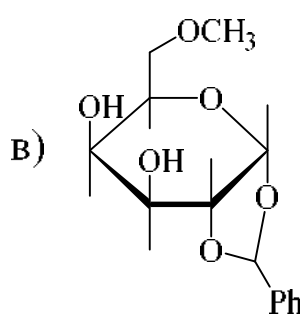
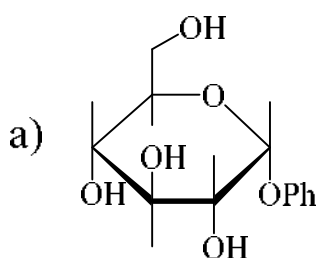
20. Кассава, или маниока, является одним из важнейших источников углеводов. В состав кассавы входит линамарин и фермент линамариназа, под действием которого из линамарина высвобождается HCN . При неправильной обработке кассавы у людей развивается нейротоксическое заболевание («конзо»), связанное с хроническим отравлением цианидом. Приведите механизм кислотного гидролиза линамарина.



линамарин

21. Приведите формулу β -*D*-галактурановой кислоты в пиранозной форме. Является ли она восстанавливающим углеводом?

22. Какие из соединений способны к мутаротации?



23. Объясните следующие факты:

а) *D*-манноза может быть право- и левовращающей; б) *D*-фруктоза даёт реакцию серебряного зеркала с аммиаком серебра, хотя в ней альдегидной группы нет; в) при восстановлении *D*-глюкозы и *L*-гулозы образуется один и тот же продукт; г) моносахариды, как правило, хорошо растворимы в воде.

24. Из каких углеводов *D*-ряда могут быть получены следующие соединения:

а) маннарная кислота; б) ксилоновая кислота; в) галактаровая (слизевая) кислота; г) рибаровая кислота; д) арабоновая кислота; е) ксилит; ж) сорбит; з) лактитол; и) мальтит (мальтитол)?

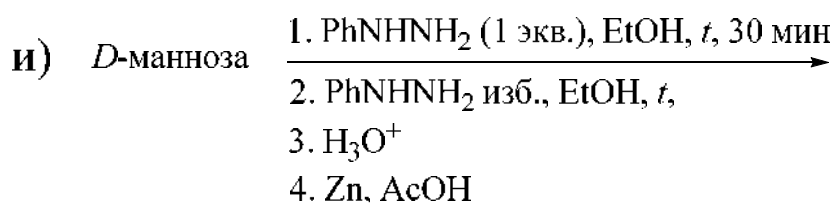
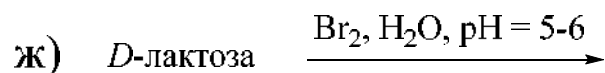
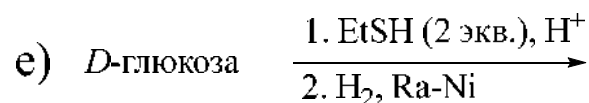
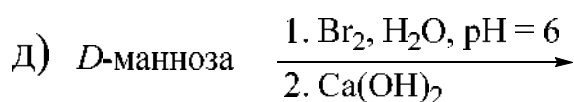
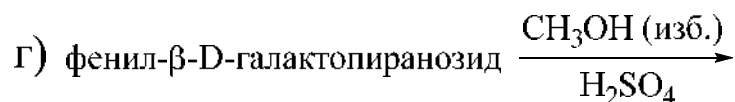
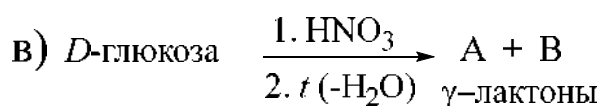
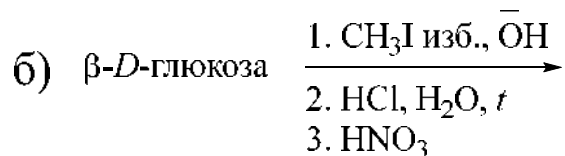
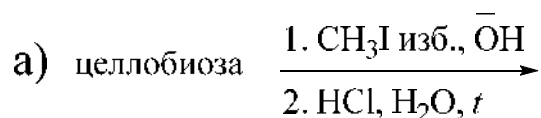
Напишите уравнения реакций.

25. Назовите открытую форму *D*-фруктозы по систематической номенклатуре.

26. Приведите систематические названия для аль-форм *L*-рибозы и *D*-глюкозы.

27. Для *D*-глюконовой кислоты напишите формулы ее γ - и δ -лактонов.

28. Расшифруйте схемы превращений:



29. Предложите химические тесты, позволяющие различить:

а) сахарозу и мальтозу; б) крахмал и целлобиозу; в) *D*-глюкозу и *D*-галактозу; г) *D*-галактозу и этил- β -*D*-галактопиранозид; д) гексозы и пентозы; е) *D*-сорбит и *D*-галактаровую кислоту; ж) метил- β -*D*-глюкопиранозид и 2,3,4,6-тетра-О-метил- β -*D*-глюкопиранозид; з) *D*-фруктозу и *D*-глюкозу; и) *D*-эритрозу и *D*-треозу.

30. При гидролизе сахарозы образуется 18 % α -*D*-глюкопиранозы, 32 % β -*D*-глюкопиранозы, 16 % β -*D*-фруктофуранозы и 34 % β -*D*-фруктопиранозы. Напишите уравнение реакции.

31. Какие из соединений способны к мутаротации?

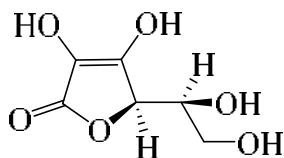
а) метил- α -2,3,4,6-тетра-О-метил-*D*-галактопиранозид; б) β -2,3,4,6-тетра-О-метил-*D*-глюкопираноза; в) β -*D*-галактуроновая кислота.

32. Какие гексозы при окислении HNO_3 дают оптически неактивные альдаровые кислоты?

33. Назовите продукт (или продукты) реакции *D*-галактозы с:

а) Br_2 , H_2O , CaCO_3 ; б) PhNHNH_2 , 3 экв.; в) HNO_3 ; г) Ac_2O , изб., AcONa ; д) NaBH_4 , H_2O ; е) HIO_4 , изб.; ж) HI , P , t ; з) NH_2OH ; и) $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$, изб., NaOH ; к) *n*- PrOH , HCl (г.); л) PhCOCl , изб., Py ; м) MeOH , HCl (г.), затем HIO_4 , изб.; н) Br_2 , H_2O , CaCO_3 , затем H_2O_2 в присутствии Fe^{3+} .

34. *L*-аскорбиновая кислота (витамин С, γ -лактон 2,3-дегидро-*L*-гулоновой кислоты), образующаяся в природе из *D*-глюкозы, необходима для нормального функционирования соединительной и костной ткани, является антиоксидантом. Недостаток витамина С в организме может привести к цинге. Эта кислота более сильная (её $\text{p}K_a = 4.2$), чем уксусная ($\text{p}K_a = 4.7$). Объясните кислотность аскорбиновой кислоты и напишите ее реакцию с Na_2CO_3 . Установите конфигурации хиральных центров в ней. Приведите все возможные таутомерные формы для аскорбиновой кислоты. Почему представленная ниже форма является основной?



L-аскорбиновая кислота

35. Гликозид арбутин (4-гидроксифенил- β , *D*-глюкопиранозида) содержится в листьях некоторых деревьев (например, груши), которые осенью становятся не жёлтыми или красными, а черными из-за ферментативного расщепления арбутина на *D*-глюкозу и гидрохинон. Последний при окислении на воздухе даёт черную окраску. Напишите для арбутина реакции с:

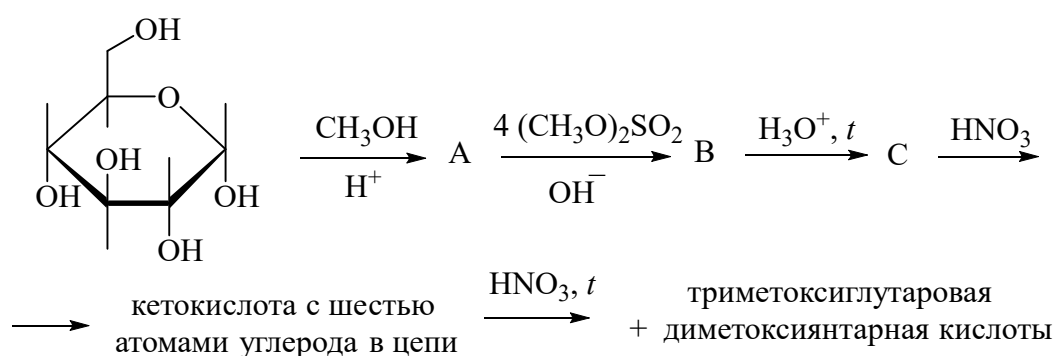
а) 1 экв. NaH, затем 1 экв. CH₃I; б) избытком диметилсульфата в присутствии NaOH; в) разбавленной серной кислотой; г) избытком уксусного ангидрида в присутствии пиридина.

36. Токсичный амигдалин, выделенный из семян горького миндаля *Prunus amygdalis*, является невосстанавливающим углеводом, при гидролизе дает 2 экв. *D*-глюкозы, бензальдегид и цианистый водород. Он гидролизуется β -, но не α -глюкозидазой. Исчерпывающее метилирование с последующим кислотным гидролизом дает 2,3,4,6-тетра-О-метилглюкозу и 2,3,4-три-О-метилглюкозу. Установите структурную формулу амигдалина.

37. Неизвестный дисахарид взаимодействует с реактивом Толленса, гидролизуется β -гликозидазой на *D*-галактозу и *D*-маннозу. При обработке избытком CH₃I в присутствии Ag₂O с последующим гидролизом дает 2,3,4,6-тетра-О-метилгалактозу и 2,3,4-три-О-метилманнозу. Установите структурную формулу дисахарида.

38. Как, используя деградацию по Руффу, можно различить *D*-глюкозу и *D*-галактозу? Можно ли таким способом различить *D*-глюкозу и *D*-маннозу?

39. Пиранозное строение *D*-глюкозы было доказано путем следующих превращений:

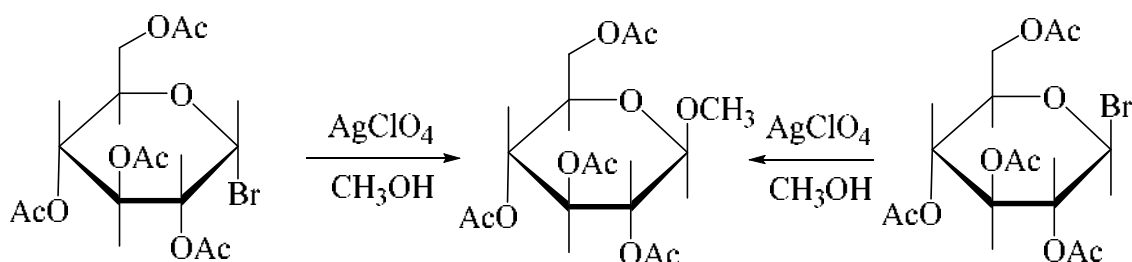


Приведите проекции Фишера для образующихся при окислении кислот. Какие кислоты были бы конечными продуктами при фуранозном строении *D*-глюкозы?

40. Из какого моносахарида можно получить *L*-(+)-эритрозу в результате расщепления по Волю?

41. Превратите *D*-глюкозу в мезовинную кислоту.

42. Два разных аномера тетраацетилбромглюкозы при обработке перхлоратом серебра в метаноле превращаются в один и тот же β -метилглюкозид (подобные процессы, в которых два разных стереоизомера превращаются в один и тот же продукт, называются *стереоконвергентными*). Предложите объяснение данному факту.

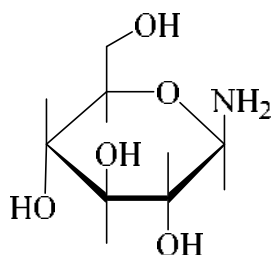


43. Установите строение *D*-альдозы, которая под действием HNO_3 окисляется в дикарбоновую пятиатомную гидроксикислоту, при восстановлении NaBH_4 образует оптически активный спирт, а при нагревании с разб. H_2SO_4 дает фурфурол.

44. Как можно превратить:

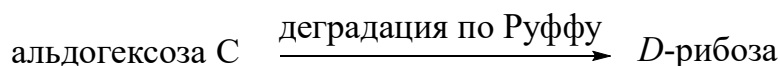
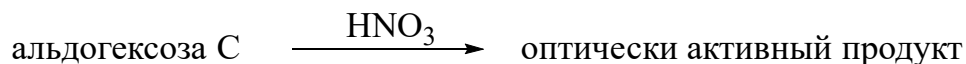
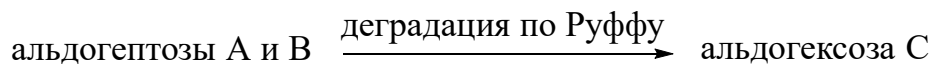
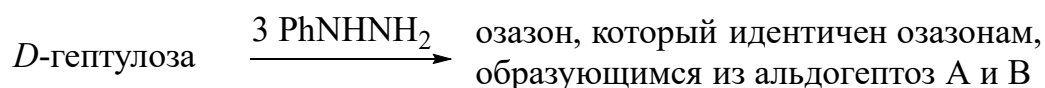
а) альдогексозу в кетогексозу; б) кетогексозу в альдогексозу; в) альдопентозу в кетогексозу; г) альдогексозу в альдопентозу?

45. Глюкоза реагирует с аммиаком в присутствии следов кислоты с образованием в качестве основного продукта β -D-глюкопиранозиламина.



Предложите механизм указанной реакции. Почему только одна гидроксильная группа при C1 замещается?

46. Одна из D-гептулоз, впервые выделенная из очитка (*Sedum spectabile*), играет важную роль в процессе фотосинтеза и метаболизме углеводов в тканях животных. Установите строение D-гептулозы на основе следующей информации:

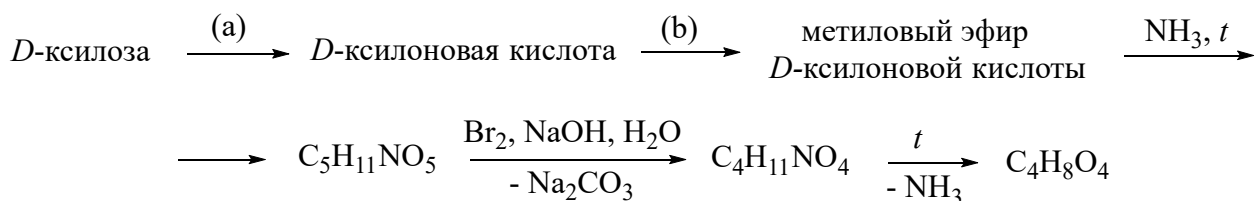


47. Напишите уравнения реакций лактозы и D-фруктозы с:

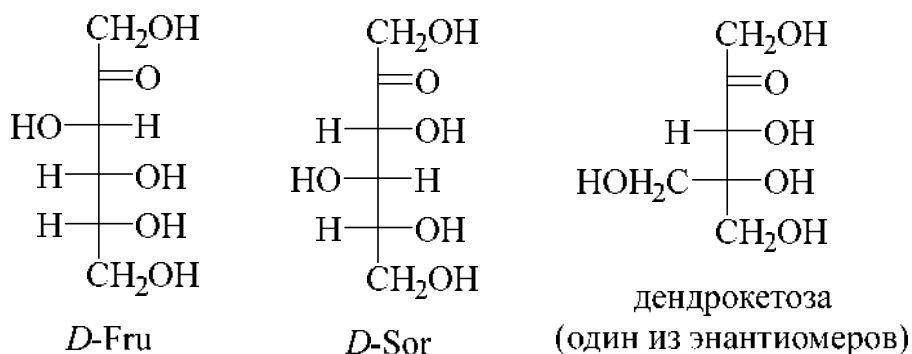
а) уксусным ангидридом в присутствии пиридина; б) фенилгидразином (1 и 3 экв.); в) HCN; г) NH₂OH; д) избытком диметилсульфата в присутствии NaOH; е) NaBH₄.

48. Деградация по Руффу двух *D*-пентоз **A** и **B** приводит к углеводам **C** и **D**. Окисление **C** азотной кислотой дает мезовинную кислоту, а окисление **D** приводит к оптически активной кислоте. Окисление **A**, и **B** азотной кислотой приводит к оптически активным альдаровым кислотам. Установите строение соединений **A–D**.

49. Указанная ниже последовательность превращений представляет собой пример деградации углеводов по Веерману. Расшифруйте ее.



50. Если смесь *D*-глицеринового альдегида и 1,3-дигидроксиацетона обработать водным раствором NaOH, то быстро образуется смесь трех сахаров: *D*-фруктозы, *D*-сорбозы и дендрокетозы (в виде рацемата).

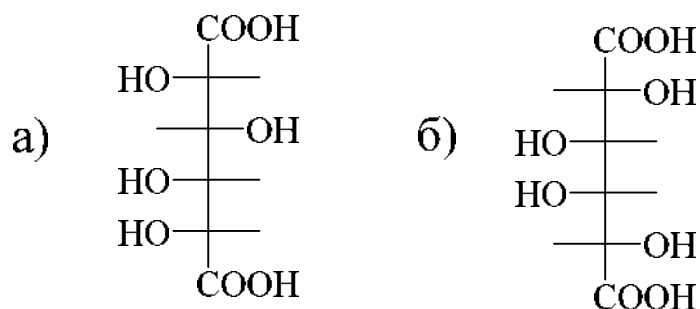


Та же смесь образуется, если водной щелочью обработать сам *D*-глицериновый альдегид. Объясните данные результаты.

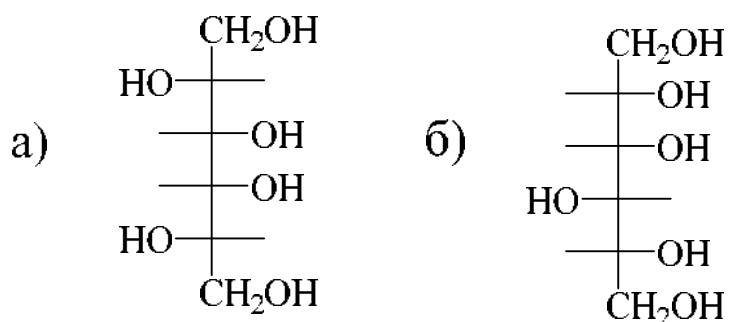
51. Осуществите превращения:

а) *D*-Glc $\rightarrow$ *D*-Fru; б) *L*-Fru $\rightarrow$ *L*-Glc; в) *D*-Ara $\rightarrow$ *D*-Glc.

52. Из каких альдоз под действием азотной кислоты могут быть получены следующие альдаровые кислоты?



53. Их каких альдоз при восстановлении NaBH_4 можно получить следующие гекситы:



Являются ли они оптически активными?

54. Какие продукты следует ожидать при добавлении разбавленной щелочи к водному раствору *D*-галактозы?

55. Напишите уравнения реакций:

а) эпитермизации *D*-арабинозы; б) взаимодействия *D*-глюконовой кислоты с $\text{Ca}(\text{OH})_2$; в) синтез Килиани – Фишера для *D*-рибозы; г) деградации по Волю для *D*-галактозы; д) взаимодействия *D*-фруктозы с метанолом в присутствии 0.25 % соляной кислоты.

56. Предложите формулы невосстанавливающих и восстанавливающих дисахаридов, построенных из остатков:

а) *D*-маннозы и *D*-глюкозы; б) *D*-галактозы и 2-дезоксид-*D*-глюкозы.

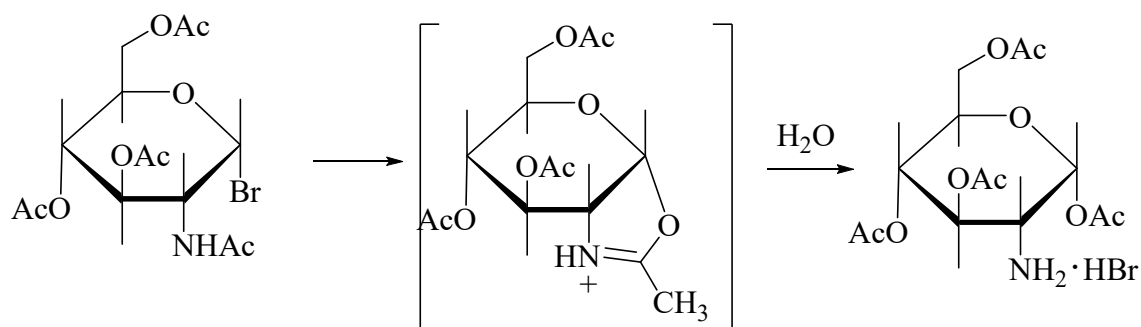
57. Приведите для β -*D*-галактопиранозы и β -*D*-маннопиранозы наиболее стабильные конформации. Какой из стереоизомеров более стабилен – галактоза или манноза?

58. Приведите наиболее стабильную пиранозную конформацию для:

а) α -*D*-глюкозы; б) β -*D*-идозы.

59. *D*-альдопентоза **A** при окислении HNO_3 дает оптически неактивную альдаровую кислоту **B**. В результате удлинения цепи по Килиани – Фишеру вещество **A** превращается в соединения **C** и **D**. При этом **C** может быть окислено в оптически активную альдаровую кислоту **E**, а **D** окисляется в оптически неактивную альдаровую кислоту **F**. Установите структуры **A–F**.

60. Гликозилгалогениды *N*-ацетиламиносахаров не устойчивы, например, 2-ацетамидо-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид- α -*D*-глюкопиранозид превращается в бромгидрат соответствующего аминасахара. Приведите механизм этой реакции.

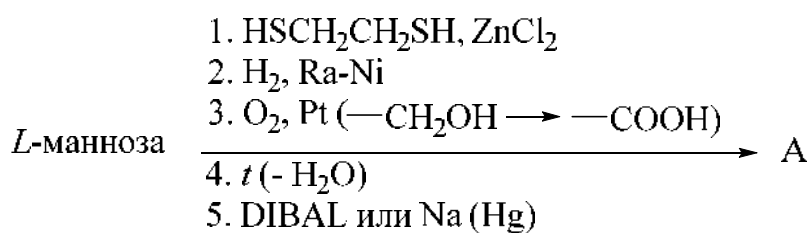


61. Какие продукты образуются при периодатном окислении?

- а) метил- α -*D*-глюкопиранозид; б) метил-4-дезоксид- α -*D*-глюкопиранозид; в) *D*-фруктозы; г) 1,3-дигидроксиацетона; д) сорбита; е) рамнозы.

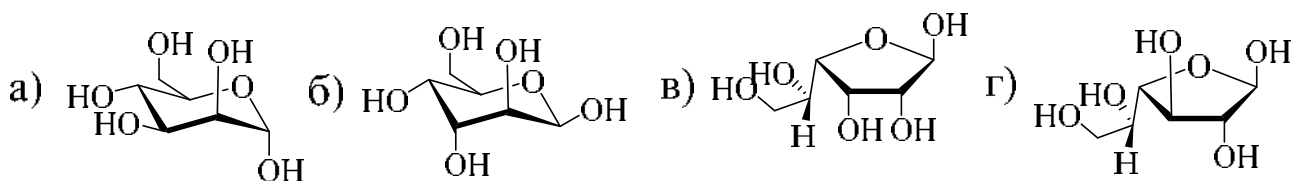
62. Почему при действии метанола в присутствии HCl на чистые α - и β -аномеры *D*-глюкозы образуется одна и та же смесь метил- α -*D*- и метил- β -*D*-глюкопиранозидов?

63. Углевод **A** реагирует с 4 экв. HIO_4 с образованием 4 экв. HCOOH и 1 экв. CH_3CHO и может быть получен из *L*-маннозы по следующей схеме:



Установите структуру углевода **A**.

64. Для приведенных ниже углеводов напишите проекции Фишера для открытых форм:



65. Какие *D*-альдозы в результате деградации по Руфффу дают один и тот же продукт?

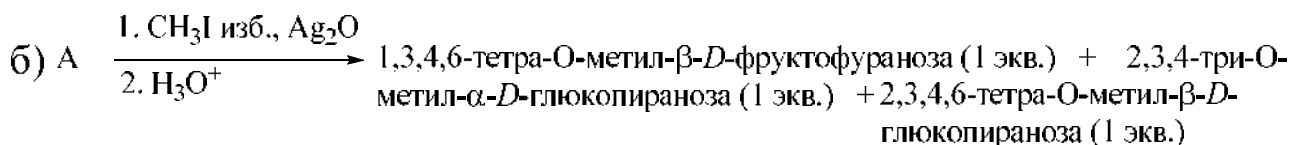
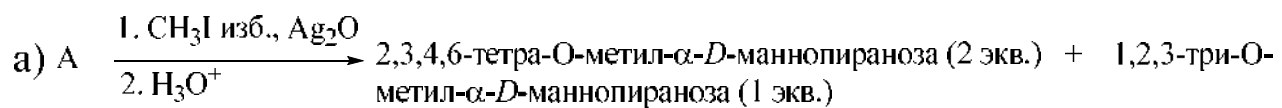
а) галактоза, гулоза, талоза; б) аллоза, альтроза, манноза.

66. В составе сахарозы фруктоза существует в фуранозной форме. Однако при гидролизе она превращается в равновесную смесь β -пиранозной и β -фуранозной форм.

а) напишите механизм гидролиза сахарозы и изомеризации β -*D*-фруктофуранозы в β -*D*-фруктопиранозу; б) нарисуйте β -*D*-фруктопиранозу в наиболее стабильной конформации; в) учитывая, что в воде при 20 °С равновесная смесь содержит 68 % β -*D*-пиранозной и 32 % β -*D*-фуранозной форм, рассчитайте разницу в свободных энергиях ΔG между пиранозной и фуранозной формами фруктозы при этой температуре; г) чистая β -*D*-фруктопираноза имеет $[\alpha]^{20}_D = -132^\circ$. Для равновесной смеси $[\alpha]^{20}_D = -92^\circ$. Рассчитайте $[\alpha]^{20}_D$ для чистой β -*D*-фруктофуранозы.

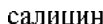
67. При гидролизе ацетилсалициловой кислоты (аспирина) образуется салициловая кислота, которая выводится из организма человека в форме соответствующего О-арилгликозида β -*D*-глюкуроновой кислоты (глюкуронида). Напишите его структурную формулу.

68. Установите строение исходных сахаров:

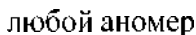


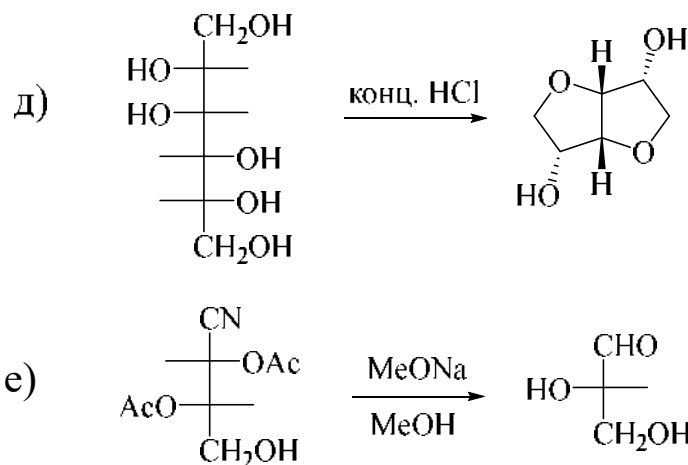
69. Предложите механизмы следующих реакций:

а) аномеризации β -*D*-глюкозы в кислой и основной средах;
б) взаимодействия β -*D*-глюкозы с метанолом в присутствии HCl;
в) гидролиза салицина в кислой среде.

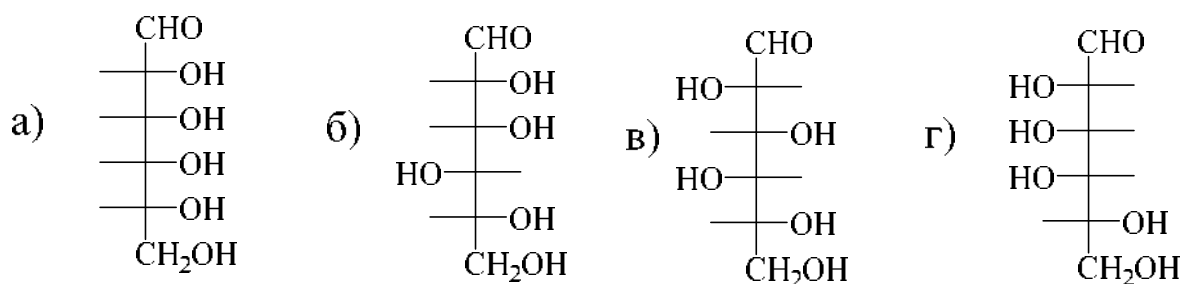


71. Предложите механизмы следующих реакций:





72. В колбе находится одна из следующих альдогексоз:



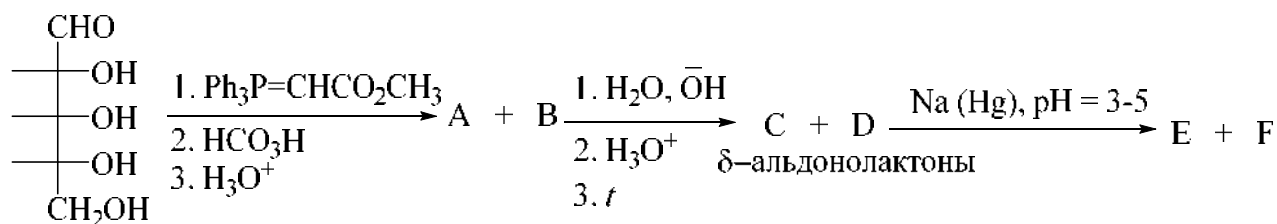
Идентифицируйте, какой углевод присутствует в колбе, если известно, что при окислении HNO_3 образуется оптически активная двухосновная кислота, а при окислении альдогексозы по Руффу (H_2O_2 , Fe^{3+} , CaCO_3) образуется альдопентоза, которая при обработке HNO_3 также дает оптически активную дикарбоновую кислоту.

73. Считается, что при окислении глюкозы бромом в щелочной среде окислению подвергается полуацетальная форма. Приведите механизм этой реакции. Какой аномер – α -D-глюкопираноза или β -D-глюкопираноза – окисляется легче?

74. Из соответствующих углеводов получите:

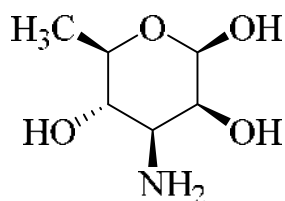
а) β -метилмальтозид; б) пропил- β -L-тагатопиранозид; в) этил- β -D-рибулофуранозид.

75. Альдопентозы (на примере D-рибозы) можно превратить в альдогептозы по следующей схеме:



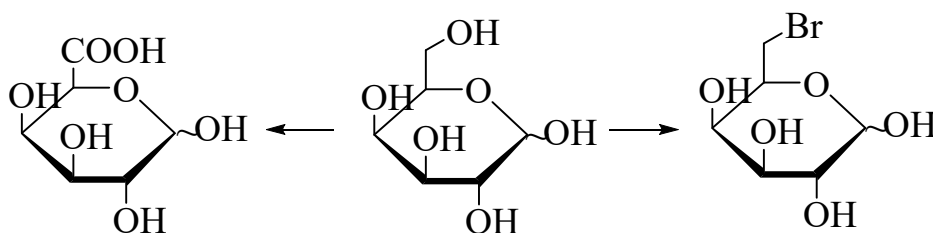
Расшифруйте ее.

76. β -Микозамин является структурным фрагментом ряда противогрибковых антибиотиков. Приведите для него наиболее стабильную конформацию.



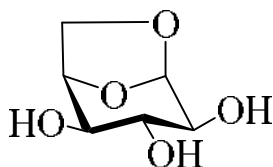
β -микозамин

77. Каким образом можно осуществить следующие превращения?



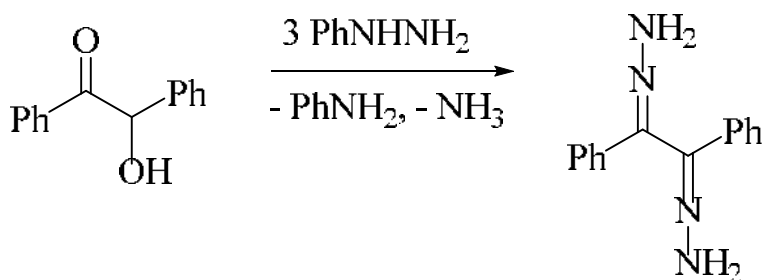
78. Предложите механизм взаимного превращения *D*-глюконовой и *D*-манноновой кислот при нагревании в растворе пиридина.

79. Если гексапираноза находится в конформации, в которой гликозидный гидроксил и гидроксиметильная группа находятся в аксиальных положениях, то возможно их внутримолекулярное взаимодействие с образованием циклического ацетала (ангидро-форма). Так, например, идоза при 100 °С в воде существует на 80 % в виде ангидро-формы.

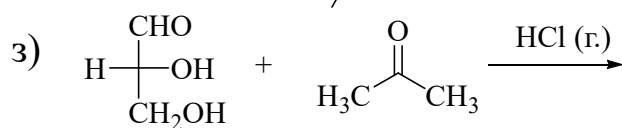
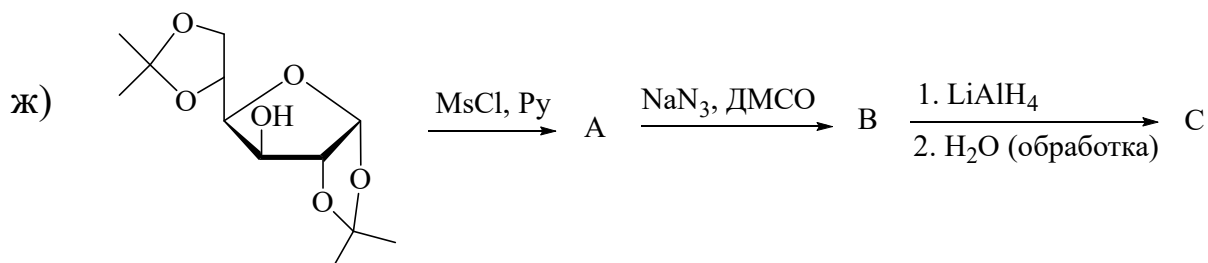
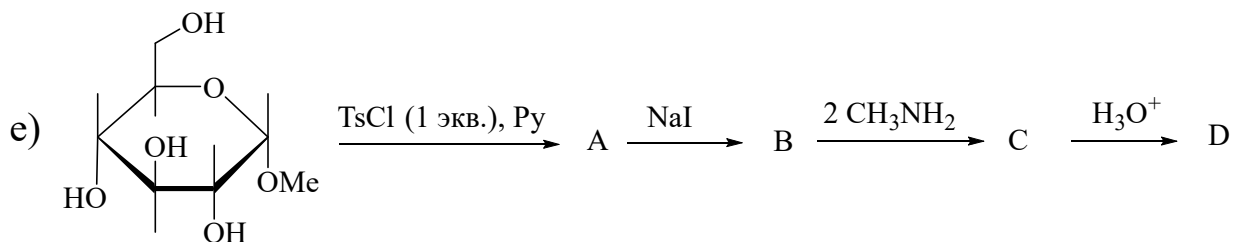
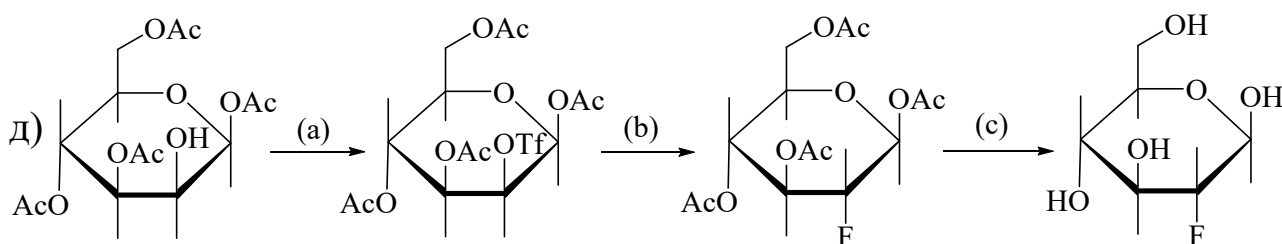
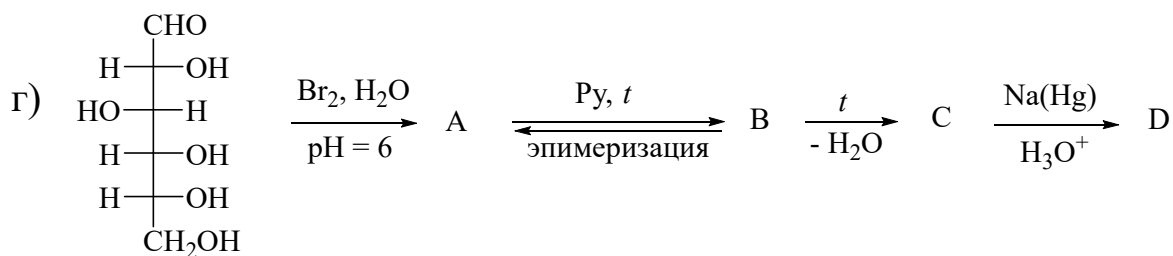
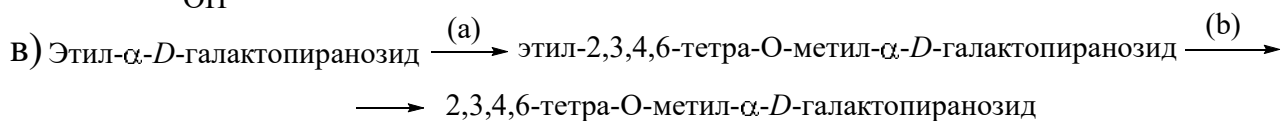
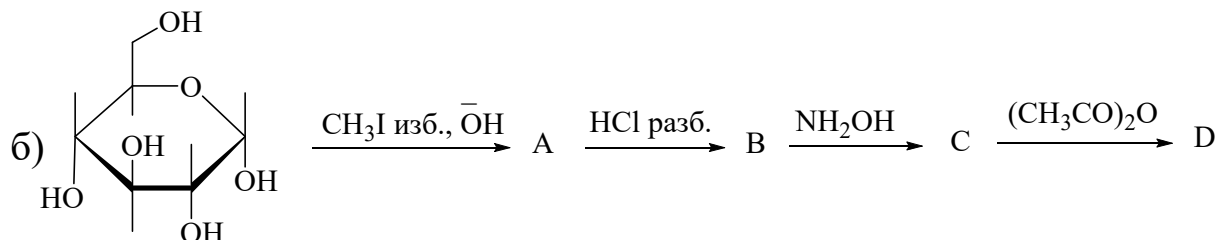
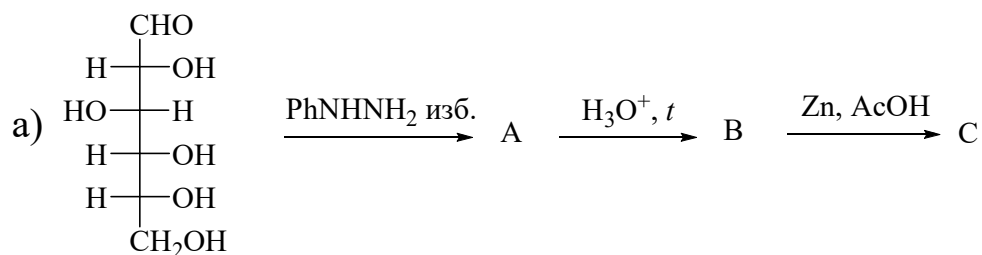


Однако для глюкозы в тех же условиях содержание ангидро-формы только 0.1 %. Почему?

80. При действии на бензоин избытка фенилгидразина образуется озазон (бис-фенилгидразон). Приведите механизм реакции.



81. Приведите уравнения реакций:

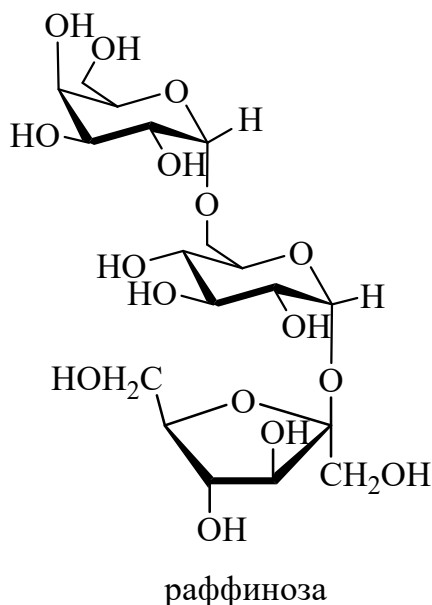


82. Каким образом по продуктам периодатного окисления можно различить:

а) *D*-глюкозу и *D*-фруктозу; б) *L*-эритрозу и *L*-эритрулозу?

83. Как, используя HNO_3 и поляриметр, можно различить *D*-аллозу и *D*-глюкозу, которые имеют разную конфигурацию только при С-3?

84. Трисахарид *D*-раффиноза имеет следующее строение:



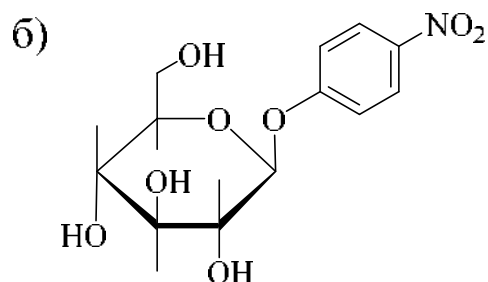
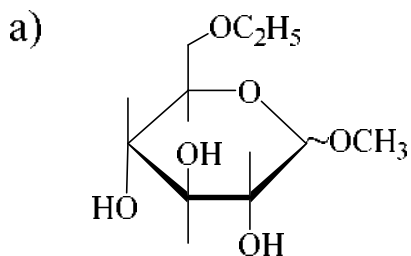
К каким углеводам относится раффиноза – восстанавливающим или невосстанавливающим? Отметьте в трисахариде гликозидные связи, охарактеризуйте их. Какие моносахариды образуются из раффинозы при кислотном гидролизе? Какие продукты образуются при обработке раффинозы избытком CH_3I в присутствии Ag_2O с последующим кислотным гидролизом при нагревании?

85. В присутствии катализатора Уилкинсона $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ альдегиды при нагревании подвергаются декарбонилированию. Какой продукт образуется при декарбонилировании *D*-маннозы?

86. Какие углеводы образуются в результате перегруппировки Лобри де Брюина – ван Экенштейна из *L*-галактозы?

87. В природе ванилин образуется при гидролизе соответствующего О-арил- β -D-глюкозида. Приведите его структурную формулу.

88. Предложите способы получения представленных ниже соединений из *D*-глюкозы:

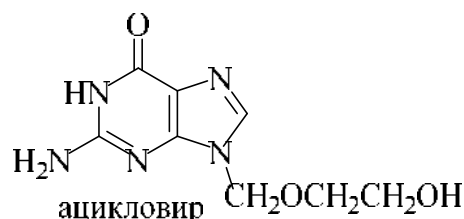


89. При действии на *D*-глюкозамин (2-амино-2-дезоксид-*D*-глюкопиранозу) водным раствором NaOH происходит выделение аммиака. Объясните данный факт.

28. НУКЛЕИНОВЫЕ ОСНОВАНИЯ. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

1. Приведите таутомерные формы для тимина, цитозина, урацила, гуанина. Какой из таутомеров в каждом случае преобладает в водном растворе?

2. Напишите таутомерные структуры для производных пурина:



3. Напишите структурные формулы нуклеотидов: гуанозин-5'-монофосфата, 5'-дезоксиадениловой кислоты, цитидинмонофосфата, 5'-уридилловой кислоты. Укажите сложноэфирную и *N*-гликозидную связи.

4. Приведите полные структурные формулы тринуклеотидов:

а) GCA; б) UAC.

5. Приведите структурные формулы:

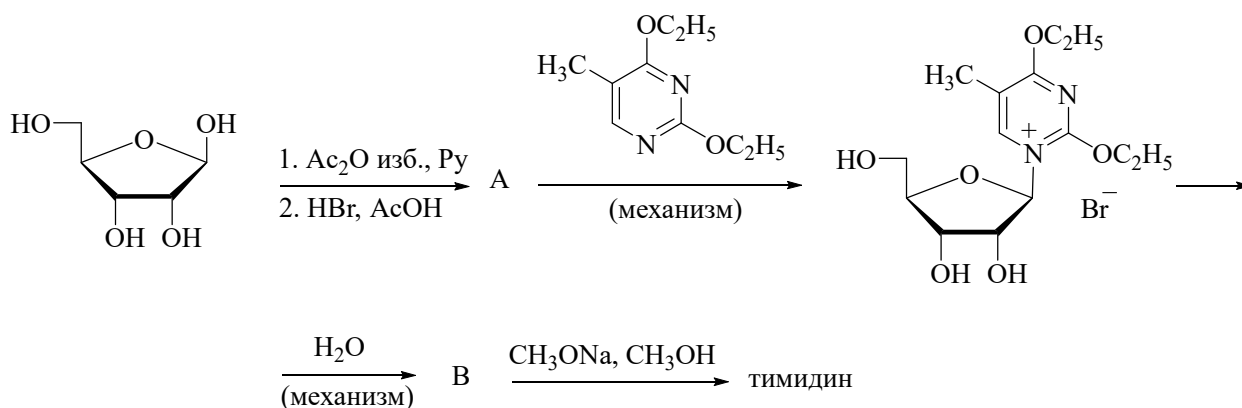
а) 3'-дезоксигуанозина; б) 5-гидроксиметилуридина; в) 2'-дезокситимидин-3'-дифосфата; г) циклического гуанозин-3',5'-монофосфата (сGMP); д) кофеина; е) пурина; ж) барбитуровой кислоты.

6. Расшифруйте сокращенные названия и приведите полные структурные формулы следующих соединений:

а) UMP; б) dGDP; в) АТР.

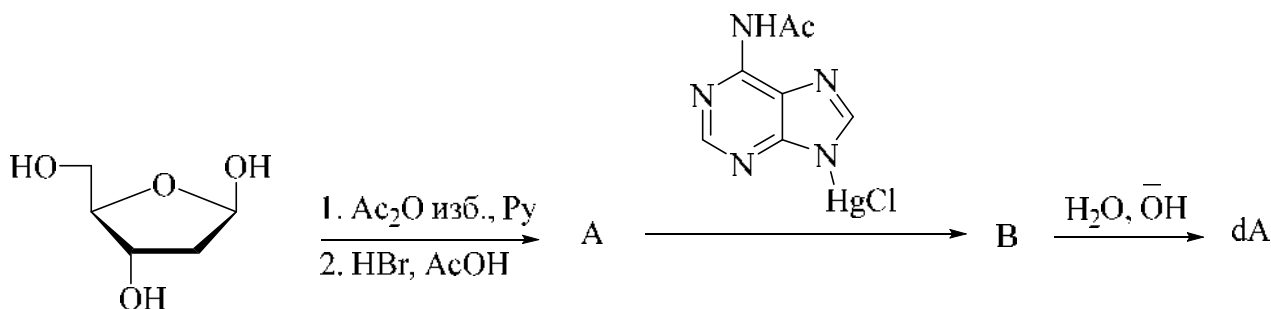
7. ДНК одного из видов морских ежей содержит 32 % остатков цитидина. Каково содержание в % других нуклеозидов в этой ДНК?

8. Какова последовательность оснований в и-РНК, комплементарная последовательности оснований (5') GATTACCG (3') в цепи ДНК?
9. Из какого участка молекулы ДНК в результате транскрипции образуется участок с последовательностью (5') UUCGCAGAGU (3') на и-РНК?
10. Какова последовательность оснований в цепи ДНК, комплементарная последовательности (5') TATGCAT (3') в другой цепи?
11. Какой нуклеозид образуется при действии на цитидин азотистой кислотой, генерируемой из NaNO_2 и уксусной кислоты?
12. Расшифруйте схему превращений:



Для указанных стадий приведите механизмы реакций.

13. Напишите уравнения реакций кислотного и щелочного гидролиза UMP.
14. Расшифруйте схему получения дезоксиаденозина из 2-дезоксид-β-D-рибозы:



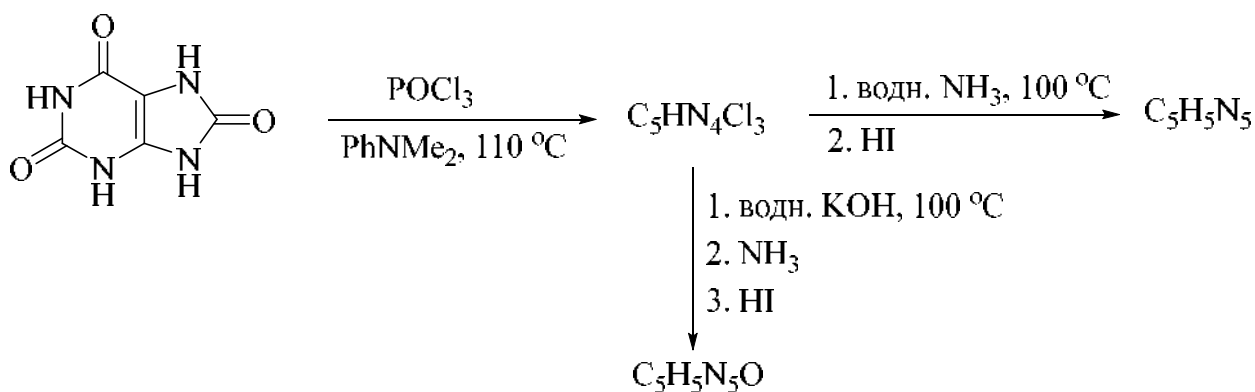
15. Тринуклеотид GAC сначала гидролизуют водной щелочью, а затем водной кислотой. Какие продукты образуются на каждой из стадий?

16. Тимидин-5'-фосфат можно получить из тимидина по следующей схеме:

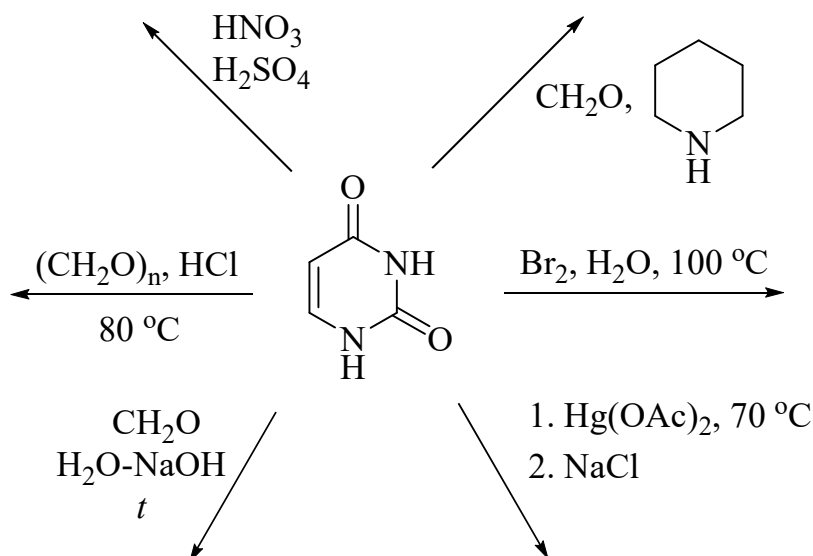


Расшифруйте ее.

17. Расшифруйте схему превращений:

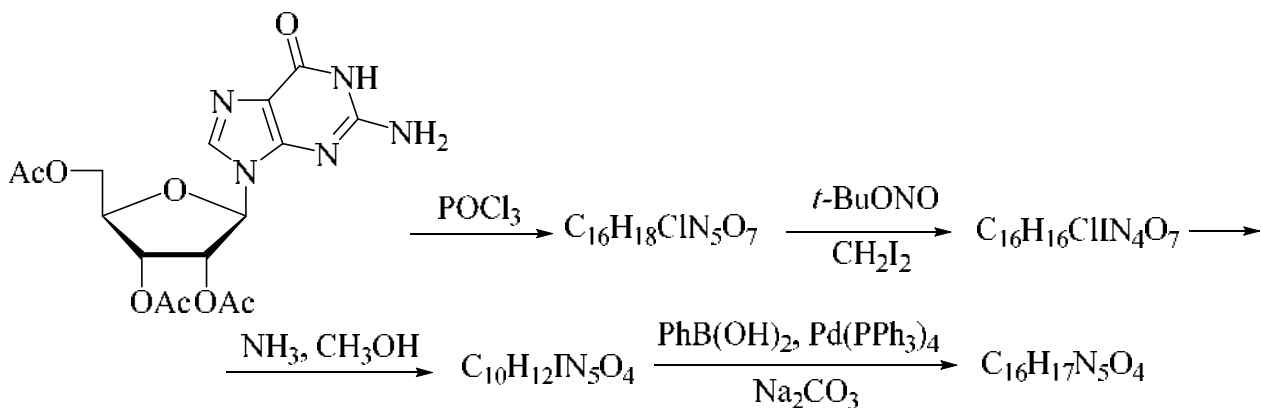


18. Учитывая, что электрофильное замещение в урациле преимущественно протекает в пятое положение, напишите уравнения следующих реакций:

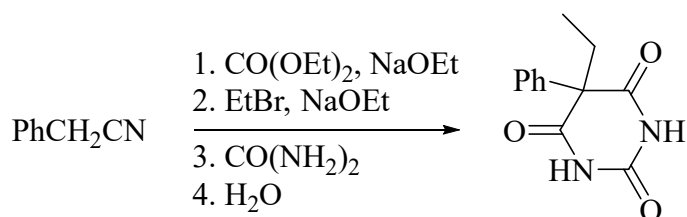


19. При нагревании яблочной кислоты, мочевины и серной кислоты при 90 °С может быть получен урацил. Приведите механизм реакции.

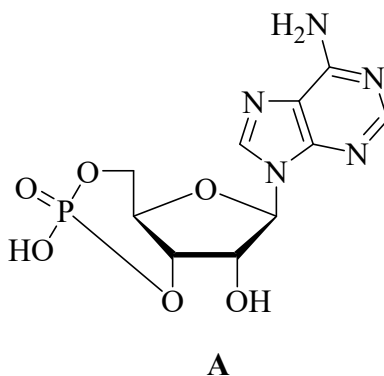
20. Расшифруйте схему превращений:



21. Противозепилептическое средство фенобарбитал может быть получено по следующей схеме:

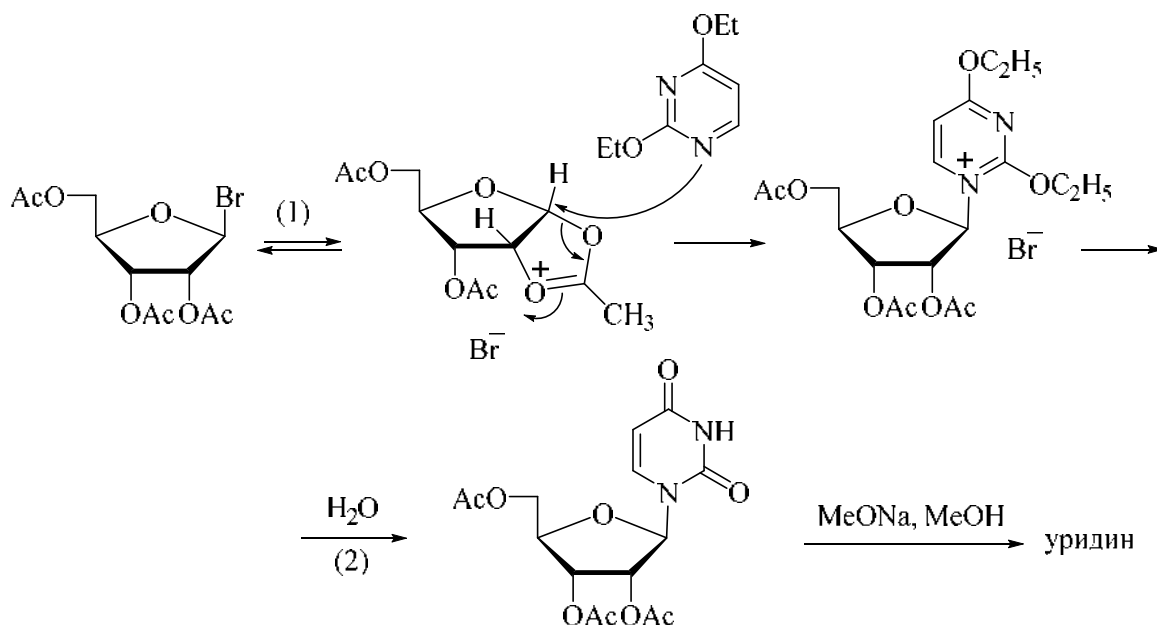


22. Какой продукт – аденозин-5'-фосфат или аденозин-3'-фосфат – образуется в большем количестве при гидролизе разбавленным водным раствором NaOH циклического аденозинмонофосфата А?



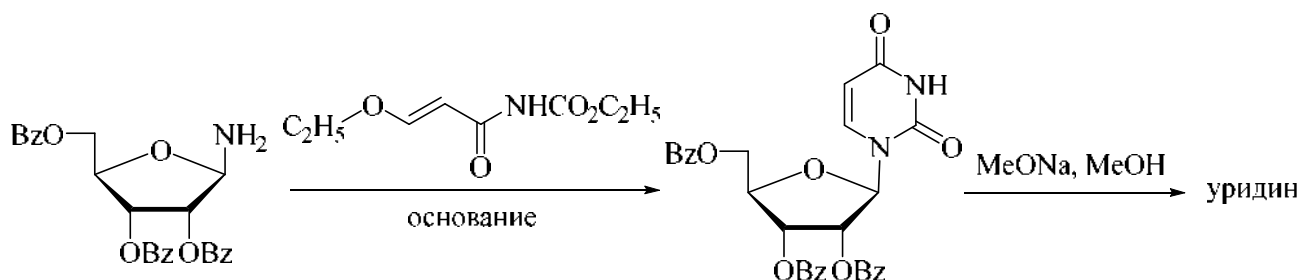
23. Уридин можно превратить в тимидин в результате гидроксиметилирования под действием CH_2O с последующим восстановлением на платиновом катализаторе. Приведите уравнения реакций.

24. Уридин может быть получен по следующей схеме:



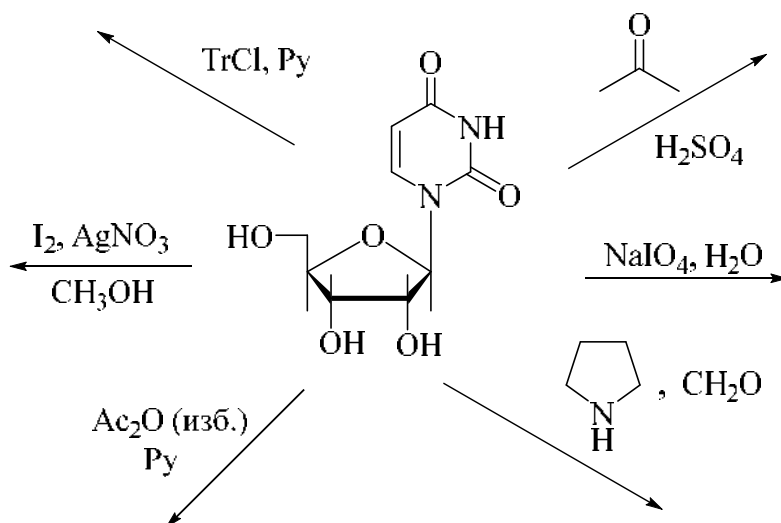
Приведите механизмы стадий (1) и (2).

25. Приведите механизм первой стадии синтеза уридина:

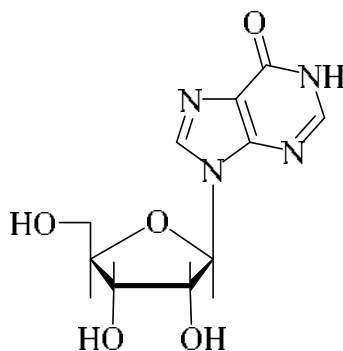


26. Одной из причин некоторых генетических мутаций является образование водородных связей между редко встречающимися изомерными формами нуклеиновых оснований в молекулах ДНК. Приведите комплементарные водородные связи между имино-формой цитидина и аденозином, а также между енольной формой тимидина и гуанозином.

27. Приведите уравнения реакций:



28. Фрагмент инозина, нуклеиновым основанием в котором является гипоксантин, входит в состав т-РНК и необходим для трансляции в случае неоднозначных пар оснований. Инозин образует комплементарные водородные связи с остатками А, U и С в м-РНК. Приведите водородные связи между гипоксантином и аденином, гипоксантином и урацилом.



ИНОЗИН

29. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Какие из представленных ниже соединений относятся к металлоорганическим? Назовите их.

а) CH_3COOLi ; б) $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$; в) $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$; г) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$; д) NaNHCH_3 ; е) Ph_3CLi ; ж) $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI}$; з) $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$; и) $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$; к) $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnBr}$; л) PhCdCl ; м) PhBiCl_2 ; н) $\text{PhN}_2\text{HgCl}_3$; о) $\text{PhC}\equiv\text{CLi}$; п) Na_2C_2 ; р) $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$; с) DIBAL; т) $\text{Na}(\text{CN})\text{BH}_3$.

2. Приведите структурные формулы *трет*-бутилкалия, хлорида этилртути, триэтилалюминия, 1-натрий-1-пентина, этилкадмийбромида. Расположите эти соединения в порядке увеличения ионности связи металл – углерод.

3. Приведите примеры синтеза алканов, алкенов, алкадиенов, альдегидов, кетонов, первичных спиртов, тиоспиртов, тиофенолов через магнийорганические соединения.

4. Какие растворители (вода, этанол, жидкий аммиак, диэтиловый эфир, гексан) можно использовать для получения:

а) этилмагнийиодида; б) динатрийацетиленида; в) бутиллития?

5. Расположите галогенпроизводные углеводородов в порядке увеличения легкости взаимодействия с магнием:

а) фторэтан, бромэтан, хлорэтан, винилхлорид; б) аллилхлорид; винилхлорид; фторбензол; бромэтан.

6. Расположите соединения в порядке увеличения легкости взаимодействия с этилмагнийбромидом:

а) кетен, этилацетат, ацетилхлорид, ацетамид, уксусный ангидрид, ацетальдегид, ацетон; б) бензальдегид, бензофенон, ацетофенон, бензойная кислота.

7. Расположите магнийорганические соединения в порядке уменьшения легкости взаимодействия с метилэтилкетонем: *трет*-бутил-

магнийхлорид, метилмагнийхлорид, бензилмагнийхлорид, циклогексилмагнийхлорид.

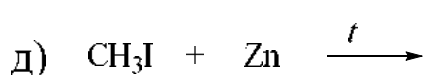
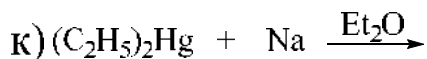
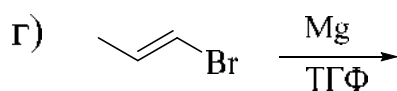
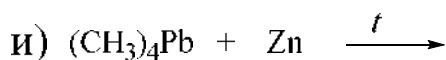
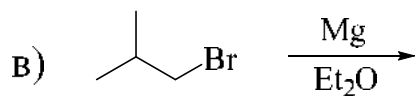
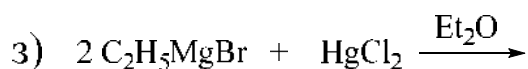
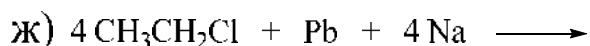
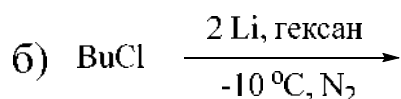
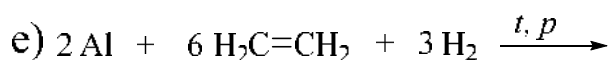
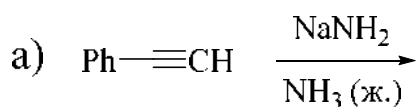
8. Объясните, почему амиды карбоновых кислот в отличие от сложных эфиров при обработке избытком реактива Гриньяра не дают третичных спиртов.

9. При взаимодействии эквимольных количеств реактива Гриньяра и ангидрида или галогенангидрида карбоновой кислоты при низкой температуре образуются в основном кетоны (после гидролиза). Однако получить кетоны из сложных эфиров не удастся. Почему?

10. Предложите способы получения:

а) диметилртути; б) бутилмагнийхлорида; в) 1-натрий-1-пропина; г) этилцинкхлорида; д) триэтилалюминия; е) тетраэтилсвинца. Какие из них реагируют с водой? Приведите уравнения реакций.

11. Назовите металлоорганические соединения, образующиеся в ходе следующих превращений:

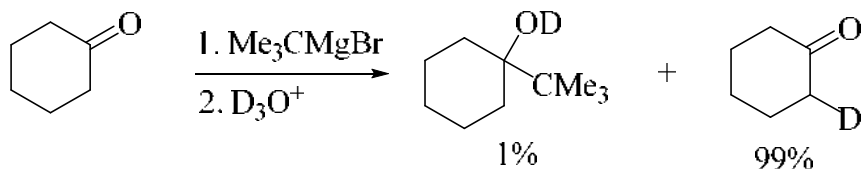


12. Взаимодействие диизопропилкетона с метилмагниййодидом, изопропилмагнийхлоридом и неопентилмагнийхлоридом протекает по-разному. Приведите уравнения реакций.

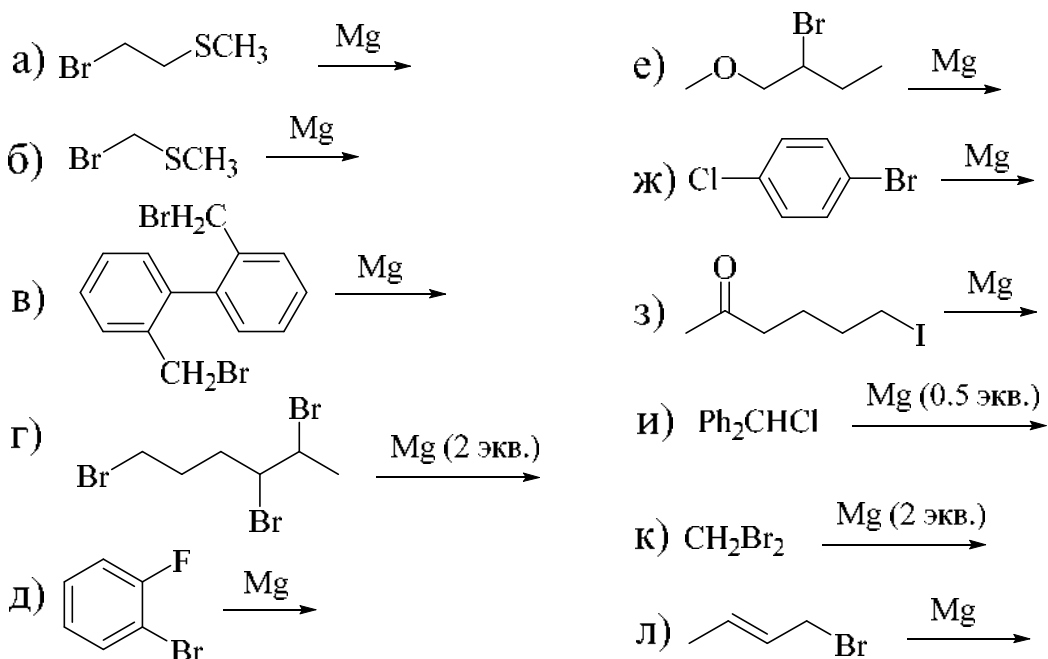
13. Из реактивов Гриньяра получите следующие металлоорганические соединения:

а) $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Cd}$; б) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$; в) $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$; г) $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$.

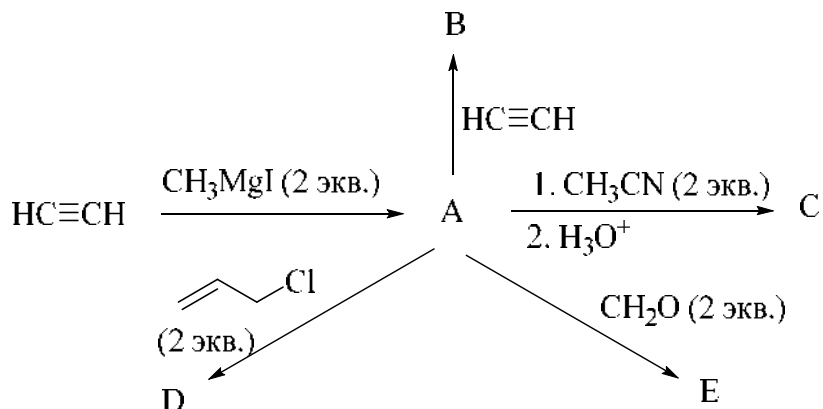
14. Объясните состав продуктов реакции:



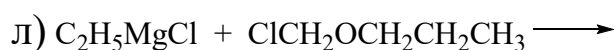
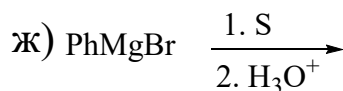
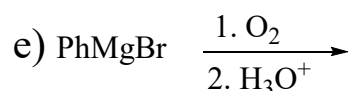
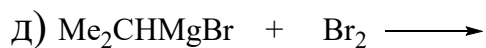
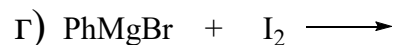
15. Приведите уравнения реакций с участием металлического магния:



16. Приведите уравнения реакций:



17. Завершите уравнения реакций:



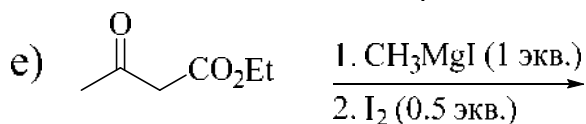
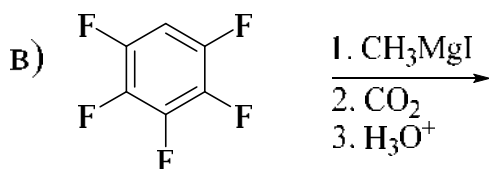
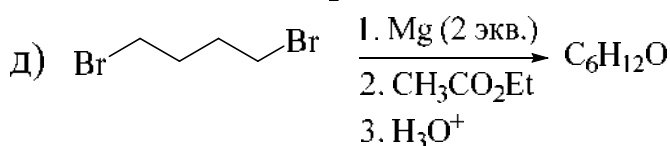
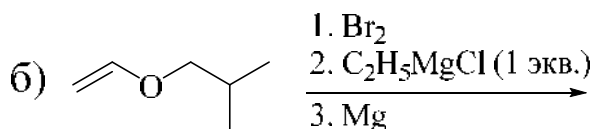
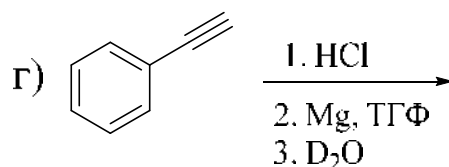
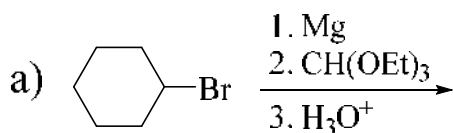
18. Для реактива Иванова, образующегося при взаимодействии фенилуксусной кислоты с реактивами Гриньяра, напишите реакции с:

- а) I_2 , затем H_3O^+ ; б) CO_2 , затем H_3O^+ ; в) ацетальдегидом, затем H_3O^+ ; г) окисью этилена, затем H_3O^+ .

19. Какие продукты образуются при обработке избытком $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ следующих соединений:

- а) диацетила; б) дипропилкарбоната; в) фосгена; г) метилхлорформиата; д) диметилсукцината; е) малонового эфира; ж) кетена; з) бензоина; и) левулиновой кислоты; к) ацетата бария; л) фталимида; м) бутиролактона; н) ортоугольного эфира; о) циклогексан-1,3-диона; п) ацетанилида; р) бензойного ангидрида; с) пропилформиата; т) динитрила глутаровой кислоты; у) фенилгидразина; ф) 2-хлорэтанола; х) PCl_3 ; ц) салицилового альдегида; ч) ацетамида?

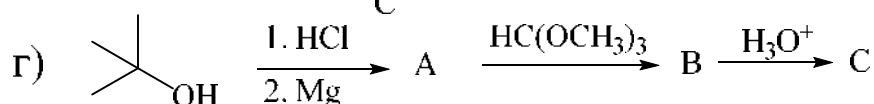
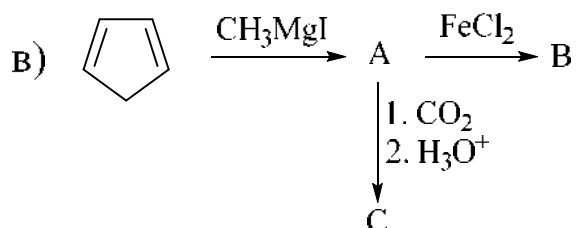
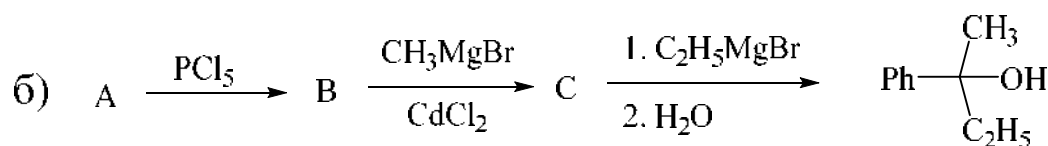
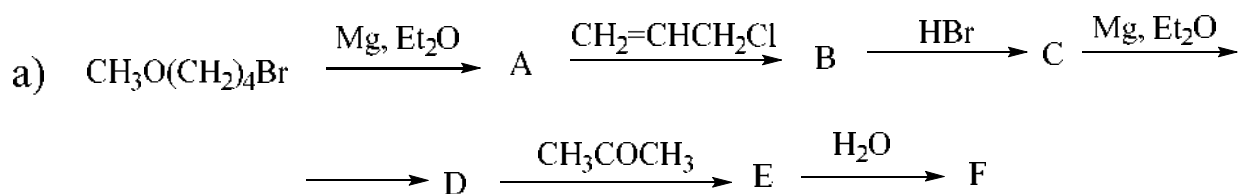
20. Расшифруйте схемы превращений:



21. Используя только неорганические вещества, получите:

- а) бензофенон из бромбензола; б) 2,5-диметилгексадиен-1,5 из изобутанола; в) трициклогексилкарбинол из циклогексанола; г) пропановую кислоту из этанола; д) бутилпентаноат из бутанола; е) 3-метилгептанол-3- из бутена-1; ж) гептанон-4 из пропилена; з) 2,5-диметиладипиновую кислоту из пропилена; и) бутин-2-овую кислоту из ацетона; к) пропаналь из ортомуравьиного эфира.

22. Расшифруйте схемы превращений:



23. Для бутиллития напишите реакции с:

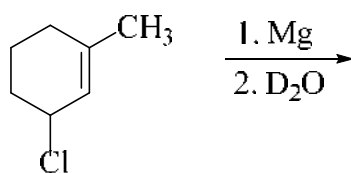
- а) CO_2 ; б) CH_3CHO ; в) 1,3-диметоксибензолом, затем ДМФА; г) кетеном; д) окисью пропилена; е) фталевым ангидридом; ж) сукцинимидом.

24. При высокой температуре реактивы Гриньяра расщепляют анизол. Завершите уравнение реакции:

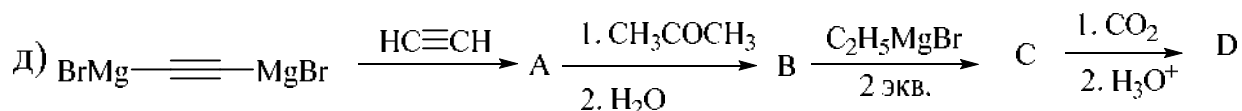
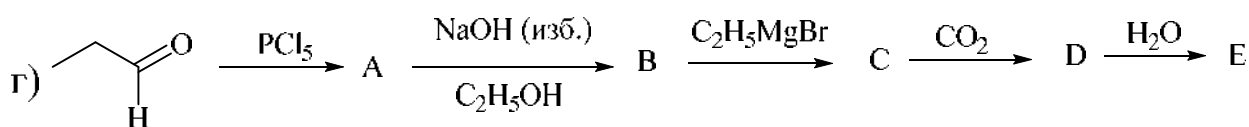
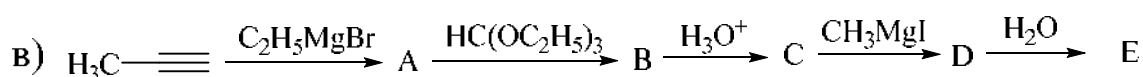
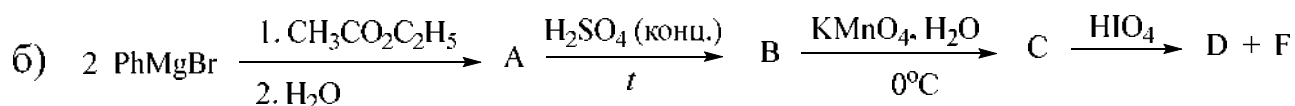
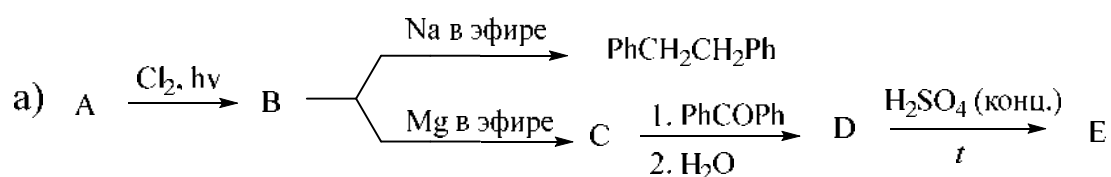


25. 1-Фторнафталин и 2-фторнафталин были обработаны фениллитием, а затем CO_2 . При этом из 1-фторнафталина были получены две фенилнафталинкарбоновые кислоты, а из 2-фторнафталина – три кислоты. Каково строение этих соединений и механизм их образования?

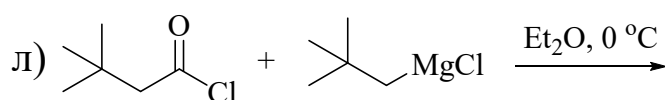
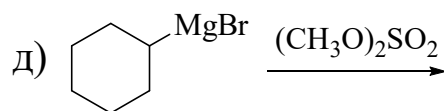
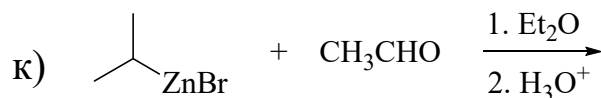
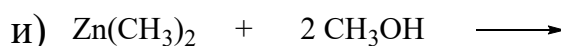
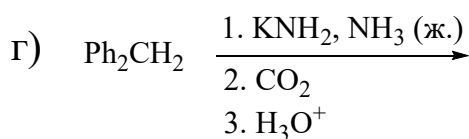
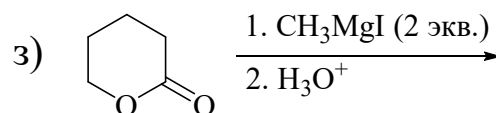
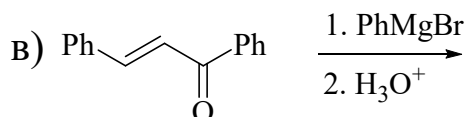
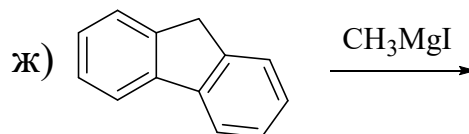
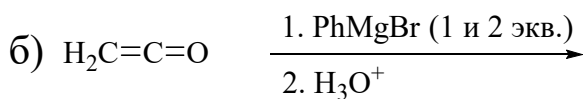
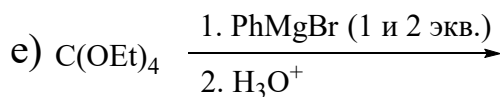
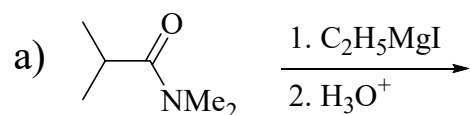
26. Объясните образование двух изомерных продуктов в следующей последовательности реакций:



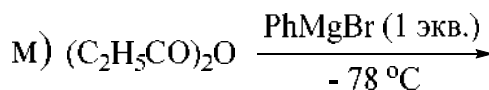
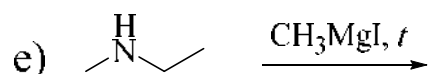
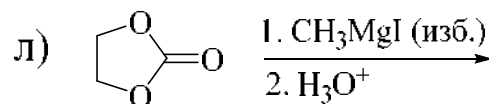
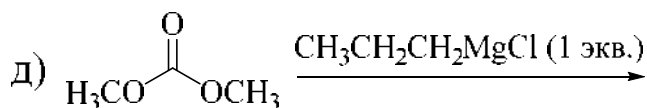
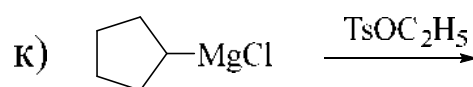
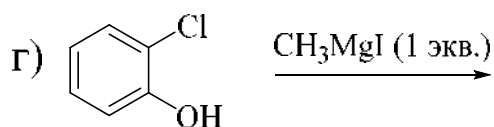
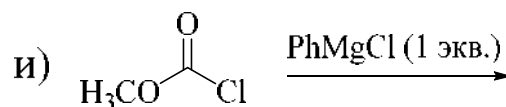
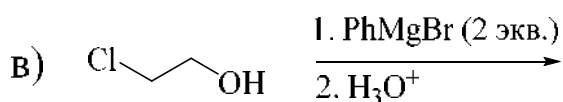
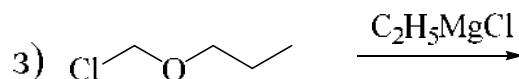
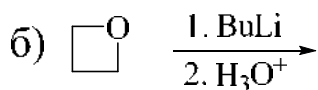
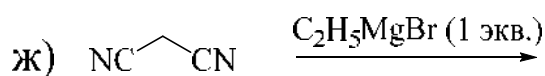
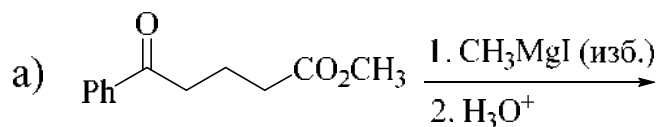
27. Расшифруйте схемы следующих превращений:



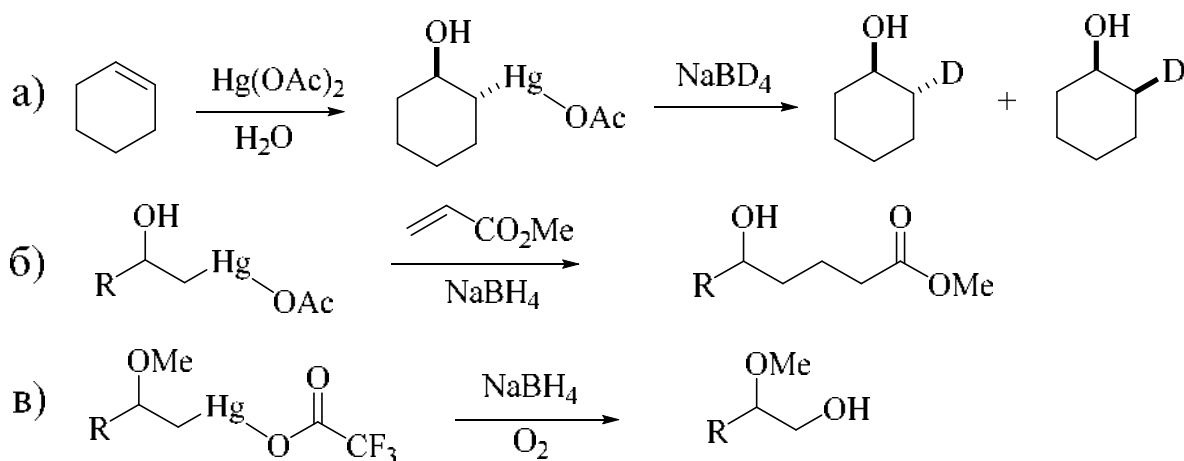
28. Приведите уравнения реакций:



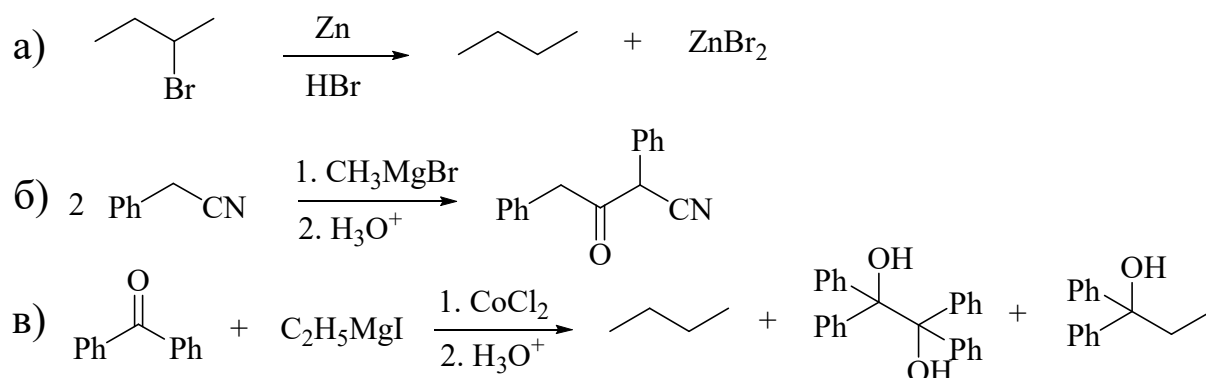
29. Приведите уравнения реакций:



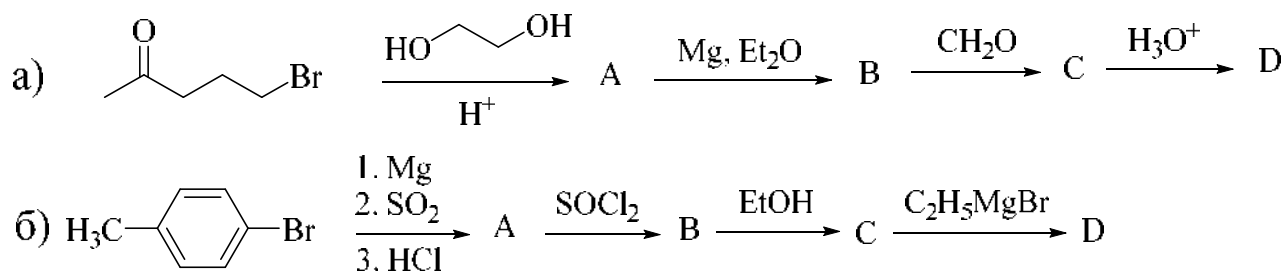
30. Предложите механизмы следующих реакций с участием ртутьорганических соединений:



31. Предложите механизмы следующих реакций:



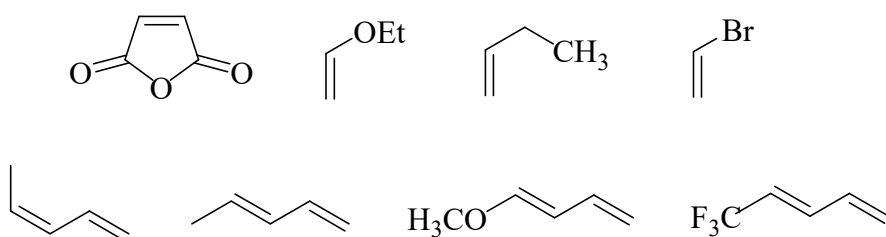
32. Расшифруйте схемы превращений:



30. ПЕРИЦИКЛИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

1. Из списка диенов и диенофилов выберите:

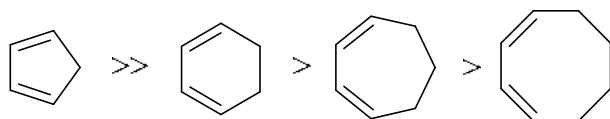
а) наиболее электроноизбыточный диен; б) наиболее электроноизбыточный диенофил; в) комбинации диена и диенофила, реакция между которыми будет протекать быстрее всего. Расположите диенофилы в ряд по увеличению реакционной способности по отношению к изопрену. Расположите диены в ряд по увеличению реакционной способности по отношению к нитроэтилену.



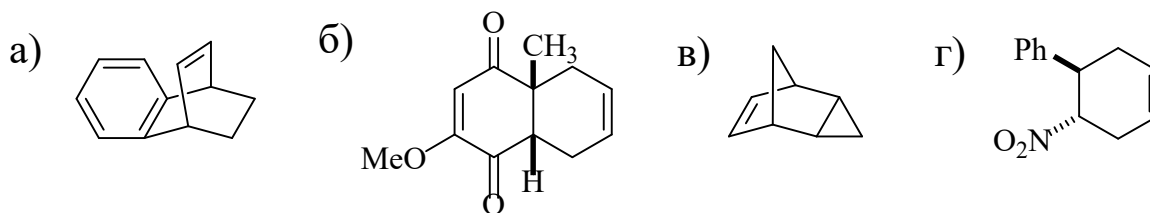
2. *транс, транс*-2,4-Гексадиен вступает в реакцию Дильса – Альдера гораздо быстрее, чем *цис, транс*-2,4-гексадиен. Почему?

3. Какой стереоизомер образуется при эндо-присоединении акролеина к (2*E*,4*E*)-гекса-2,4-диену?

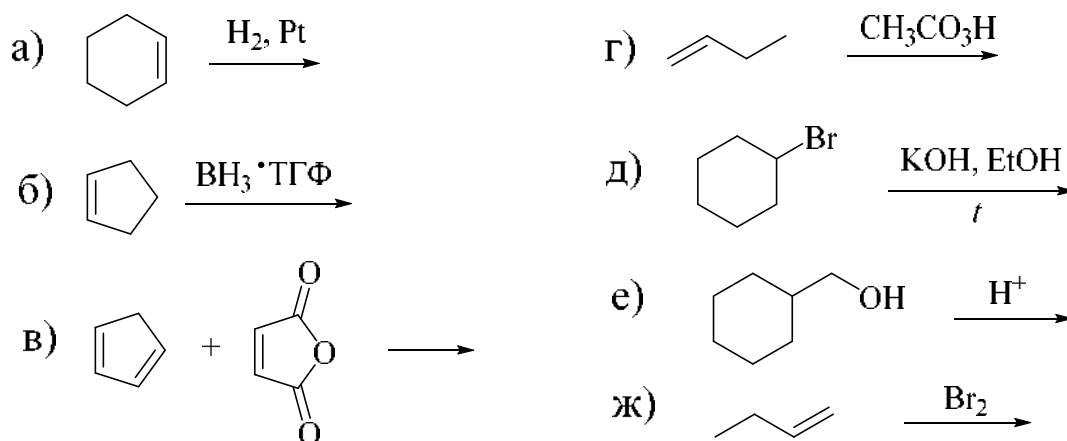
4. Чем объясняется уменьшение легкости протекания реакции Дильса – Альдера в следующем ряду циклических сопряженных диенов:



5. Какие диен и диенофил необходимо взять для получения следующих циклоаддуктов:



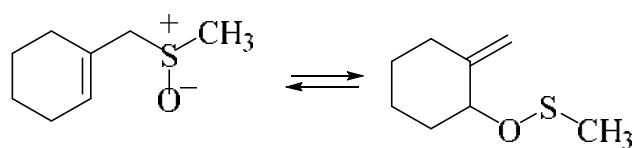
6. Классифицируйте следующие реакции как супраповерхностный или антаповерхностный процесс:



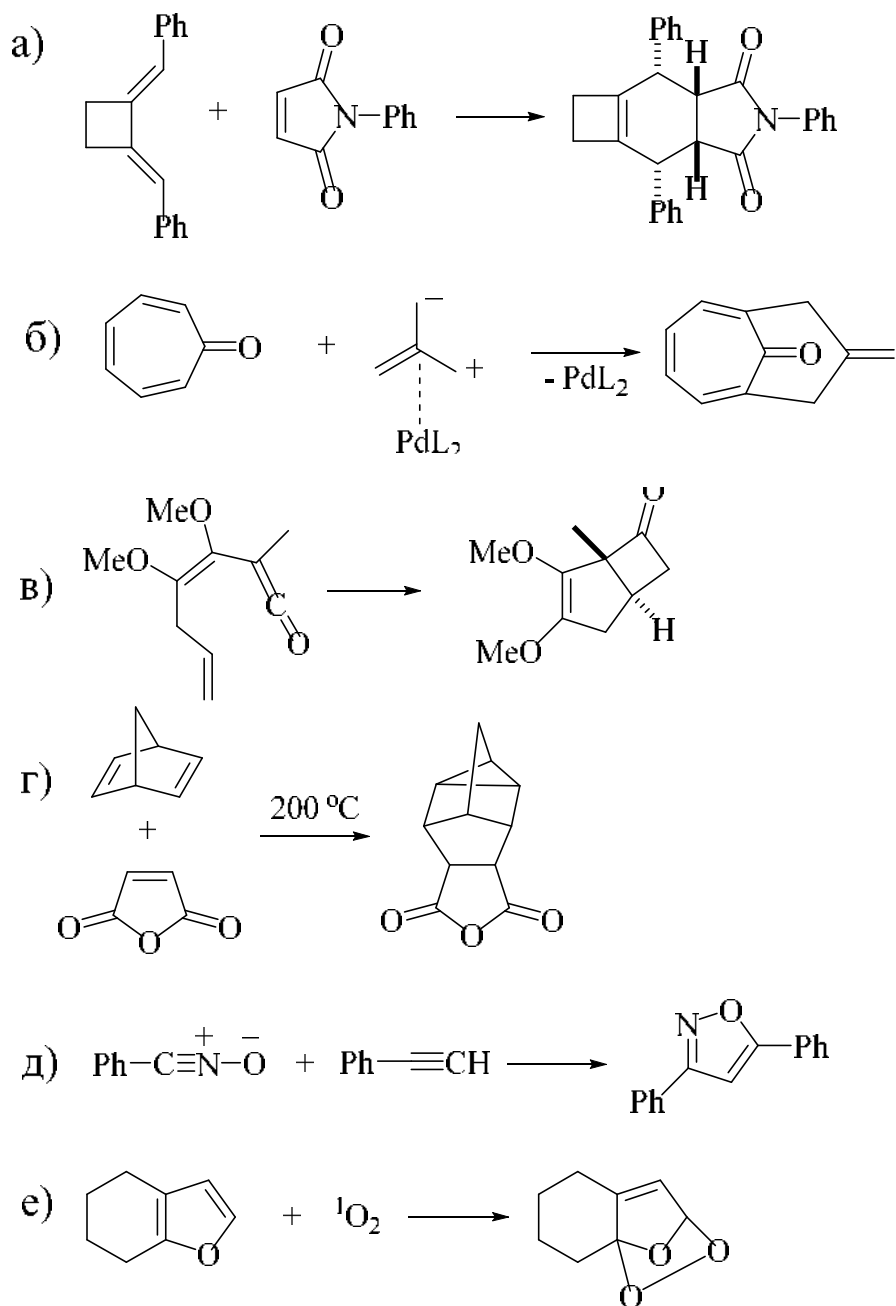
7. Супра- или антаповерхностно протекают следующие процессы:

а) фотохимическая [1,5]-сигматропная перегруппировка; б) термическая [1,7]-сигматропная перегруппировка; в) термическое [4+6]-циклоприсоединение; г) фотохимическое [2+6]-циклоприсоединение?

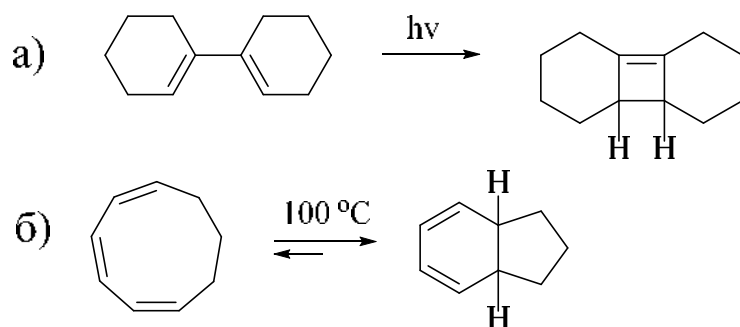
8. Как протекает [2,3]-сигматропный сдвиг – супра- или антаповерхностно?



9. Классифицируйте реакции циклоприсоединения по количеству участвующих π -электронов и по размеру образующихся циклов:

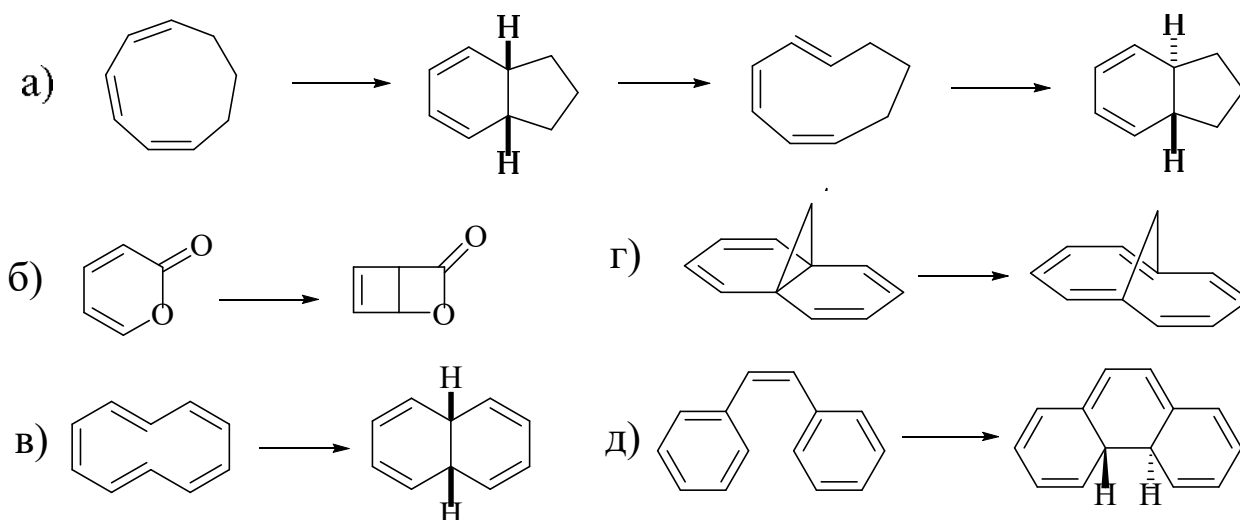


10. Как протекают приведенные ниже циклизации – по конротаторному или дисротаторному пути? Какова стереохимия продуктов?

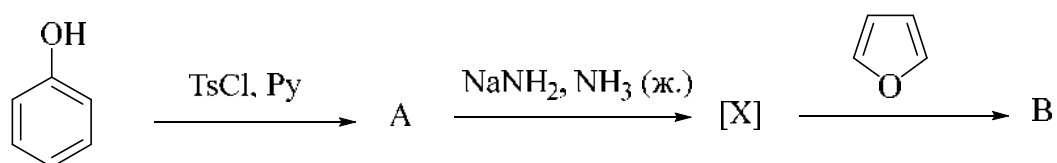


11. Определите, какие из реакций изомеризации протекают термини-

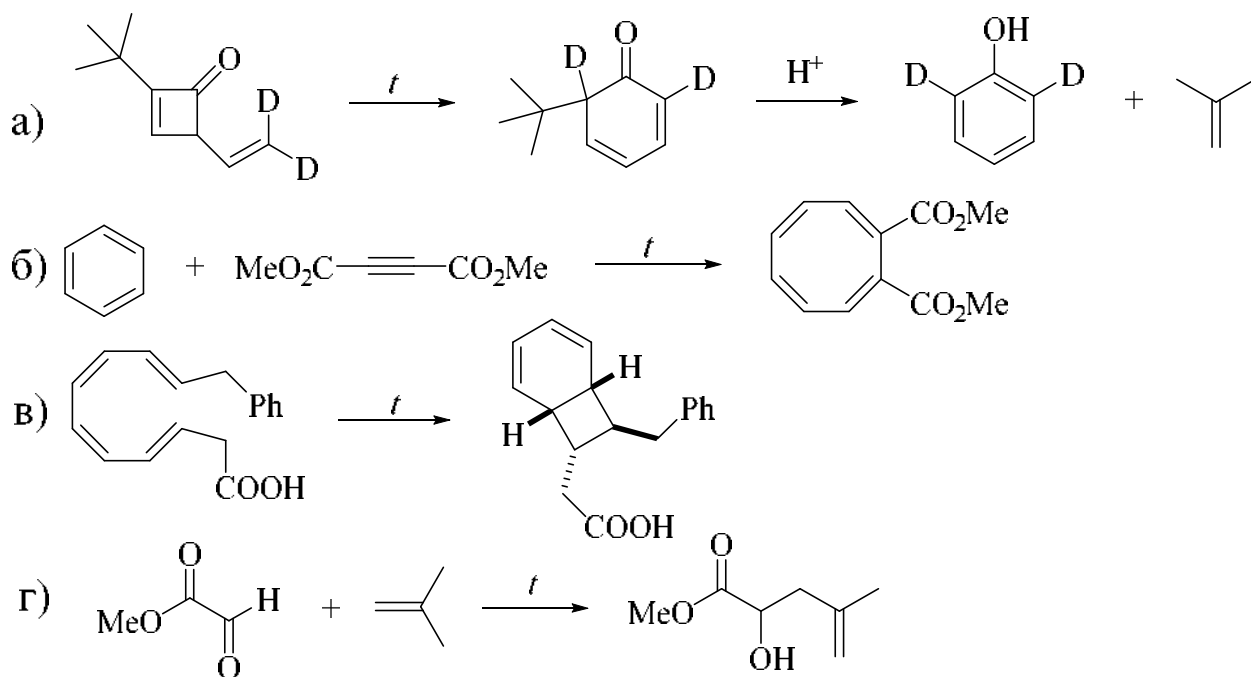
чески, а какие фотохимически.



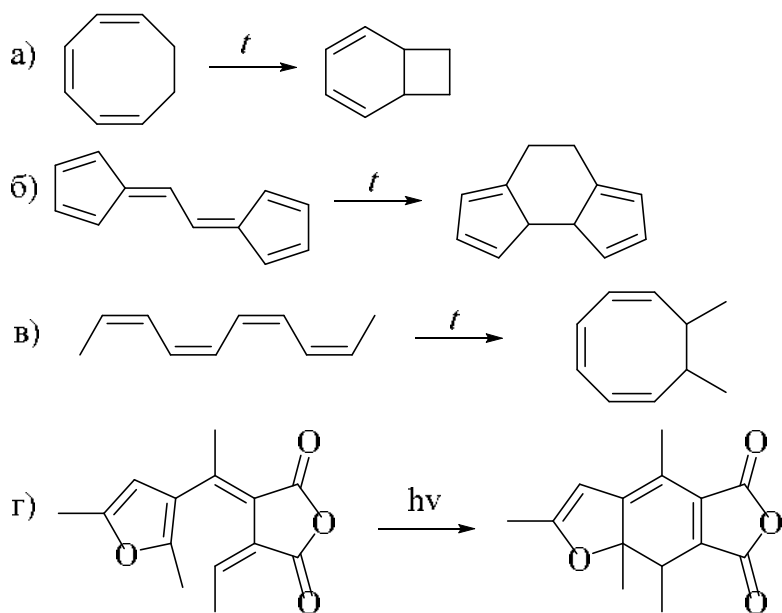
12. Приведите структурные формулы продуктов А, В и интермедиата Х. Какая перициклическая реакция приводит к конечному продукту?



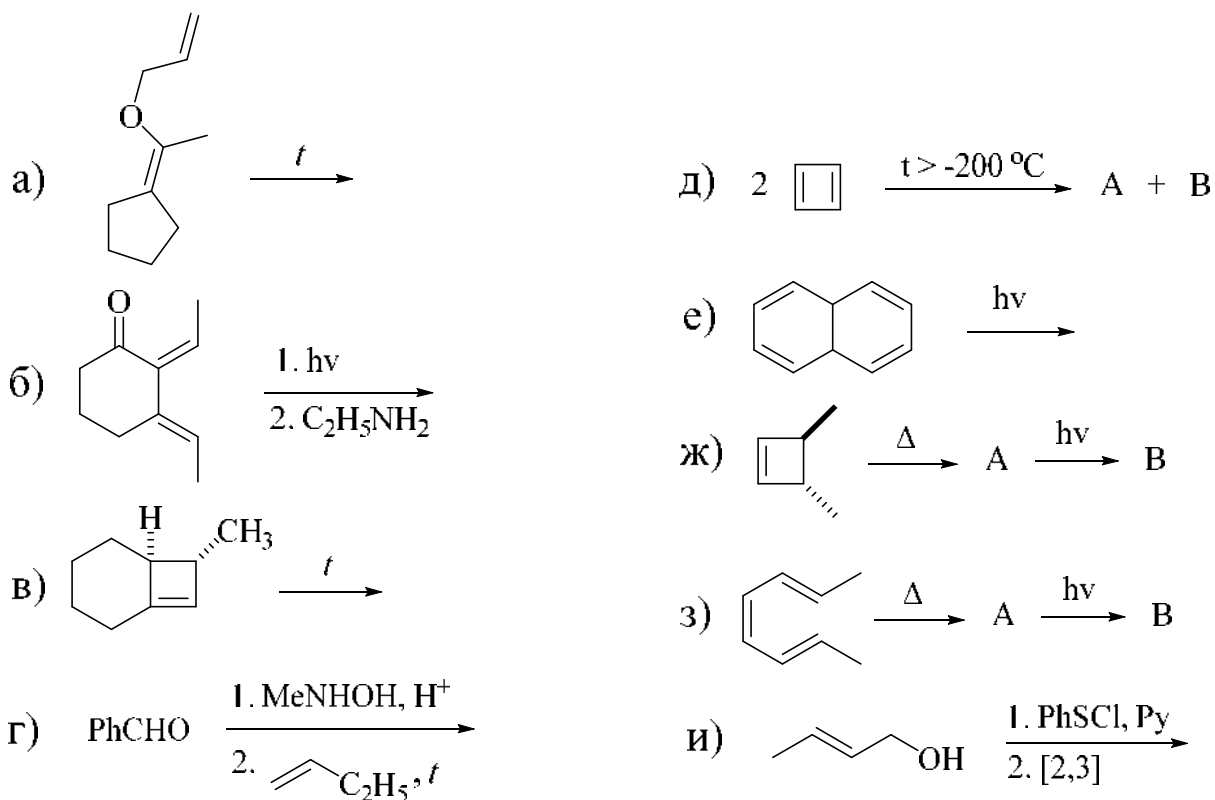
13. Объясните протекание следующих реакций:



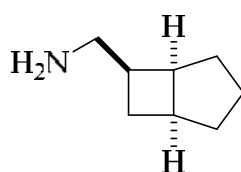
14. Какова стереохимия продуктов:



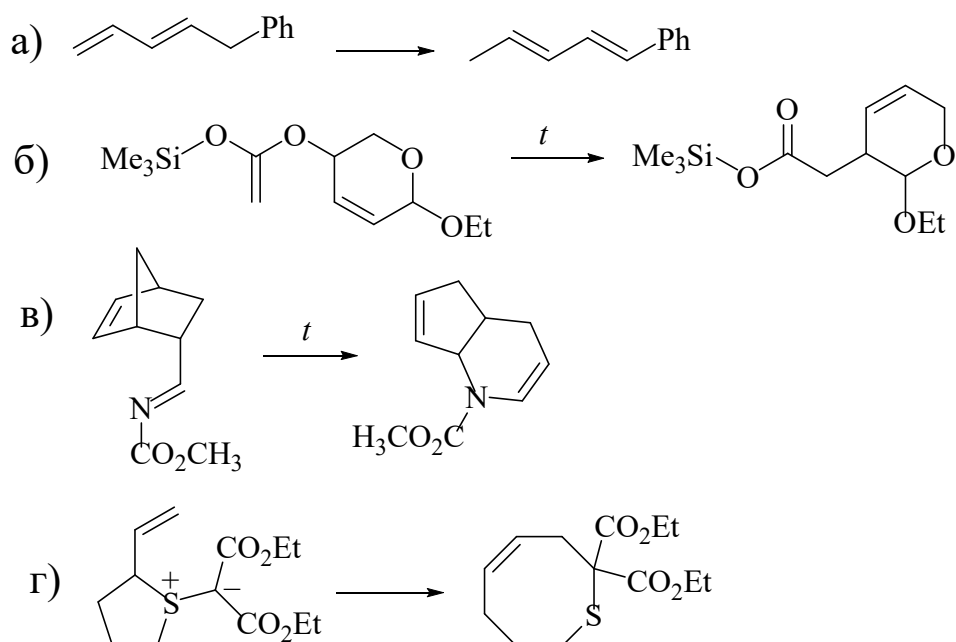
15. Приведите продукты реакций:



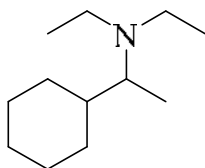
16. Из аллена и любых органических соединений, содержащих не более 5 атомов углерода, получите



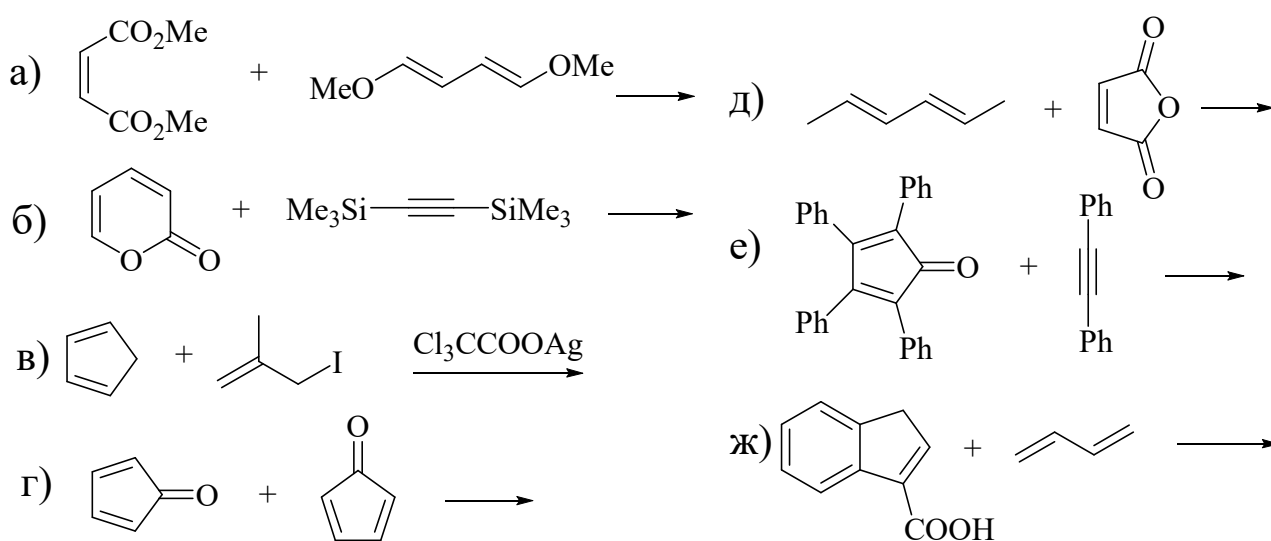
17. Классифицируйте сигматропные перегруппировки:



18. Из любых органических соединений, содержащих не более четырех атомов углерода, получите

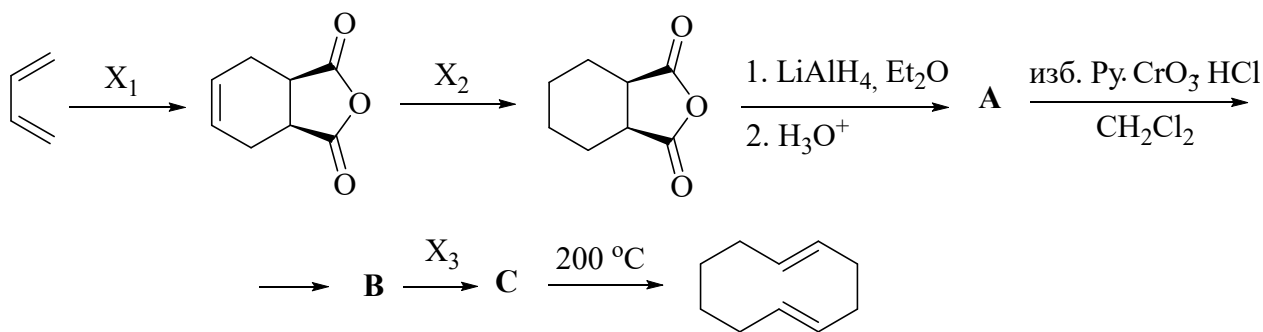


19. Приведите продукты реакций (с указанием их стереохимии):

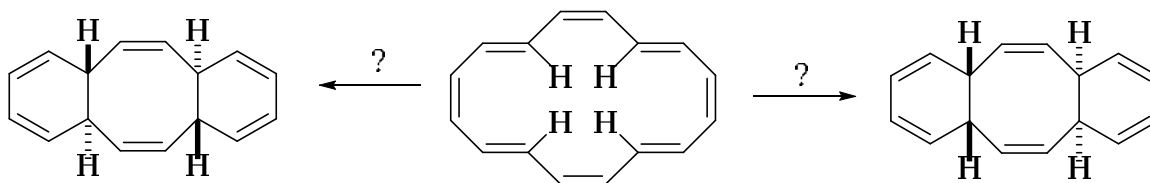


20. Взрывоопасный *o*-бензолдiazонийкарбоксилат, получаемый при диазотировании антралиновой кислоты, был введен в реакцию с *транс,транс*-2,4-гексадиеном. Приведите структуру конечного продукта.

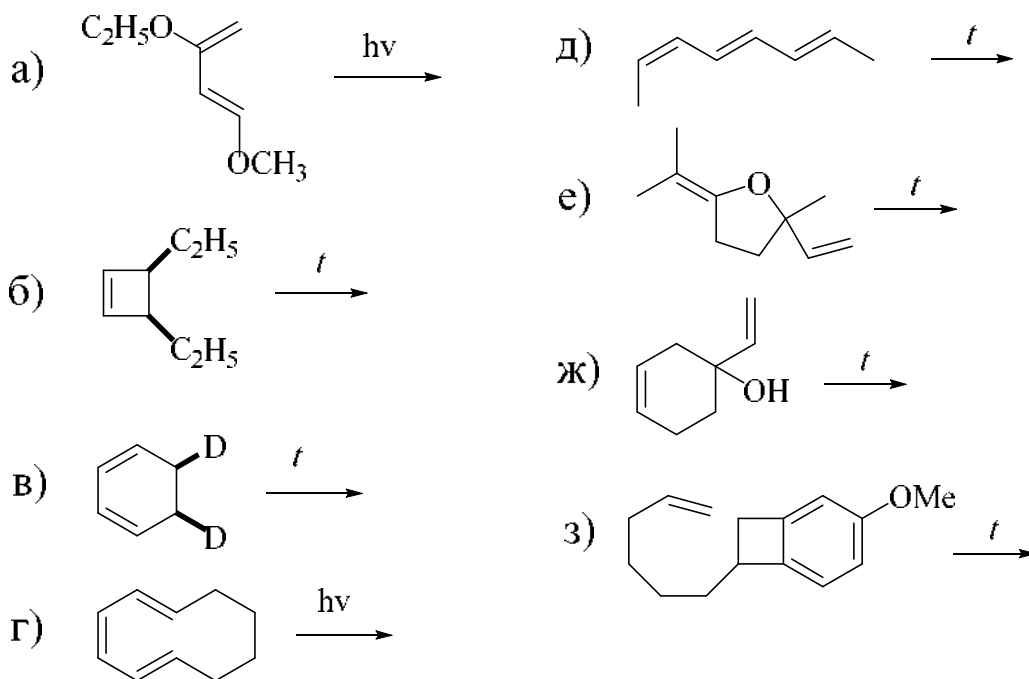
21. В указанной ниже последовательности превращений перегруппировка Коупа используется для построения десятичленного цикла. Приведите формулы неизвестных реагентов и промежуточных продуктов.



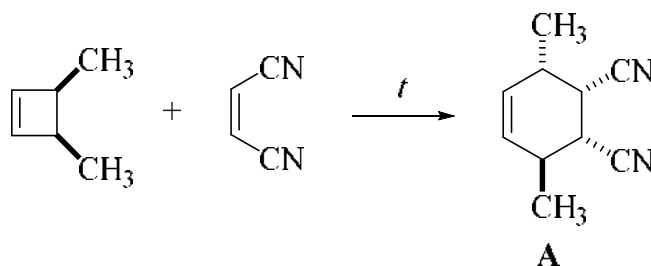
22. В каких условиях протекают следующие реакции:



23. Приведите продукты реакций:

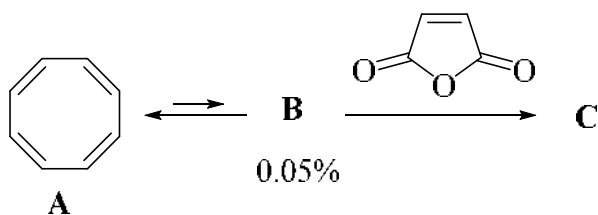


24. Объясните образование продукта **A** в качестве единственного диастереомера:

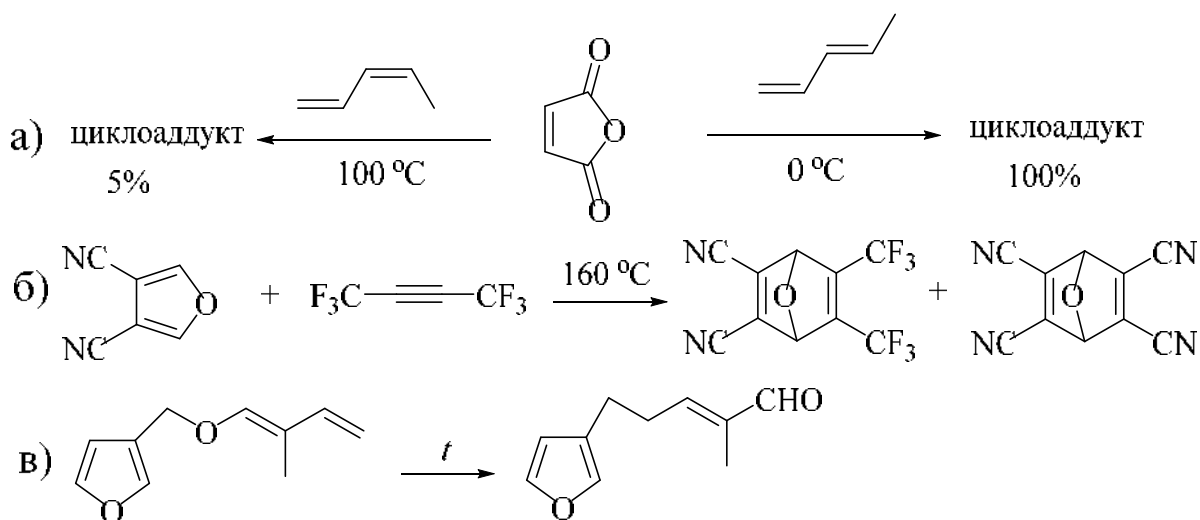


25. Циклооктатетраен **A** находится в равновесии с бициклическим изо-

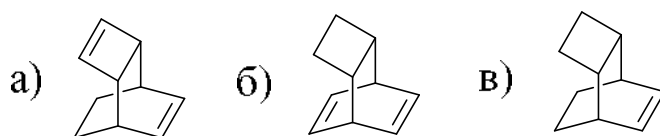
мером **В**, который вступает в реакцию Дильса – Альдера с малеиновым ангидридом с образованием соединения **С**. Установите строение продуктов **В** и **С**.



26. Объясните следующие результаты:

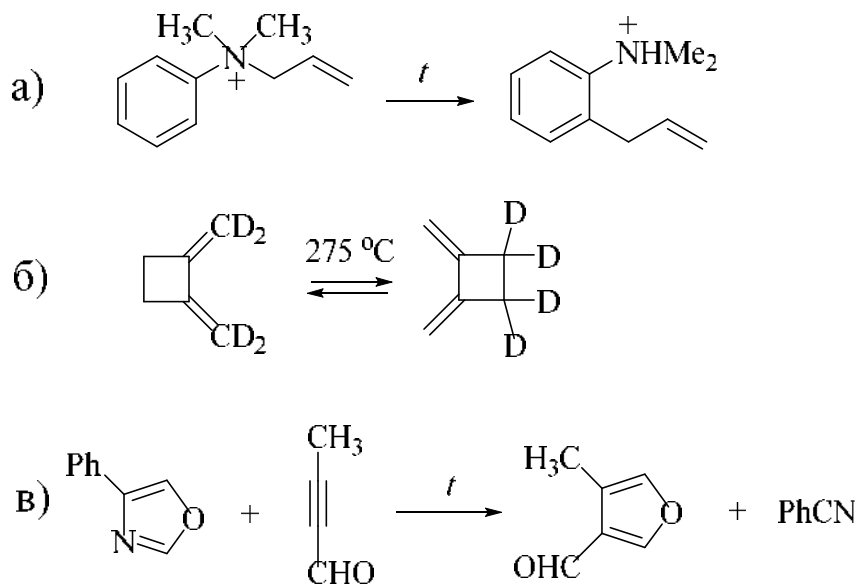


27. Расположите соединения в ряд по увеличению легкости термоллиза:

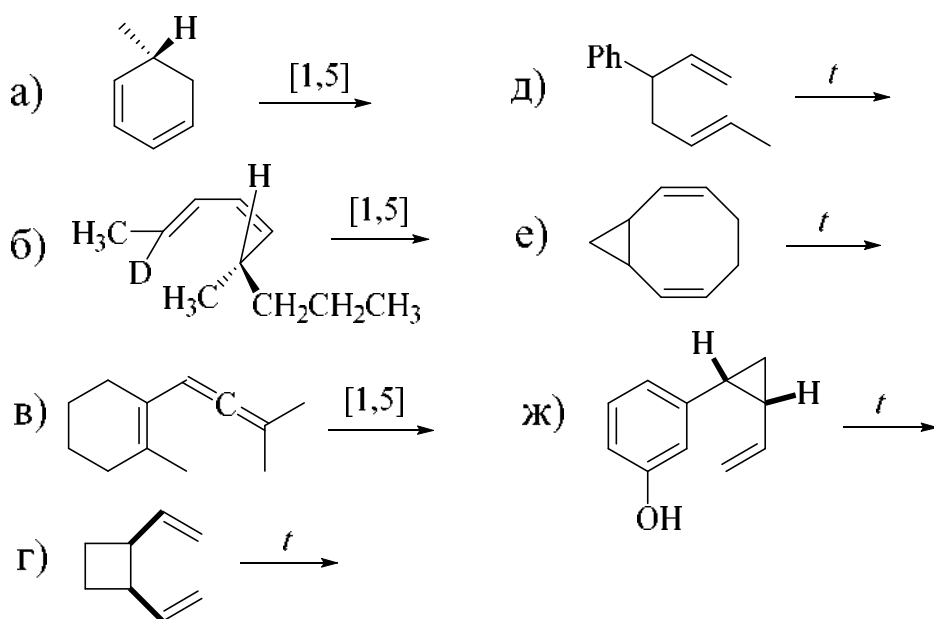


28. Циклопентадиен подвергается термической полимеризации с образованием полимера, не содержащего кратных связей. При более высокой температуре полимер обратно разлагается до циклопентадиена. Предложите структуру полимера.

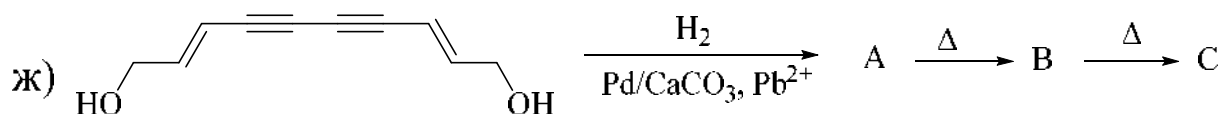
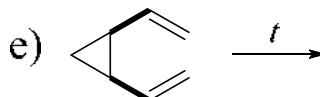
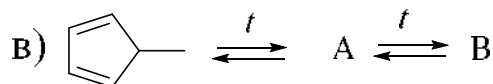
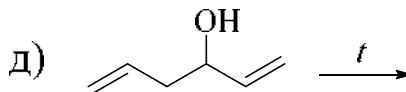
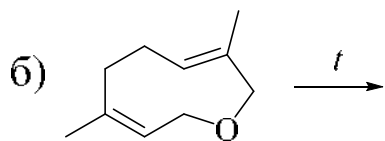
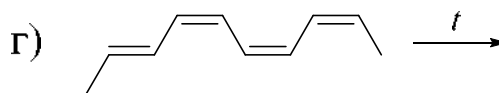
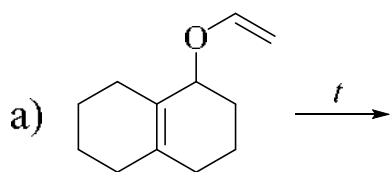
29. Приведите механизмы реакций:



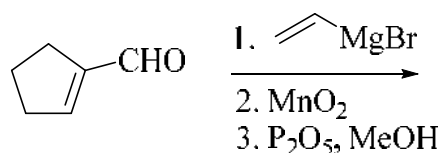
30. Приведите продукты сигматропных перегруппировок:



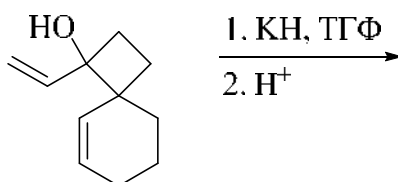
31. Предложите продукты следующих реакций:



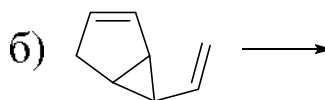
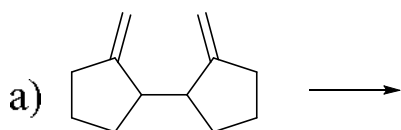
32. Расшифруйте схему превращений:



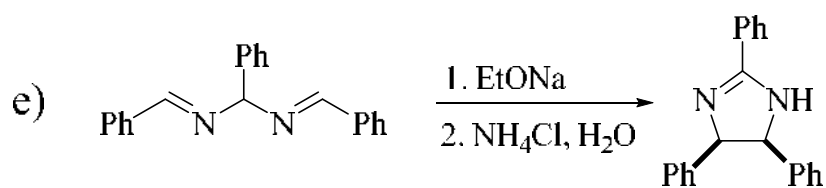
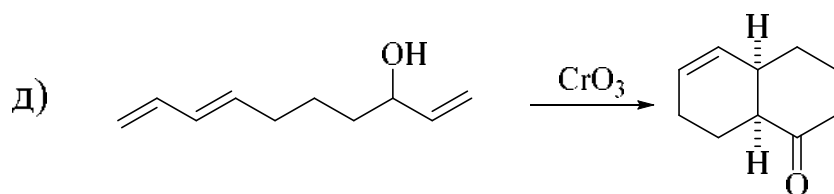
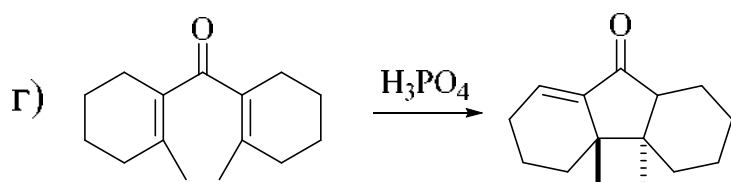
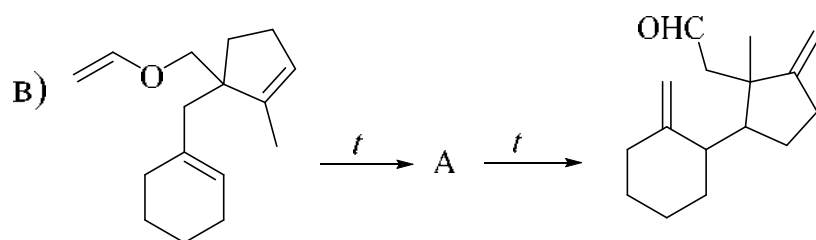
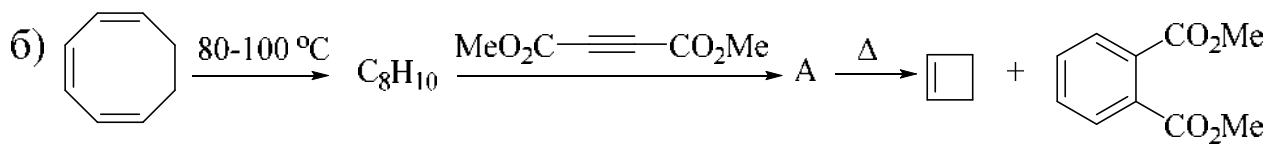
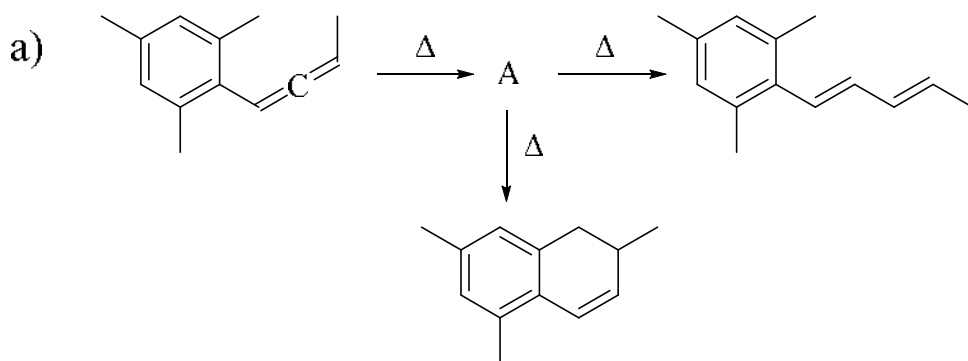
33. Правило Бредта запрещает образование двойной связи в «голове моста» для бицикло[х.у.з]производных, у которых $x+y+z < 9$. В приведенной ниже реакции двойная связь образуется в «голове моста». Приведите продукт реакции. Выполняется ли правило Бредта?



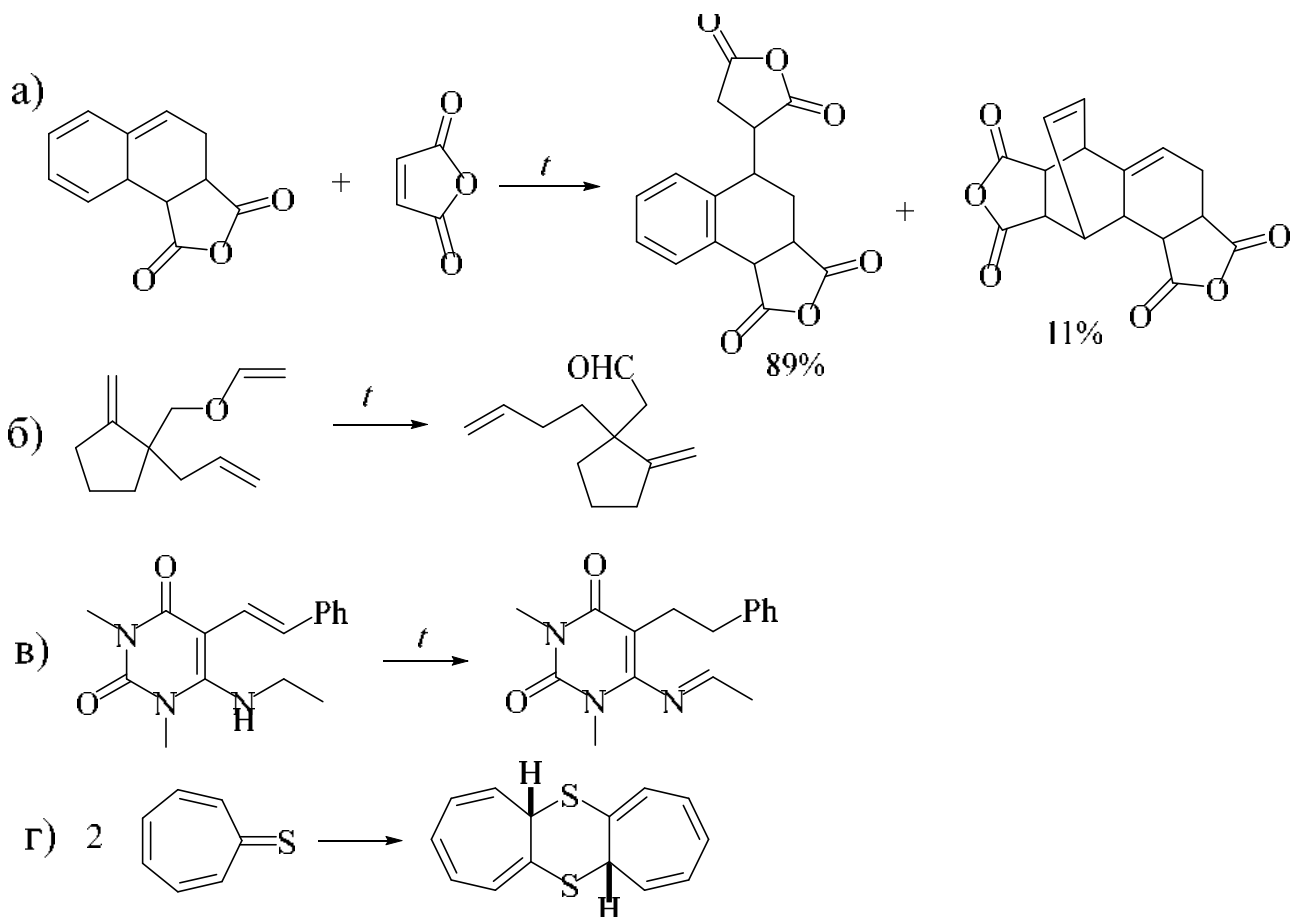
34. Объясните, почему представленные ниже сигматропные перегруппировки практически необратимы:



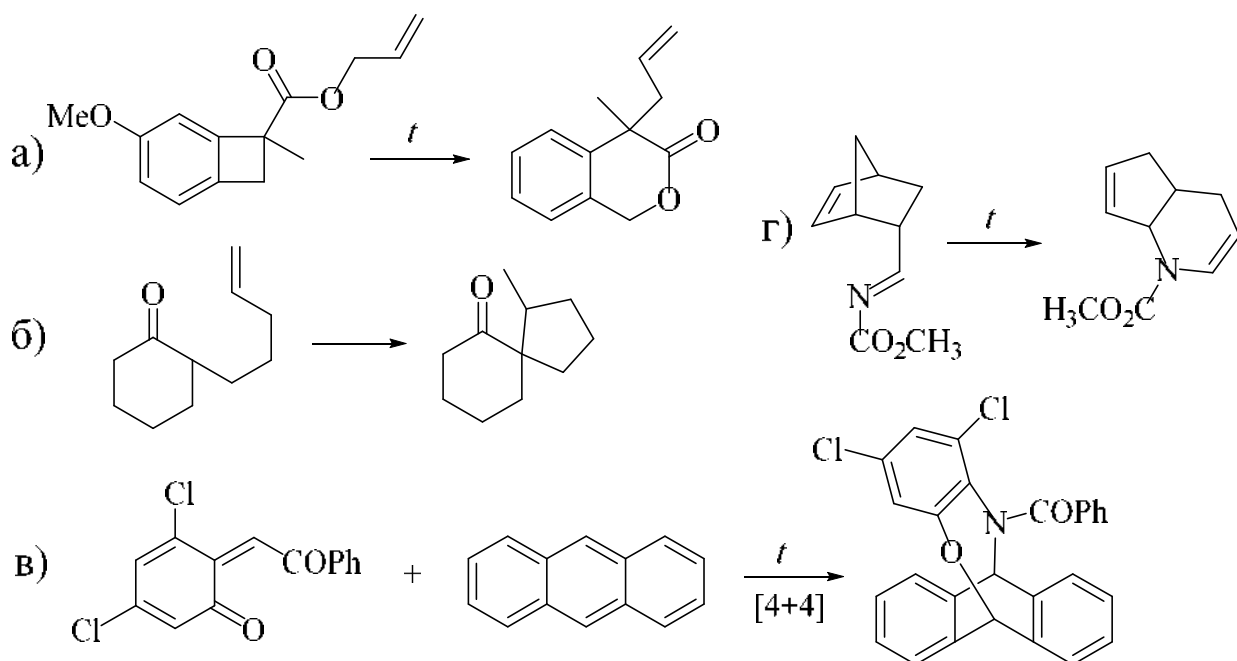
35. Объясните протекание реакций:



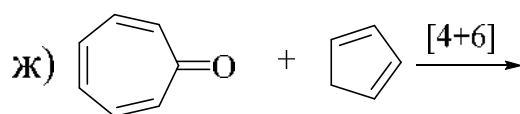
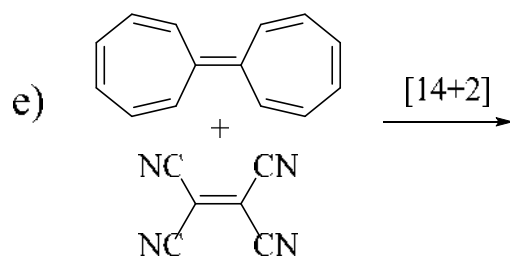
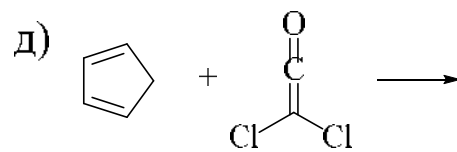
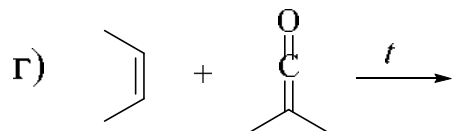
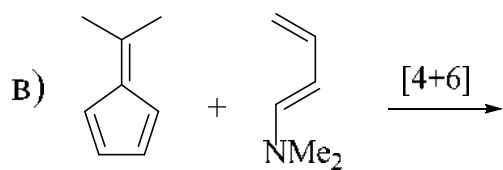
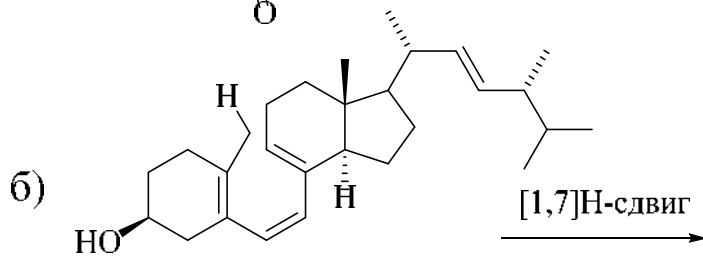
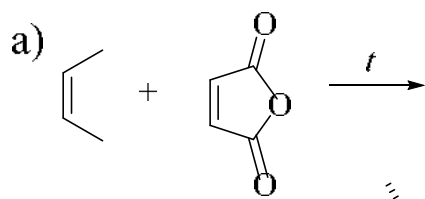
36. Объясните протекание реакций:



37. Объясните протекание реакций:

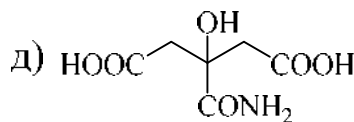
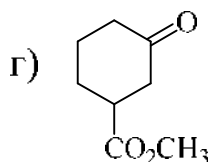
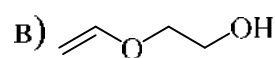
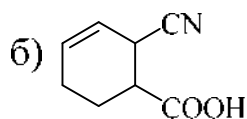
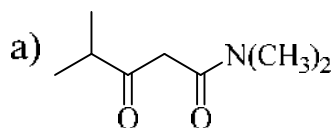


38. Приведите уравнения реакций:

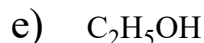
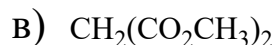
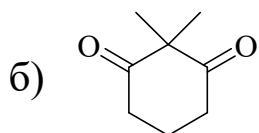
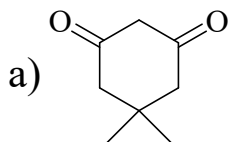


31. ЗАДАЧИ НА ПОВТОРЕНИЕ

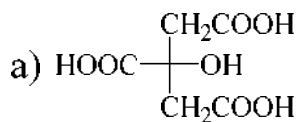
1. Назовите по номенклатуре IUPAC следующие соединения:



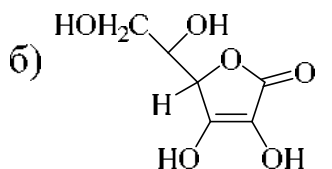
2. Расположите соединения в порядке увеличения кислотности:



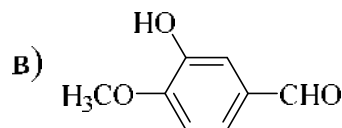
3. Какие из представленных соединений хиральны:



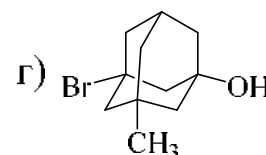
лимонная кислота



аскорбиновая кислота



изованилин



4. Предложите методы разделения следующих смесей, используя различия в физических и химических свойствах компонентов:

а) пентан и ксилол; б) уксусная и янтарная кислоты; в) фенол и анилин; г) этанол и уксусная кислота; д) *o*- и *n*-нитрофенолы; е) анилин и нитробензол; ж) 1-пропанол и пропилацетат.

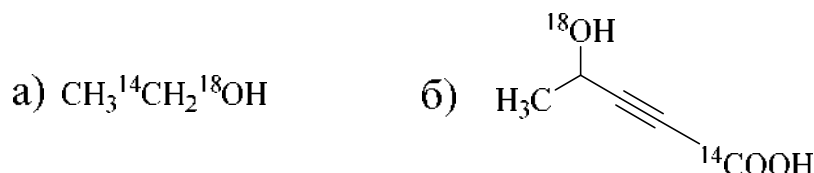
5. С помощью каких реакций можно различить:

а) ацетон и масляный альдегид; б) метилбензилкетон и фенилацетат; в) амиды масляной и кротоновой кислот; г) α -хлорфенилуксусную и *n*-хлорфенилуксусную кислоты; д) антраниловую кислоту и амид бензойной кислоты; е) аммонийную соль и амид фенилуксусной кислоты?

6. Используя любые органические и неорганические вещества, не содержащие меченых атомов, и $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$, получите без потерь активности следующие соединения:

а) бутанон-2 ($3\text{-}^{14}\text{C}$); б) пентен-1 ($5\text{-}^{14}\text{C}$); в) пентанон-2 ($2,4\text{-}^{14}\text{C}$); г) стирол ($\alpha, \beta\text{-}^{14}\text{C}$).

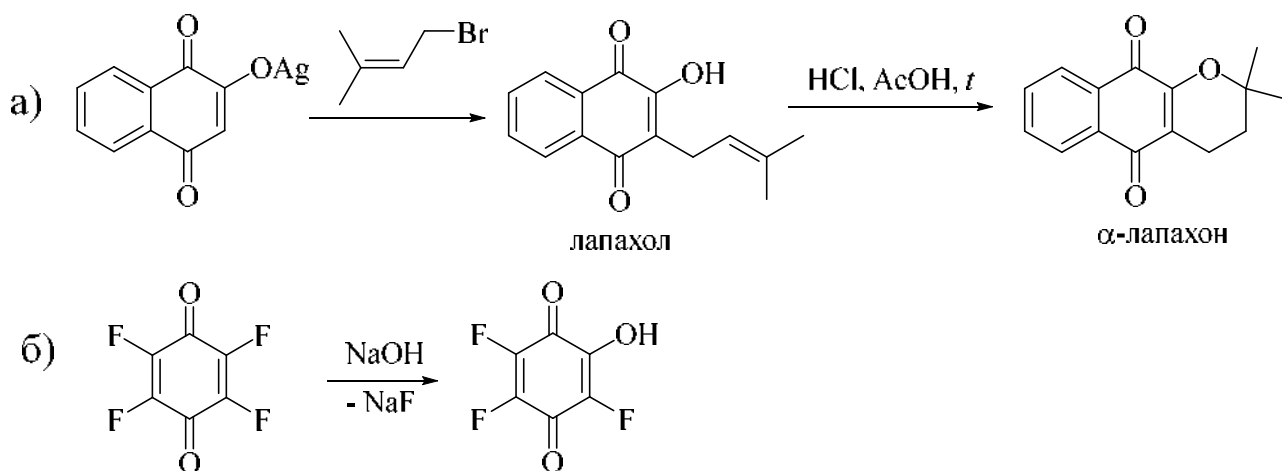
7. Синтезируйте соединения, содержащие одновременно изотопы ^{18}O и ^{14}C (доступны $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ и H_2^{18}O):

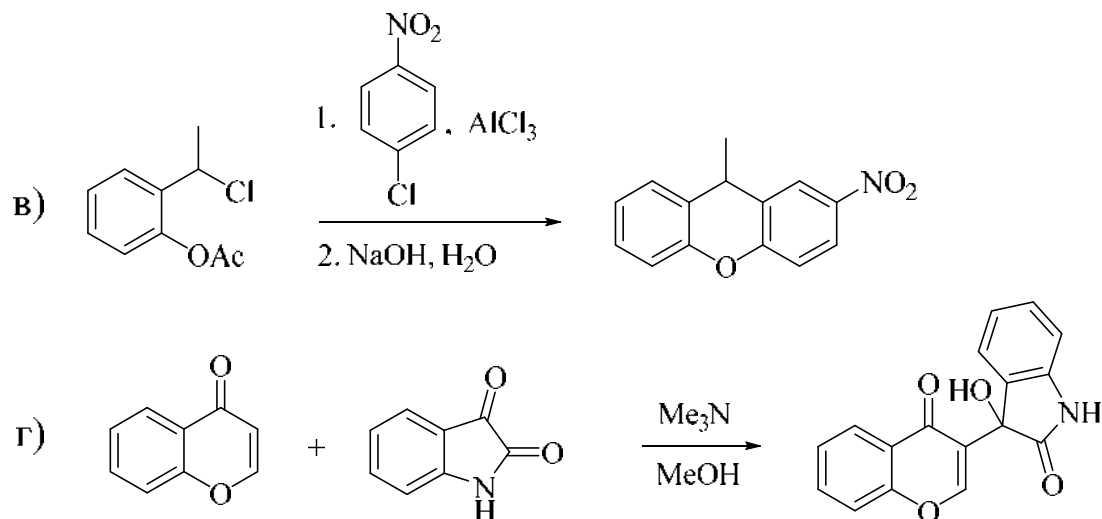


8. Вещество состава $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ не дает осадка при взаимодействии с аммиачным раствором оксида серебра и хлорида одновалентной меди. При частичном гидрировании на неактивном платиновом катализаторе из него получается продукт $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$, который при озоноллизе с последующим восстановительным расщеплением дает метилэтилуксусный альдегид. Определите строение углеводорода, дайте ему название. Напишите все реакции.

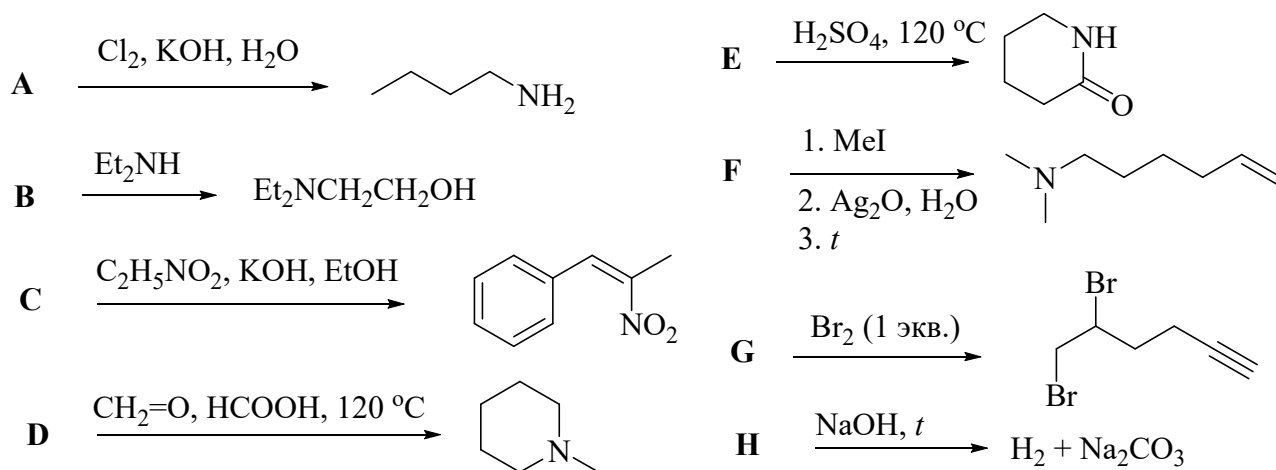
9. Осуществите синтез изотопно чистых соединений: метан- D , метан- D_2 , метан- D_3 , метан- D_4 , бензол- D , бензол- D_6 , циклогексан- D_{12} , используя в качестве единственного источника дейтерия тяжелую воду.

10. Приведите механизмы реакций:

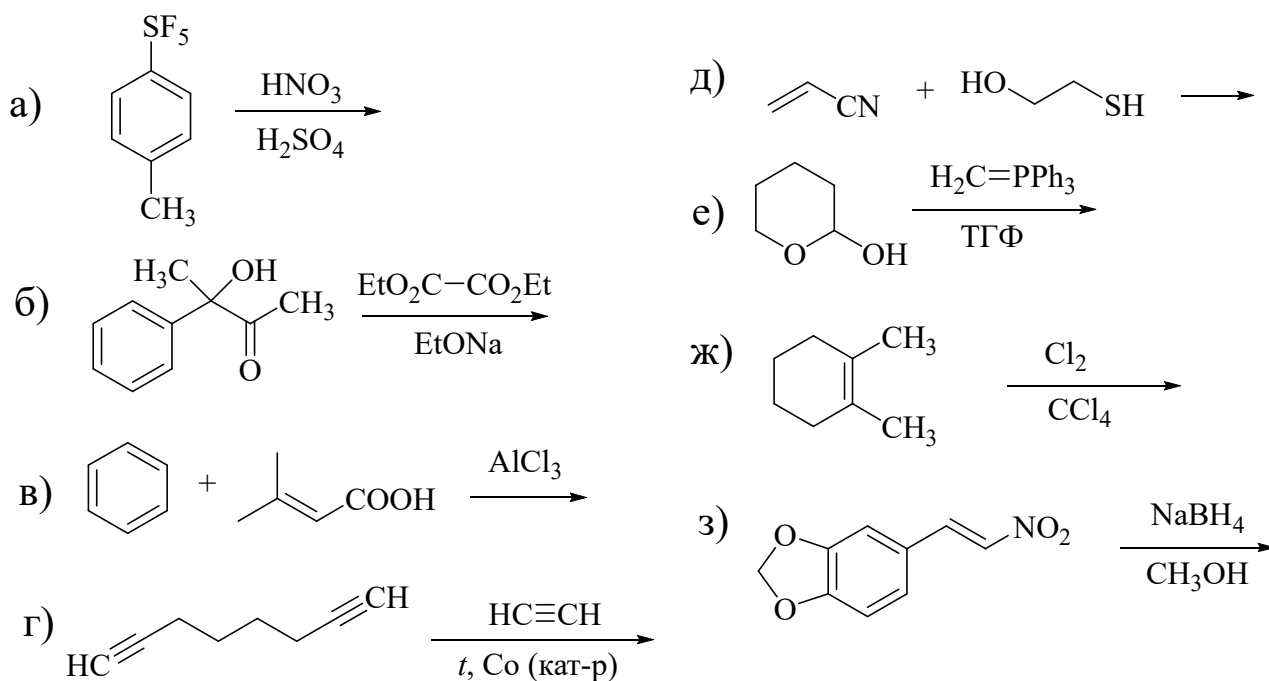




11. Приведите структуры исходных веществ А–Н.

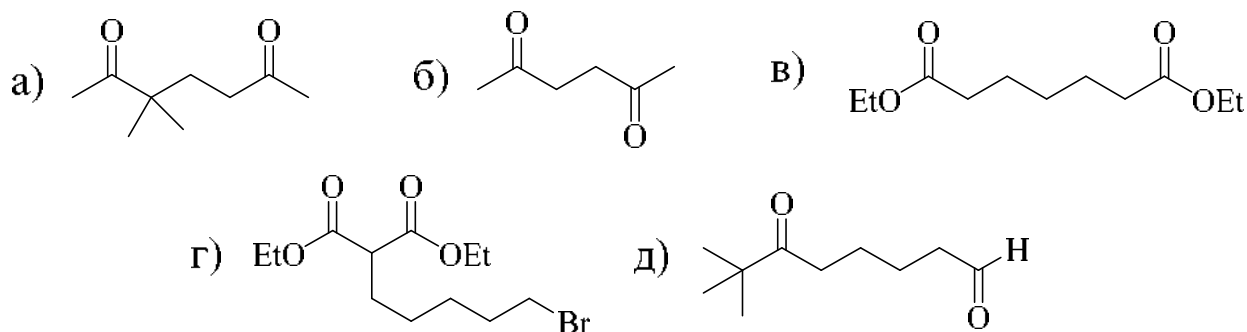


12. Напишите уравнения реакций:

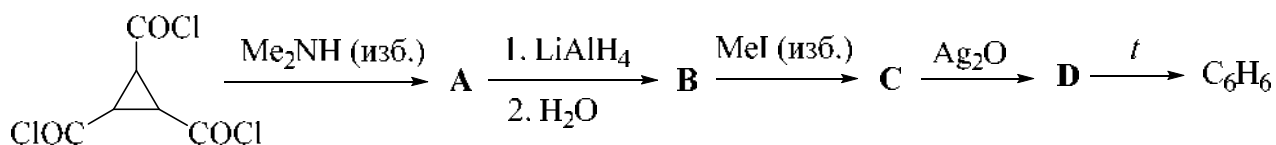


13. Одно и то же неорганическое соединение **X** при реакции с альдегидом $RCHO$ дает нитрил RCN , при реакции с симметричным кетоном $RCOR$ – амид $RCONHR$, при реакции с карбоновой кислотой $RCOOH$ – амин RNH_2 . Назовите соединение **X**, приведите механизмы упомянутых реакций.

14. Приведите структуры продуктов, образующихся при обработке представленных ниже соединений основанием:

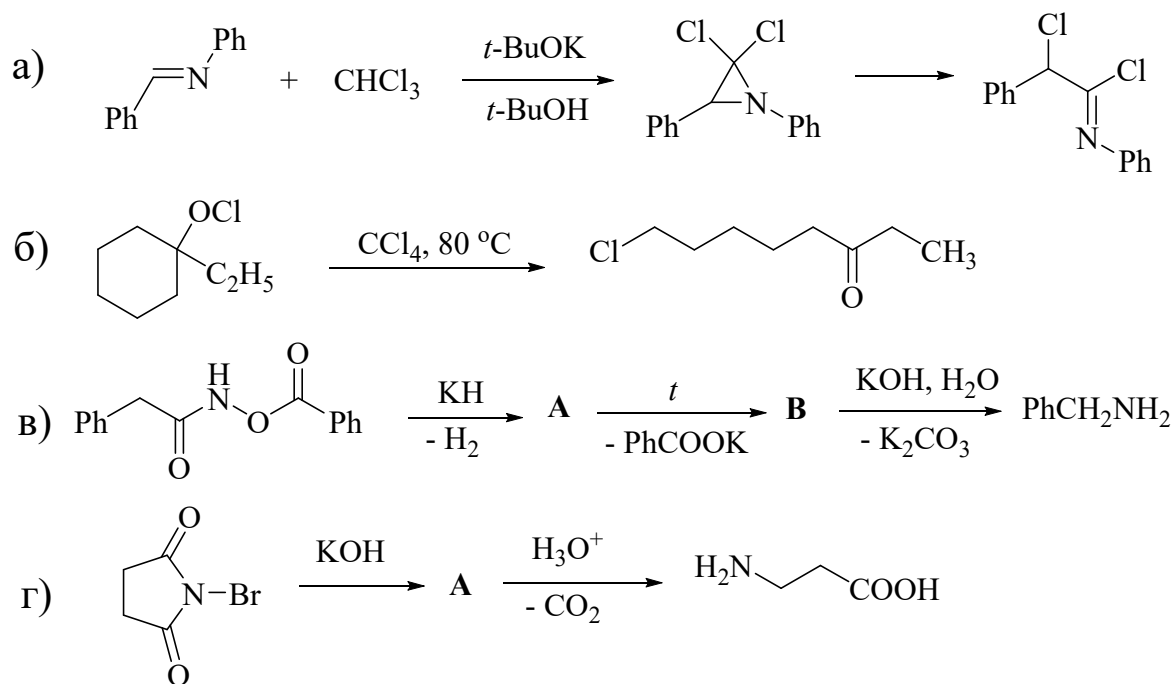


15. Углеводород состава C_6H_6 может быть получен по следующей схеме:

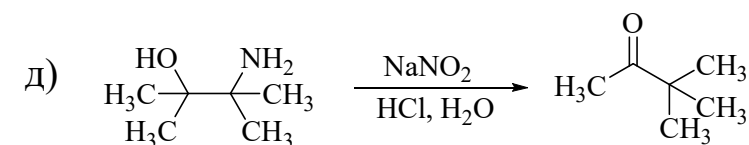
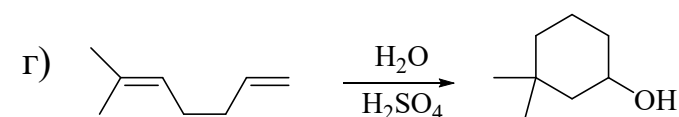
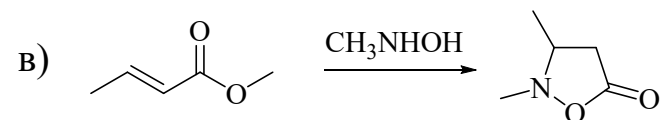
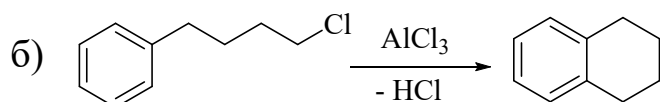
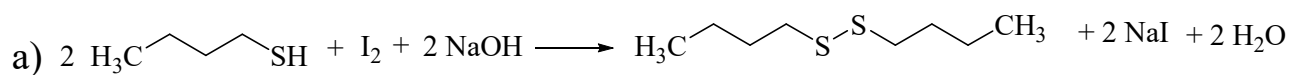


Приведите его структурную формулу, напишите уравнения реакций.

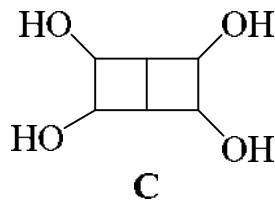
16. Приведите механизмы реакций:



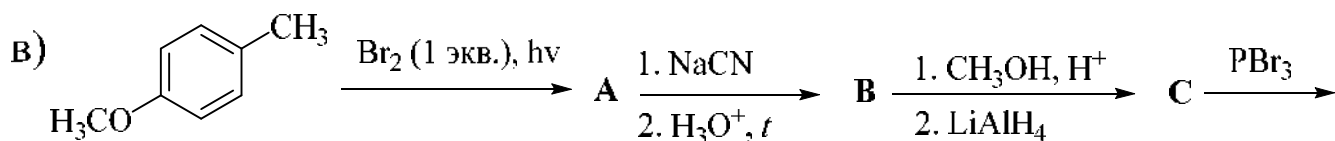
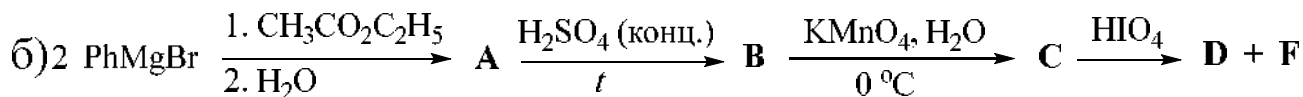
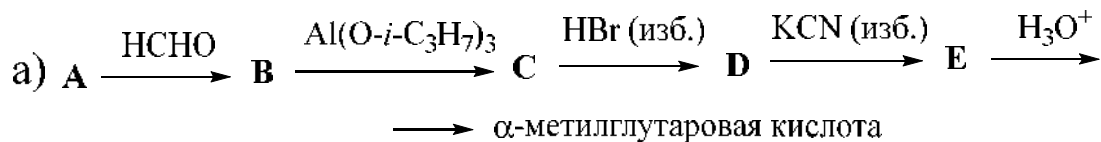
17. Приведите механизмы реакций:



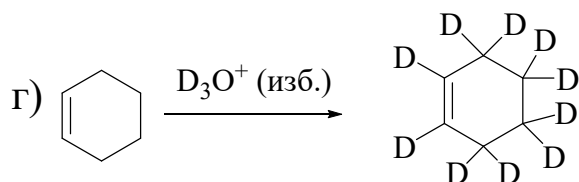
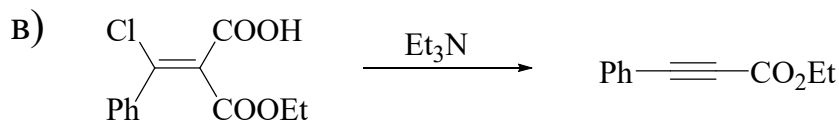
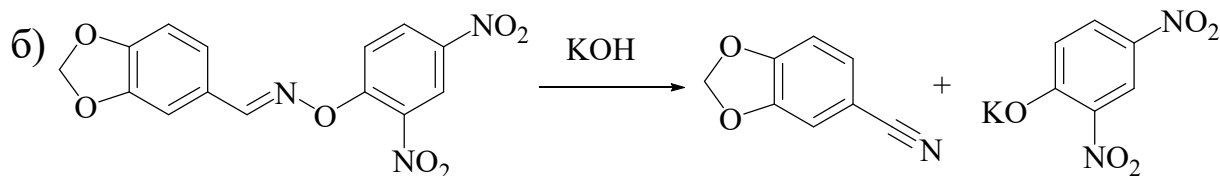
18. Определите структуру углеводорода **A** (C_6H_6), который обесцвечивает бромную воду, образуя тетрабромпроизводное. При фотохимическом облучении соединение **A** превращается в изомер **B**, крайне нестабильный. При гидроксилировании **A** (KMnO_4 , H_2O) образуется четырехатомный спирт **C**. Напишите уравнения всех превращений.



19. Расшифруйте схемы превращений:



20. Напишите механизмы следующих реакций:

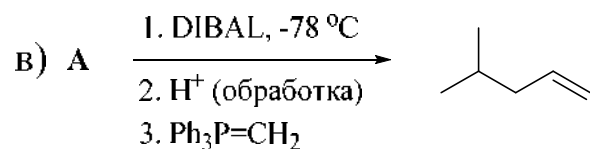
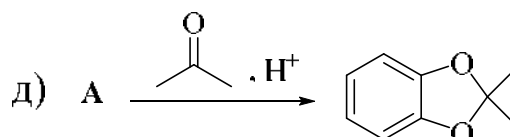
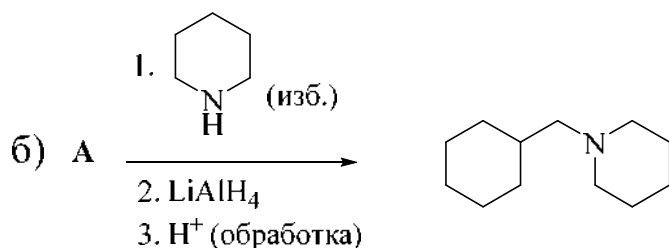
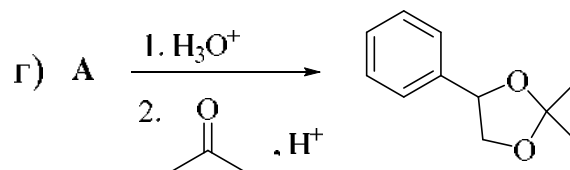
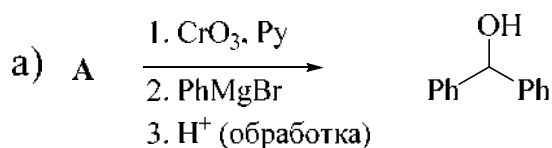


21. При окислении фенантрена в водно-щелочной среде получается главным образом 9-флуоренон. Объясните, как могло образоваться это вещество.

22. Какое строение имеют гидропероксиды, получающиеся при ауто-окислении декалина и тетралина?

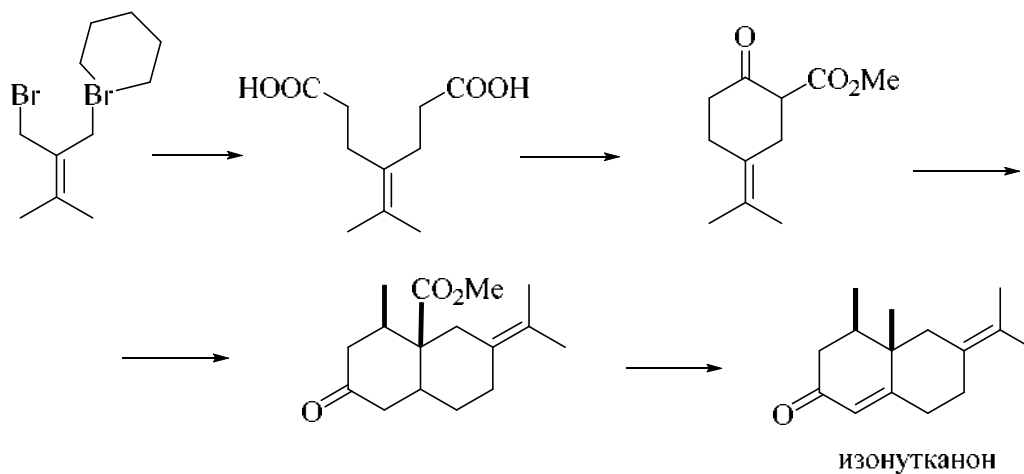
23. Восстановление антрахинона оловом в присутствии соляной кислоты в уксуснокислой среде приводит к образованию вещества желтоватого цвета с т. пл. 156 °С, имеющего состав $C_{14}H_{10}O$. Это вещество на холоду не растворяется в щелочи, однако при нагревании переходит в раствор, подкислением которого можно получить вещество того же состава, но с т. пл. 120 °С, окрашенное более глубоко и способное сочетаться с солями диазония, реагировать с бромом и медленно переходить в первое соединение. Каково строение этих продуктов? Напишите уравнения приведенных выше реакций.

24. Установите строение исходных соединений, приведите уравнения реакций:



25. Из этилацетата и винилметилкетона получите 3-метилциклогекс-2-енон.

29. Нутканоны – бициклические кетоны, ответственные за запах грейпфрута. Кроме того, они отпугивают термитов, что используется для защиты древесных конструкций. Установите пропущенные реагенты в синтезе изонуткатона (на любом этапе синтеза может потребоваться использование нескольких реагентов).



ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

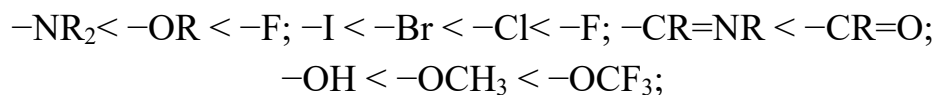
Типы сопряжения в молекулах $R_2C=CR-Z$

Z	Сопряжение	Z	Сопряжение
$>C=C<$	$\pi, \pi-$	$>C^--$	$p, \pi-$
$>C=O$	$\pi, \pi-$	$-OR$	$p, \pi-$
$>C=N-$	$\pi, \pi-$	$-SR$	$p, \pi-$
$>C=S$	$\pi, \pi-$	$-NH_2, -NHR, -NR_2$	$p, \pi-$
>P=O	$\pi, \pi-$	$-O^-$	$p, \pi-$
$-C\equiv C-$	$\pi, \pi-$	$-S^-$	$p, \pi-$
$-C\equiv N$	$\pi, \pi-$	$-NH^-, -NR^-$	$p, \pi-$
$>C^+-$	$p, \pi-$	$-Hal$	$p, \pi-$
$>C^{\cdot}-$	$p, \pi-$	$-CH_3, -CH_2R, -CHR_2$	$\sigma, \pi-$

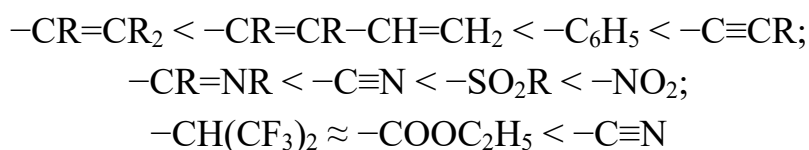
Правила определения знака и величины индуктивного эффекта I

(для H по определению $I = 0$)

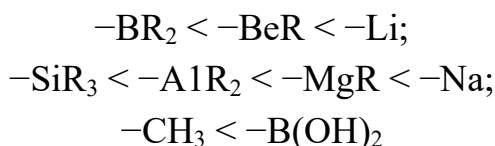
1. $-I$ -эффект обычно тем сильнее, чем больше электроотрицательность соответствующего гетероэлемента:



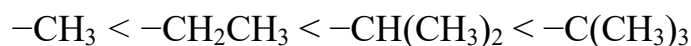
2. Непредельные заместители вызывают $-I$ -эффект, который увеличивается с ростом степени ненасыщенности заместителя:



3. $+I$ -эффект заместителя тем сильнее, чем меньше электроотрицательность соответствующего гетероэлемента:

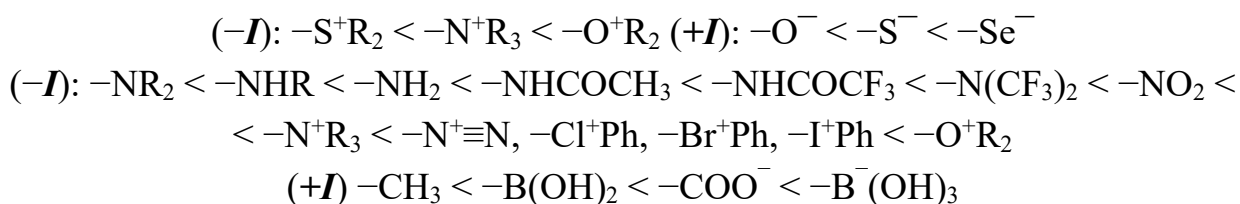


4. Благодаря хоть и небольшой полярности связи C-H алкильные группы проявляют $+I$ -эффект, который растет с увеличением числа C-H-связей:

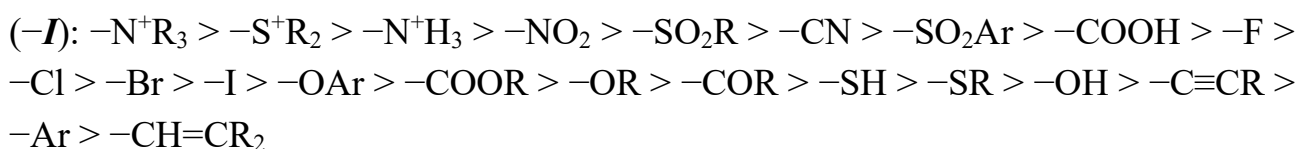
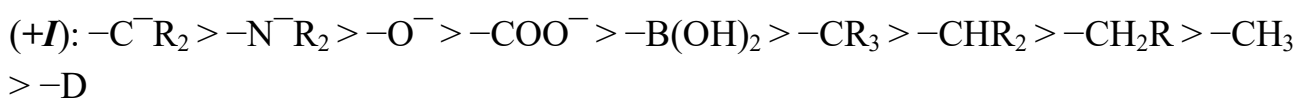


В **+I**-эффекте *трет*-бутильной группы $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ суммируются полярности 9 связей C–H.

5. Наибольшим **I**-эффектом обладают группы, имеющие заряд на атоме, непосредственно связанном с углеродной цепочкой:



Таким образом, различные группы в порядке уменьшения **+I** или **–I**-эффектов можно расположить следующим образом:



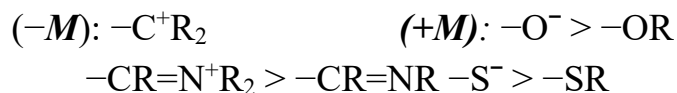
В качестве количественной меры индуктивного эффекта заместителей могут быть использованы их индукционные константы σ^* . Заместители с $\sigma^* > 0.49$ обладают **–I**-эффектом (по отношению к атому H), а с $\sigma^* < 0.49$ обладают **+I**-эффектом.

Заместители в порядке уменьшения **–I**-эффекта и увеличения **+I**-эффекта

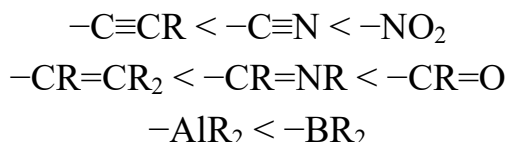
R	σ^*	R	σ^*	R	σ^*
CCl_3	2.65	CH_2COOH	1.05	$\text{CH}=\text{CHCH}_3$	0.36
CHF_2	2.05	CH_2Cl	1.05	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	0.22
COOCH_3	2.00	CH_2Br	1.00	CH_3	0.00
$\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	1.90	CH_2I	0.85	C_2H_5	-0.10
COCH_3	1.65	$\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	0.71	<i>cyclo</i> - C_6H_{11}	-0.15
OCH_3	1.46	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0.65	$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	-0.17
CH_2NO_2	1.40	CH_2COCH_3	0.60	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-0.19
$\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$	1.35	C_6H_5	0.60	$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-0.26
$\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_3$	1.32	CH_2OH	0.56	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	-0.30
CH_2CN	1.30	H	0.49		
CH_2F	1.10	$\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$	0.41		

Правила определения знака и величины мезомерного эффекта M

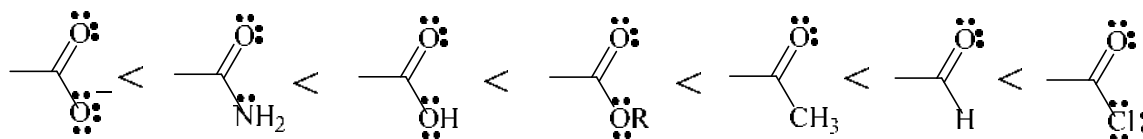
1. Ионы проявляют наиболее сильный M -эффект:



2. $-M$ -эффект заместителей тем сильнее, чем больше электроотрицательность имеющихся в заместителе элементов:

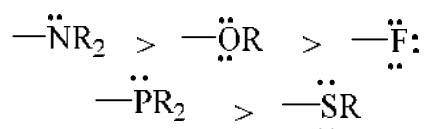


3. $-M$ -эффект заместителей тем сильнее, чем меньше их внутренняя мезомерия (делокализация электронов):

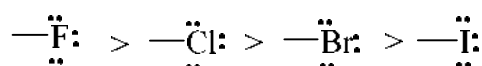


Группа $C=O$ в этом случае связана с группировками, $+M$ -эффект которых в ряду O^- , NH_2 , OH , OR уменьшается и, наконец, для H равен нулю. В хлоркарбонильной группе $-COCl$ атом хлора проявляет $+M$ -эффект, однако он значительно слабее $-I$ -эффекта (так как мезомерное взаимодействие невелико вследствие относительно малой степени перекрывания существенно различающихся орбиталей $2p$ -АО sp^2 -гибридизованного атома углерода и $3p$ -АО хлора).

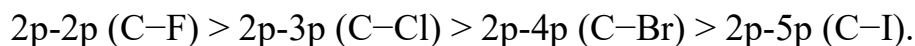
4. $+M$ -эффект заместителя тем сильнее, чем меньше электроотрицательность гетероатома, входящего в его состав:



Исключение составляют галогены:



Причина этого явления заключается в том, что эффективность перекрывания $2p$ -АО sp^2 -гибридизованного углерода уменьшается с увеличением различий с p -орбиталями галогенов в ряду:



По той же причине $(+M)$ -эффект $-OR > -SR > -SeR$.

5. Алкильные группы, которые содержат С–Н-связи, способные к сверхсопряжению, проявляют слабый +*M*-эффект:



Электронные эффекты некоторых заместителей в молекулах типа $\text{C}_x\text{H}_y\text{--Z}$

Заместитель Z	Электронные эффекты	
	индуктивный	мезомерный
Алкильные группы (R)	<i>+I</i>	<i>слабый +M*</i>
$-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{NHCOR}$	$-I$	$+M$
$-\text{OH}$	$-I$	$+M$
$-\text{OR}$, $-\text{OCOR}$	$-I$	$+M$
Галогены	$-I$	$+M$
$-\text{NO}_2$	$-I$	$-M$
$-\text{COOH}$, $-\text{COX}$ ($\text{X}=\text{OR}$, NH_2 , Hal, NHNH_2 , OCOR и др.)	$-I$	$-M$
$-\text{C}\equiv\text{N}$	$-I$	$-M$
$-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{OR}$, NH_2 , Hal, NHNH_2 и др.)	$-I$	$-M$
$>\text{C}=\text{O}$	$-I$	$-M$

* если алкильная группа содержит С–Н-связи, способные к гиперконъюгации.

Жесткие и мягкие кислоты и основания

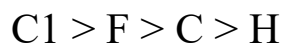
Основания	Кислоты
Жесткие	
H ₂ O, OH ⁻ , F ⁻ , Cl ⁻ , ROH, RO ⁻ , ROR, NH ₃ , N ₂ H ₄ , RNH ₂ , NH ₂ ⁻ , RNH ⁻ , RCOO ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , O ²⁻	H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Mn ²⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺ , BF ₃ , AlCl ₃ , CO ₂ , RC ⁺ =O, SO ₃ , B(OR) ₃ , Al(CH ₃) ₃ , AlH ₃ , Be(CH ₃) ₂ , HX (молекулы с водородной связью), CN ⁺ , RPO ₂ ⁺ , ROPO ₂ ⁺ , RSO ₂ ⁺ , ROSO ₂ ⁺
Мягкие	
RSH, RSR, RS ⁻ , HS ⁻ , S ²⁻ , N≡C ⁻ , SCN ⁻ , H ⁻ , I ⁻ , R ⁻ (карбанионы), R ₂ C=CR ₂ , бензол, CO, S ₂ O ₃ ²⁻ , R ₃ P, (RO) ₃ P, RNC, R ₃ As	Ag ⁺ , Cu ⁺ , Hg ²⁺ , Pd ²⁺ , Pt ²⁺ , Br ⁺ , I ⁺ , I ₂ , Br ₂ , RHal, RCH ₂ ⁺ , CH ₃ ⁺ , π-акцепторы (хиноны, тринитробензол, тетрацианоэтилен), BH ₃ , карбены, HO ⁺ , CH ₃ Hg ⁺ , ROTs, ICN, GaCl ₃ , RO ⁺ , RS ⁺ , RSe ⁺ , RTe ⁺ , M ⁰ (нейтральные атомы)
Промежуточные	
Br ⁻ , C ₆ H ₅ NH ₂ , пиридин, N ₃ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , NO ₂ ⁻ , N ₂	Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Fe ²⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Pb ²⁺ , Sb ³⁺ , Bi ³⁺ , Rh ³⁺ , R ₃ C ⁺ , C ₆ H ₅ ⁺ , SO ₂ , BR ₃ , NO ⁺ , GaH ₃

Сtereoхимическая номенклатура Кана – Ингольда – Прелога

Для обозначения конфигурации асимметрических атомов в хиральных соединениях младший из четырех заместителей располагают на максимальном удалении от наблюдателя. Если при этом старшинство трех оставшихся заместителей снижается по часовой стрелке, центру хиральности приписывают **R**-конфигурацию. Если падение старшинства происходит против часовой стрелки, конфигурацию асимметрического атома обозначают буквой **S**.

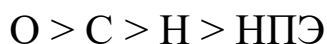
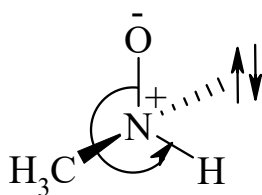
Правила определения старшинства заместителей

1. Чем больше номер элемента, связанного непосредственно с центром хиральности, в таблице Менделеева, тем старше заместитель.



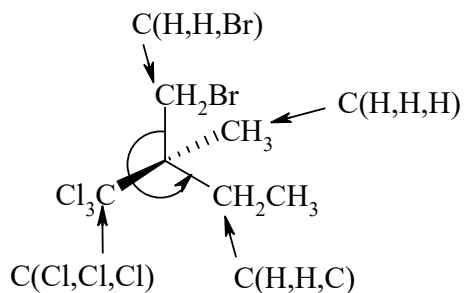
R-конфигурация *S*-конфигурация

2. Неподеленная пара электронов (НПЭ) – самый младший заместитель.

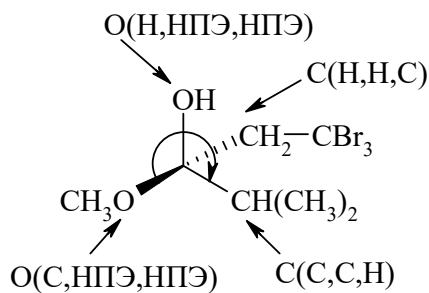


S-конфигурация

3. Если с центром хиральности связаны заместители, имеющие в первом слое одинаковые атомы, то старшинство групп определяют по второму, третьему и более дальним слоям.

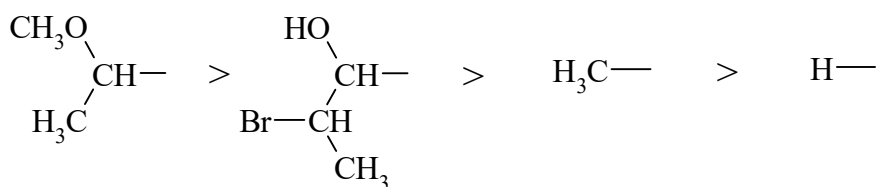
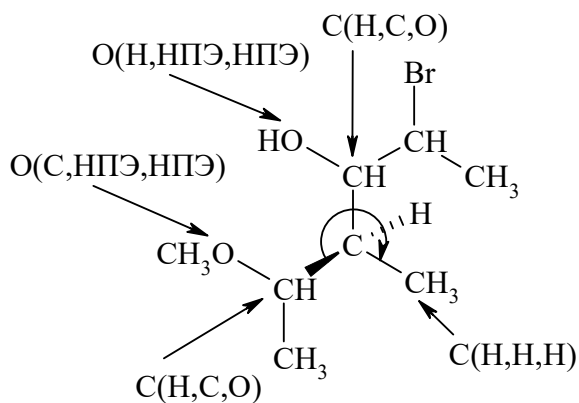


$\text{CH}_2\text{Br} > \text{CCl}_3 > \text{CH}_2\text{CH}_3 > \text{CH}_3$
S-конфигурация



$\text{CH}_3\text{O} > \text{OH} > \text{CH}(\text{CH}_3)_2 > \text{CH}_2\text{CBr}_3$
R-конфигурация

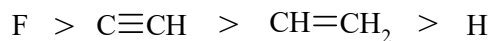
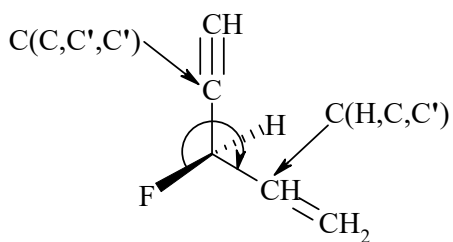
Заместитель $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ старше, чем CH_2CBr_3 , так как по ходу удаления от хирального центра раньше попадает более старшая комбинация $[(\text{C}, \text{C}, \text{H})$ против $(\text{C}, \text{H}, \text{H})]$.



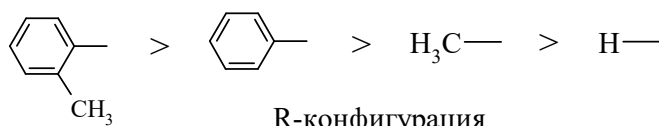
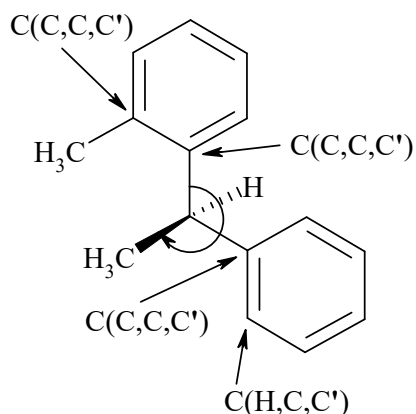
R-конфигурация

При определении старшинства необходимо рассматривать «старшие ветви» заместителей. Кислородные ветви старше углеродных и, двигаясь по ним, приходим к более старшей комбинации (OCH_3 старше OH).

4. В тех случаях, когда атом углерода имеет кратные связи с атомами следующего слоя, формально полагают, что он связан с двумя или соответственно тремя атомами этого вида.

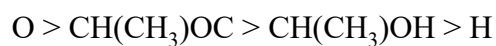
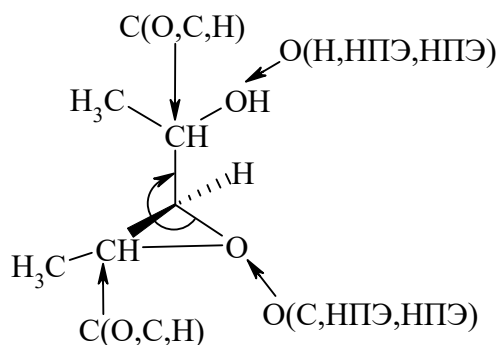


R-конфигурация

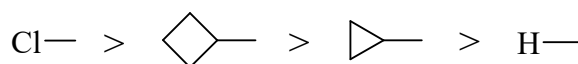
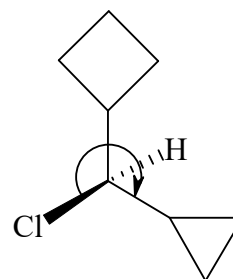


R-конфигурация

Реально несуществующие атомы отмечены штрихом. Иногда для выбора старшего заместителя необходимо «раскрыть» цикл, подобно тому, как производят «раскрытие» кратной связи.

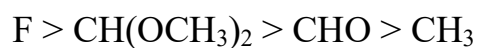
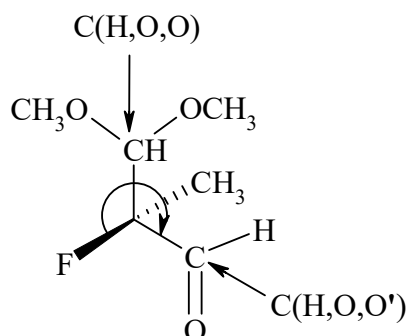


R-конфигурация



R-конфигурация

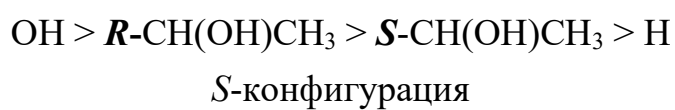
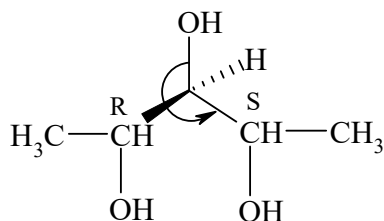
5. Группы с реально существующими атомами старше тех группировок, где такие же атомы появляются за счет двойных или тройных связей.



R-конфигурация

6. Из двух изотопов старше тот, у которого больше массовое число, например, тритий Т старше дейтерия D, а дейтерий старше протия Н.

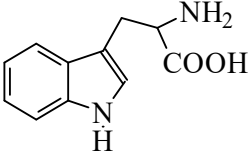
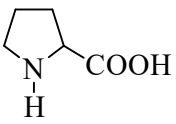
7. Заместитель с *R*-конфигурацией старше заместителя с *S*-конфигурацией, а группировка атомов с *Z*-конфигурацией двойной углерод-углеродной связи старше, чем группа с *E*-конфигурацией.



Важнейшие α-аминокислоты R–CH(NH₂)COOH

Тип	Структура	Название*	Сокращенное обозначение	pI
Алифатические аминокислоты	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Глицин	Gly	5.97
	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Аланин	Ala	6.00
	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	Валин	Val	5.96
	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	Лейцин	Leu	6.04
	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	Изолейцин	Ile	6.02
Гидрокси-аминокислоты	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	Серин	Ser	5.68
	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CHONCH}_3 \end{array}$	Треонин	Thr	6.16
Серосодержащие аминокислоты	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}_2\text{SH} \end{array}$	Цистеин	Cys–SH	5.07
	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3 \end{array}$	Метионин	Met	5.74

Окончание таблицы

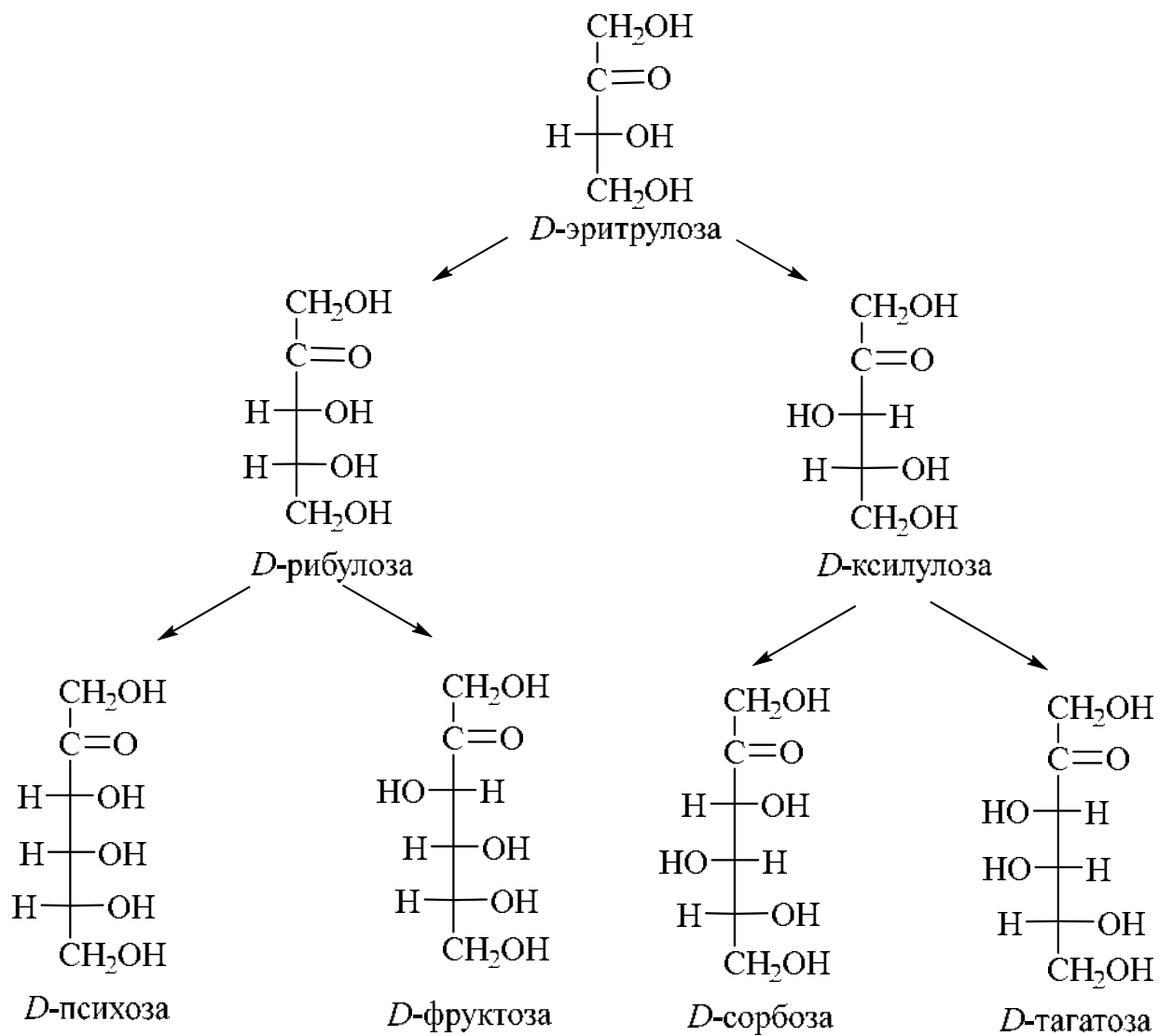
Тип	Структура	Название*	Сокращенное обозначение	pI
Аминодикарбоновые кислоты	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{COOH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	Аспарагиновая кислота	Asp	2.77
Диаминокарбоновые кислоты	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{COOH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	Глутаминовая кислота	Glu	3.08
	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{COOH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array}$	Лизин	Lys	9.74
	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{COOH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{NH}_2 \end{array}$	Аргинин	Arg	10.76
Жирноароматические аминокислоты	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{COOH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Фенилаланин	Phe	5.91
	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{COOH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \end{array}$	Тирозин	Tyr	5.63
Гетероциклические аминокислоты	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ 	Триптофан	Try	5.89
	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{COOH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{Imidazole} \end{array}$	Гистидин	His	7.60
Аминокислоты		Пролин	Pro	6.30

* Аминокислоты, выделенные жирным шрифтом, являются незаменимыми

D-Альдозы

$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <i>D</i>-глицериновый альдегид							
$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <i>D</i>-эритроза (Ery)				$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <i>D</i>-треоза (Thr)			
$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <i>D</i>-рибоза (Rib)		$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <i>D</i>-арабиноза (Ara)		$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <i>D</i>-ксилоза (Xyl)		$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <i>D</i>-ликсоза (Lix)	
$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <i>D</i>-аллоза (All)	$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <i>D</i>-альтоза (Alt)	$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <i>D</i>-глюкоза (Glc)	$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <i>D</i>-манноза (Man)	$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <i>D</i>-гулоза (Gul)	$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <i>D</i>-идоза (Ido)	$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <i>D</i>-галактоза (Gal)	$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <i>D</i>-талоза (Tal)

D-кетозы



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Зонов, Я.В. Органическая химия. Сборник задач и упражнений: учеб. пособие / Я.В. Зонов, Е.В. Пантелеева, В.А. Резников. – СПб.: Лань, 2019. – 312 с.
2. Разин, В.В. Задачи и упражнения по органической химии // В.В. Разин, Р.Р. Костиков. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2009. – 336 с.
3. Денисов, В.Я. Сборник задач по органической химии: учеб. пособие / В.Я. Денисов, Д.Л. Мурышкин, Т.Б. Ткаченко, Т.В. Чуйкова. – СПб.: Лань, 2014. – 544 с.
4. Ливанцов, М.В. Органическая химия. Задачи по общему курсу с решениями: в 2 ч. / М.В. Ливанцов, Г.С. Зайцева, Л.И. Ливанцова, Н.С. Гулюкина, И.Г. Болесов. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. Ч. 1 – 255 с., Ч. 2 – 714 с.
5. Карлов, С.С. Задачи по общему курсу органической химии с решениями для бакалавров: учеб. пособие / С.С. Карлов, В.Н. Нуриев, В.И. Теренин, Г.С. Зайцева. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2016. – 493 с.
6. Травень, В.Ф. Задачи по органической химии: учеб. пособие / В.Ф. Травень, А.Ю. Сухоруков, Н.А. Пожарская. – М.: Лаборатория знаний, 2016. – 263 с.
7. Земцова, М.Н. Органическая химия. Сборник задач и упражнений: учеб. пособие / М.Н. Земцова, В.А. Осянин, Ю.Н. Климовичкин. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2010. – 91 с.
8. Смит, М. Органическая химия Марча. Реакции, механизмы, строение: углубленный курс для университетов и химических вузов: в 4 т. / М. Смит; пер. с англ. – 2-е изд. – М.: Лаборатория знаний, 2020. Т. 1 – 458 с., Т. 2 – 539 с., Т. 3 – 550 с., Т. 4 – 511 с.
9. Травень, В.Ф. Органическая химия: учеб. пособие для вузов: в 3 т. / В.Ф. Травень. – М.: Лаборатория знаний, 2016. Т. I – 368 с., Т. II – 517 с., Т. III – 388 с.
10. Реутов, О.А. Органическая химия: в 4-х ч. / О.А. Реутов, А.А. Курц, К.П. Бутин. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. Ч. 1 – 567 с., Ч. 2 – 624 с., Ч. 3 – 544 с., Ч. 4 – 726 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Сокращения и обозначения	4
1. Ковалентная связь. Гибридизация. Способы изображения электронного и пространственного строения молекул, ионов, радикалов	5
2. Взаимное влияние атомов в молекулах. Концепция резонанса. Кислоты и основания. Классификация реагентов и реакций	16
3. Алканы	38
4. Алкены	49
5. Алкадиены	66
6. Алкины	77
7. Алициклические соединения	88
8. Углеводороды ряда бензола	100
9. Полициклические ароматические углеводороды с изолированными и конденсированными ядрами	126
10. Галогенпроизводные предельных и ненасыщенных углеводородов	136
11. Арил- и винилгалогениды	160
12. Спирты	168
13. Фенолы	182
14. Простые эфиры. Эпоксиды	193
15. Сераорганические соединения	209
16. Альдегиды и кетоны алифатического ряда	216
17. α,β -Непредельные и ароматические альдегиды и кетоны. Диальдегиды и дикетоны	236
18. Одноосновные предельные и непредельные карбоновые кислоты и их производные	254
19. Производные угольной кислоты	274
20. Многоосновные и замещенные карбоновые кислоты, их производные	279
21. Нитросоединения и продукты их неполного восстановления	297
22. Амины	310
23. Диазо- и азосоединения. Азокрасители	331
24. Пятичленные гетероциклические соединения	343
25. Шестичленные гетероциклические соединения	360
26. Аминокислоты. Белки	378
27. Углеводы	397
28. Нуклеиновые основания. Нуклеиновые кислоты	416
29. Металлоорганические соединения	422

30. Перициклические реакции	430
31. Задачи на повторение.....	444
Приложения	453
Приложение 1	453
Приложение 2	455
Приложение 3	4538
Приложение 4	462
Приложение 5	464
Библиографический список.....	466

Учебное издание

*ОСЯНИН Виталий Александрович
ОСИПОВ Дмитрий Владимирович
СЕМЁНОВА Ирина Александровна
КЛИМОЧКИН Юрий Николаевич*

Органическая химия

Редактор *С.В. Фокина*
Компьютерная верстка *Е.А. Образцова*
Выпускающий редактор *Ю.А. Петропольская*

Подписано в печать 14.05.20
Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная
Тираж 50 экз. Рег. № 78/20

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Самарский государственный технический университет»
443100, г. Самара, Молодогвардейская, 244. Главный корпус

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