

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра органической химии

Г.И. Дерябина

**ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ
ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Учебное пособие

Издательство «Самарский университет»
2002

УДК 547.1
ББК 24.2
Д369

Дерябина Г.И. Задачи и упражнения по органической химии:
Учеб. пособие. - Самара: Издательство «Самарский университет»,
2002. - 40 с.

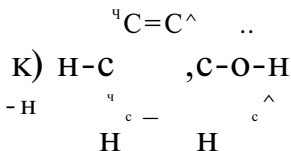
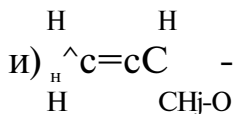
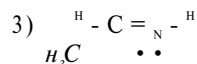
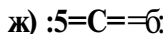
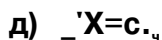
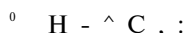
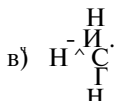
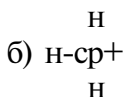
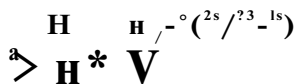
Данный сборник задач и упражнений предназначен для самостоятельной работы студентов биологического факультета, изучающих органическую химию. Постановка задач предусматривает более глубокое усвоение теоретического материала и направлена на развитие умения использовать применительно к биологически важным веществам представлений о влиянии природы химической связи, химического, пространственного и электронного строения органических молекул на их свойства. Выполнение упражнений предполагает также овладение номенклатурой органических соединений.

УДК 547.1
ББК 24.2

Рецензент канд. биол. наук, доц. Е.С. Селезнева

1. ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ

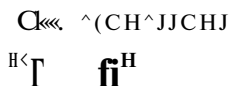
»1.1. Отметьте, какие из связей в приведенных структурах относятся к *a*- или *я*-типу, а также укажите атомные орбитали, участвующие в их образовании (в качестве примера это показано для первого соединения):



В каких из данных молекул все атомы лежат в одной плоскости?

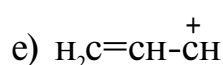
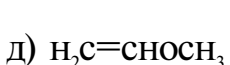
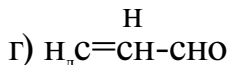
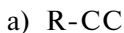
1.2. Сравните строение молекул этана $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$, этилена $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ и ацетилена $\text{HC}\equiv\text{CH}$. Укажите различия в свойствах *a*- и *я*-связей. Дайте характеристику *CN*-связям в этих соединениях.

1.3. В одном из справочников (1976 г.) приведена следующая формула:



Какая здесь допущена ошибка?

1.4. С помощью мезомерных (резонансных) представлений опишите состояние связей в следующих структурах:

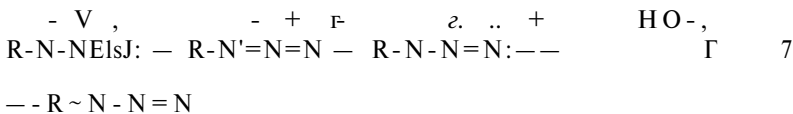


Для соединений г), д) и е) постройте атомно-орбитальные модели.

- 1.5. Азидотимидин (средство для лечения больных СПИДом) можно отнести к азидам общей формулы RN_3 . Постройте атомно-орбитальные модели резонансных структур азида:



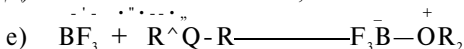
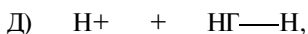
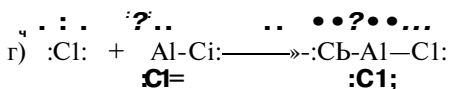
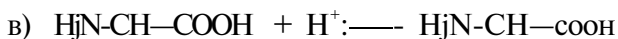
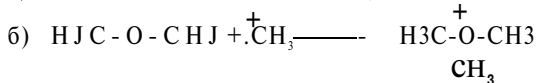
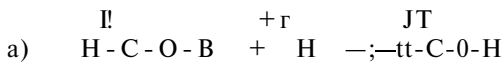
сг^ы



Какие из приведенных структур являются более существенными?

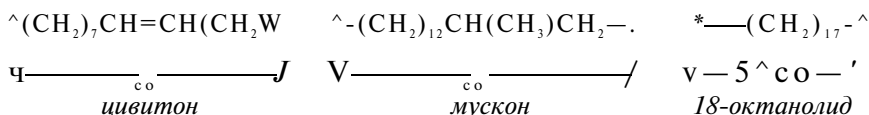
Азидотимидин

- 1.6. Каждая из следующих реакций представляет собой взаимодействие между кислотой Льюиса и основанием -Льюиса. Укажите кислоту и основание Льюиса среди исходных веществ. Каждой реакции:



1.7. Диэтиловый эфир $C_2H_5OC_2H_5$ и н-бутиловый спирт $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ имеют одну и ту же молекулярную формулу $C_4H_{10}O$. Как можно объяснить различие в их температурах кипения (т. кип. спирта $118^\circ C$, т. кип. эфира $34,5^\circ C$) и одинаковую ограниченную растворимость этих соединений в воде? Почему метиловый и этиловый спирты растворяются в воде неограниченно?

1.8. Установлено, что макроциклические соединения:

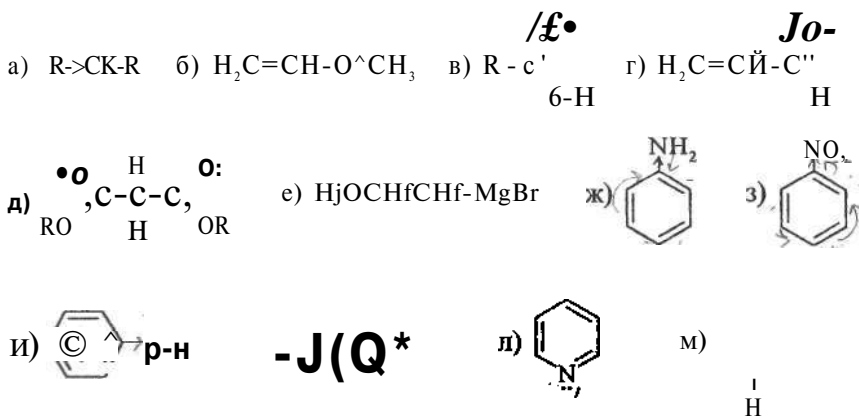


входят в состав веществ, определяющих взаимоотношения пчел и

орхидных, так как являются летучими ароматическими компонентами феромонов самок пчел и запаха цветков орхидей. Почему эти соединения, имея большую молекулярную массу и довольно высокую температуру плавления, обладают летучестью?

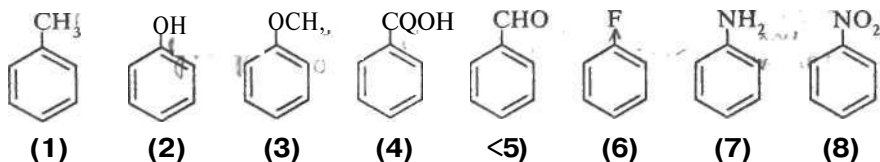
1.9. Амины RNH_2 (где R - углеводородные радикалы C1-C6) весьма летучи. Они определяют неприятный запах некоторых растений (борщевик обыкновенный, аронник пятнистый и др.), который привлекает к их соцветиям насекомых, питающихся падалью. Летучестью обладают также низшие карбоновые кислоты (например, муравьиная кислота $HCOOH$ - летучий феромон тревоги муравьев). Чем можно объяснить отсутствие летучести у α -аминокислот $H_2N-CH(R)-COOH$?

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

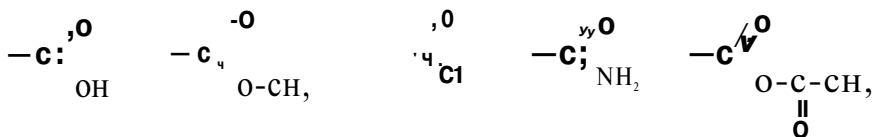


При необходимости используйте атомно-орбитальные модели молекул.

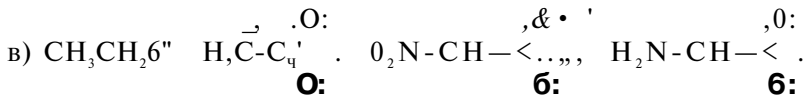
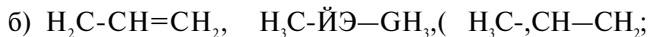
1.11. Укажите электронодонорные и электроноакцепторные заместители в молекулах производных бензола:



1.12. Расположите в ряд по увеличению -M-эффекта следующие заместители:



1.13*Объясните, как меняется стабильность приведенных структур. Расположите их в ряды по увеличению активности.



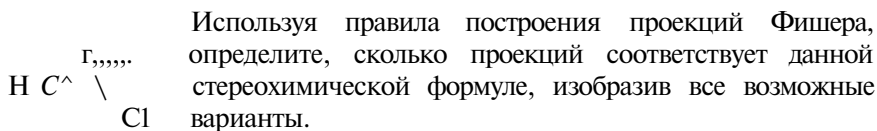
2. ИЗОМЕРИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

2.1. Изобразите строение всех изомеров, соответствующих молекулярной формуле $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$ (исключая циклические структуры). Укажите, к какому типу изомерии они относятся.

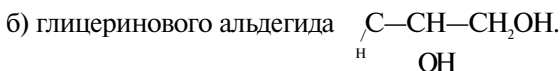
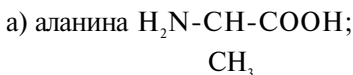
2.2. Известно, что соединение состава C_4H_8 имеет циклическое строение. Сколько и каких изомеров отвечает данным условиям?

2.3. Может ли проявлять оптическую изомерию: а) бутанол-1 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; б) бутанол-2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$? В случае положительного ответа постройте стереохимические формулы соответствующих энантиомеров.

2.4. Пространственное строение одного из энантиомеров молекулы $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{OH}$ отражает стереохимическая формула:



2.5. Изобразите стереохимические формулы энантиомеров:



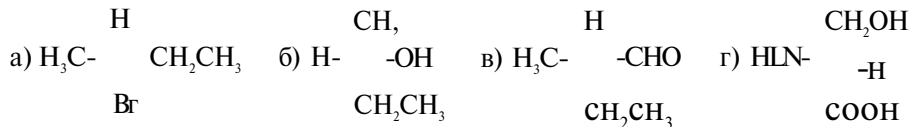
Постройте для них проекции Фишера, соблюдая правила ИЮПАК.

2.6. Расположите в ряд по возрастанию старшинства следующие заместители: Y $\sim\text{C}-$

а) $-\text{CH}_3$; б) $-\text{CH}=\text{O}$; в) $-\text{NHCH}_3$; г) $-\text{CH}_2\text{Cl}$; д) $-\text{CH}_2\text{OH}$; е) $-\text{CH}=\text{CH}_2$; ж) $-\text{OH}$

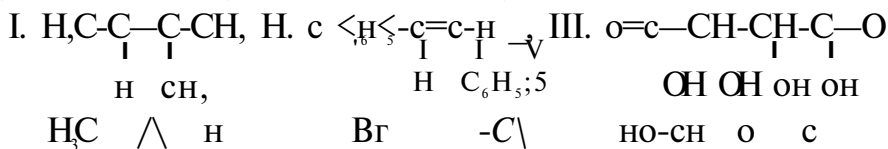
2.7. Изобразите стереохимические формулы энантимеров молочной кислоты $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ и определите их конфигурацию, применяя правило хиральности. Установите конфигурацию энантимеров, полученных в упражнениях 2.4 и 2.5.

2.8. Определите конфигурацию соединений по их проекционным формулам:



2.9. Укажите соединения, проявляющие:

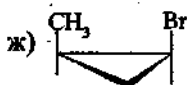
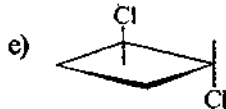
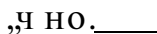
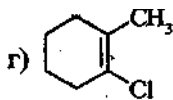
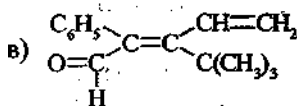
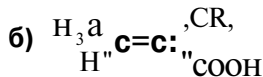
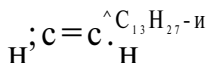
а) энантимерию; б) ст-диастеремерию; в) тс-диастеремерию.



ОН ОН

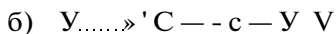
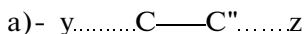
в 2.10. Установите конфигурацию следующих соединений:

а) мускагур^аполовой аттрактант самки домашней мухи)



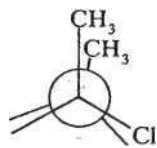
ОН

2.11. Постройте проекции Ньюмена для конформаций молекулы хузС-Схуз , возникающих при вращении по связи С-С , используя стереохимические формулы:

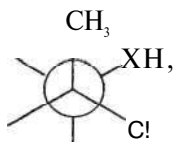


2.12. Изобразите стереохимические формулы и проекции Ньюмена конформеров 1,2-дихлорэтана $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$.

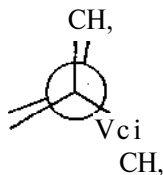
2.13. Расположите в ряд по увеличению устойчивости следующие конформации 2-хлорбутана $\text{CH}_3\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{CH}_3$:



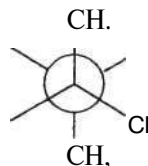
(I);



(II)



(III)



(IV)

Представьте в графическом виде изменение потенциальной энергии при конформационных превращениях данной молекулы.

3. АЛКАНЫ

* 3.1. Напишите структурные формулы одновалентных остатков (радикалов):

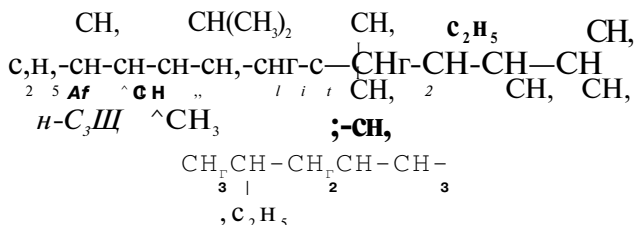
- состава $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{C}_4\text{H}_9$;
- соответствующих метилбутану;
- только третичных, соответствующих 2-метилпентану и 3-метилпентану.

Все радикалы назовите.

е 3.2. Назовите по рациональной номенклатуре и номенклатуре ИЮПАК:

- $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
- $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$
- $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$
- $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

3.3. Назовите по номенклатуре ИЮПАК:



в 3.4. Изобразите в проекциях Ньюмена конформации молекулы н-бутана при ее вращении по связям: а) C_1-C_2 ; б) C_2-C_3 . Как меняется потенциальная энергия молекулы при переходе от одной конформации к другой?

3.5. Получите реакцией Вюрца следующие углеводороды:

- кз а) 2,6-диметилгептан. б) 2,5-диметилгексан; в) 3,5-диметилоктан.
В каких случаях образуется смесь углеводородов? -И

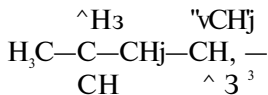
3.6. Предложите способы получения н-ундекана (феромон тревоги муравьев).

3.7. Рассмотрите механизм радикального замещения (SR) на примере хлорирования пропана. Укажите наиболее вероятное направление реакции.

3.8. Углеводороды $C_{27}H_{56}$ и $C_{31}H_{64}$ обнаружены в пчелином воске. Какое строение имеют эти соединения, если в них отсутствуют третичные и четвертичные атомы углерода? Назовите их. Сколько различных продуктов мононитрования можно получить для каждого из этих соединений?

3.9. Назовите по рациональной номенклатуре "изооктан" (стандарт моторного топлива с октановым числом 100):

Укажите число первичных, вторичных, третичных и четвертичных С-атомов. Сколько различных моноклорпроизводных можно получить из "изооктана"? Укажите положение заместителя в наиболее вероятном продукте радикального замещения: а) с учетом лишь стабильности промежуточного радикала; б) с учетом лишь статистического фактора.

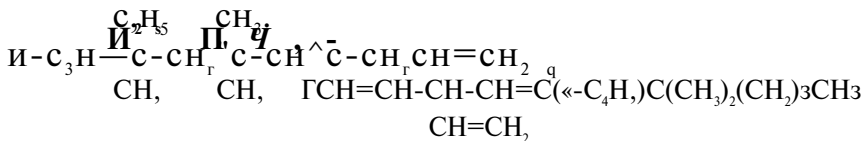


* 3.10. Триптан (2,2,3-триметилбутан) - алкан с наивысшим октановым числом 130. Рассчитайте состав (в масс. %) моноклорпроизводных в смеси, полученной при термическом хлорировании триптана, если отношение скоростей реакции замещения водорода у первичного, вторичного и третичного атомов углерода составляет 1 : 3,3 : 4,4. Как изменится состав монозамещенных триптана при бромировании, если соотношение реакционных способностей связи C-H у первичного, вторичного и третичного С-атомов составляет 1 : 32 : 1600?

3.11. Установите строение углеводорода C_8H_{18} , если он может быть получен по реакции Вюрца из первичного галогеналкана в качестве единственного продукта реакции, а при его мононитровании образуется третичное нитросоединение.

4. АЛКЕНЫ

«4.1. Назовите по международной номенклатуре:

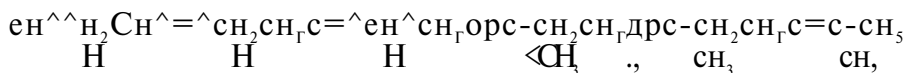


4.2. В литературе встречаются следующие названия углеводородов C₅H₁₀:

- | | |
|---------------------|-----------------------------|
| а) изоамилен; | е) Мдиметилвинилметан; |
| б) 2-метилбутен-1; | ж) триметилэтилен; |
| в) 3-метилбутен-1; | з) //еспшм-метилэтилэтилен; |
| г) 2-метил-2-бутен; | и) изопропилэтилен. |
| й) 2-метилбутен-3; | |

Какие из них отвечают одной и той же структуре?

а.4.3. Назовите по международной номенклатуре сквален (промежуточное вещество при биосинтезе стероидов, выделен из жира акулы):



Укажите геометрическую конфигурацию сквалена. Сколько различных соединений образуется при его полном озонлизе?

4.4. Какие реагенты надо использовать для получения 3,4-диметилгексена-3 из следующих веществ:

- 3,4-диметил-3,4-дихлоргексан;
- 3-бром-3,4-диметилгексан;
- метилэтил-в/иор-бутилкарбинол $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$?

И.4.5. Напишите уравнения реакций получения пропилена всеми известными Вам способами.

- 4.6. Рассмотрите механизм дегидратации н-бутилового, втиор-бутилового и /и/?е/и-бутилового спиртов. Какие алкены при этом образуются?

4.7. Укажите предпочтительный механизм дегидробромирования:

- 1-бромбутана;
- 2-бром-2-метилпропана.

о 4.8. Напишите реакции пропилена со следующими веществами:

- водород (в присутствии катализатора, какого?);
- бром;
- бромистый водород (в отсутствие пероксидов);
- бромистый водород (следы пероксида);
- озон, затем вода;
- серная кислота.

Рассмотрите механизм реакций б), в), г) и е).

4.9. Напишите схемы радикальной и катионной полимеризации стирола $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ с учетом всех элементарных стадий. Рассмотрите возможности стерео- и структурной изомерии в макромолекулах полимера винилового ряда $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$,

i
R

о 4.10. Какие соединения образуются в результате реакции с водным раствором перманганата калия при комнатной температуре следующих веществ: а) гептен-2; б) триметилэтилен? Какие продукты образуются из этих веществ при действии избытка перманганата калия в кислой среде при нагревании?

8 4.11. Установите строение вещества C_5H_{10} , если при его озонлизе получаются ацетон CH_3COCH_3 и уксусный альдегид CH_3CHO .

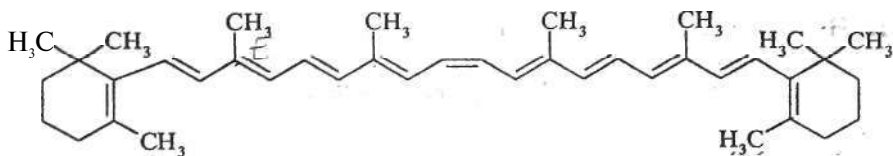
4.12. Углеводород состава C_6H^{\wedge} обесцвечивает раствор брома, растворяется в концентрированной серной кислоте, превращается в н-гексан при гидрировании, при окислении избытком перманганата калия в кислой среде образует смесь двух кислот типа $RCOOH$. Какова структура этого углеводорода?

5. АЛКАДИЕНЫ

5.1. К каким типам диеновых углеводородов относятся следующие соединения: а) бутadiен-1,2; б) гексадиен-2,4; в) гексадиен-1,4?

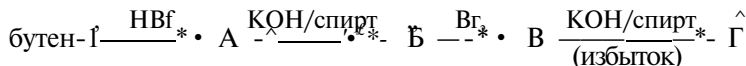
5.2. Напишите проекционные формулы соединений: а) г/мс-пентадиен-1,3; б) г/гс-/иригнс-гексадиен-2,4; в) *транс-транс-гексадиен-2,4*.

5.3. Установите конфигурацию кратных связей в молекуле Р-каротина (провитамин А, содержится в моркови, репе, салате, крапиве и некоторых других овощах и фруктах):



5.4. Получите изопрен из: а) соответствующего спирта; б) дигалогеналкана; в) галогеналкена; г) ацетилена по методу Фаворского-Реппе.

5.5. Напишите формулы соединений в следующей схеме и назовите их:



5.6. Напишите уравнения реакций "зпентадиена-3 со следующими веществами (мольное соотношение 1:1):

а) водород (Pd); б) бром; в) хлористый водород.

На примере реакции "в" рассмотрите механизм электрофильного присоединения (АОЕ).

• S.7. Напишите схему реакции диенового синтеза с изопреном, используя в качестве диенофила:

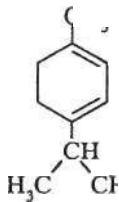
а) акролеин $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$;

*0

б) малеиновый ангидрид

$$\begin{array}{c} \text{HC}-\text{C} \\ | \quad \quad | \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \text{HC}-\text{CC} \end{array}$$

«5.8. К какому типу терпенов (изопреноидов) относится α -фелландрен (составная часть эвкалиптового масла)?



α -Фелландрен

Напишите для α -фелландрена реакции со следующими реагентами:

а) HBr;

б) кротоновый альдегид $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$.

5.9. К какому типу терпенов можно отнести сквален (см. упр. 4.3)?

5.10. Напишите схему анионной полимеризации изопрена. Рассмотрите возможности конфигурационной изомерии при формировании макромолекул полиизопрена (сравните строение синтетического каучука и натурального).

5.11. При сухой перегонке натурального каучука получили жидкость с т. кип. $34,3^\circ\text{C}$ состава CsHg. Как доказать, что это изопрен?

5.12. Напишите структурную формулу углеводорода состава C_6H_{10} , если известно, что в результате его озонлиза получают формальдегид CH_2O и янтарный альдегид $\text{OHC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$. Каково строение углеводорода того же состава, если при его озонлизе образуются формальдегид и диацетил $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$?

6. АЛКИНЫ

6.1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

а) метилизопропилацетилен;

б) октадиен-1,7-ин-4;

в) тридекадиен-1,11-тетраин-3,5,7,9;

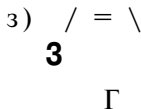
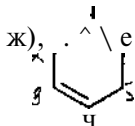
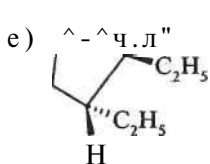
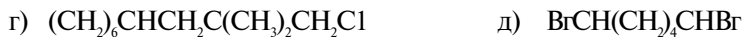
г) тридецен-1-пентаин-3,5,7,9,11;

(соединения "в" и "г" встречаются в высших грибах, в сложноцветных и зонтичных растениях).

7. АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

7.1. Напишите структурные формулы изомерных циклоалканов состава C_7H_{14} с шести-, пяти- и четырехчленными циклами. Назовите их. Укажите, для каких из этих углеводородов возможна стереоизомерия.

7.2. Назовите следующие соединения:



Отметьте те из них, которые имеют асимметрический атом углерода.

7.3. Изобразите стереохимические формулы (конформация "кресло") *a,e-*, *a,a-* и *e,e-*-1-метил-3-этилциклогексана. Какие из них являются *Z-* или *E-*изомерами?

7.4. Изобразите формулы:

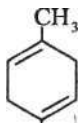
а) *Z-* и *E-*-1,2-диметилциклопентана;

б) *Z-* и *E-*-1,2-дибромциклобутана;

в) диэкваториального *E-*-1,2-дихлорциклогексана.

Для каких структур возможны энантиомерные формы?

7.5. Назовите по международной номенклатуре *у*-фелландрен (*у*-терпинен), который содержится в масле укропа, кориандра и хвой.



£н

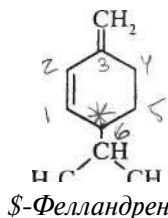
H_3C $^{\wedge}CH_2$
у-Фелландрен

Укажите геометрическую конфигурацию этого соединения. С помощью каких реакций можно отличить *у*-фелландрен от *а*-фелландрена (см. упр. 5.8.)?

Изобразите пространственную формулу (конформация "кресло") *Z-*изомера продукта полного гидрирования фелландрена и укажите положение алкильных групп.

7.6. Возможна ли пространственная изомерия для *р*-фелландрена (содержится в скипидаре сибирской пихты)?

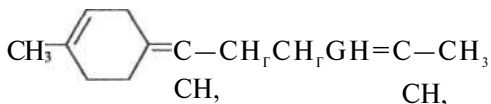
Может ли это соединение вступать в реакцию Дильса-Альдера? Напишите реакцию *р*-фелландрена с водой в присутствии минеральной кислоты.



7.7. Напишите реакции (Озонолиза следующих соединений):

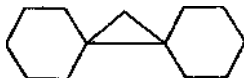
а) 1,2-диметилциклобутен-1,

б) бисаболен (составная часть лимонного масла):



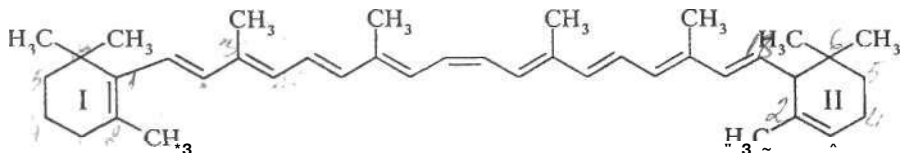
К какой разновидности терпенов относится бисаболен?

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



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

7.9. Назовите по международной номенклатуре ос-каротин (провитамин А, содержится в моркови, некоторых плодах и овощах):



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

7.10. Вещество состава C_7H_{10} обладает оптической активностью, способно присоединять метилгидрид, над палладием теряет два атома водорода, превращаясь в толуол. Какова структура исходного вещества?

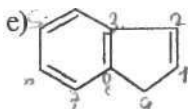
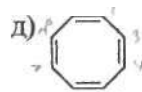
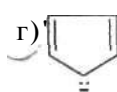
8. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

8.1. Какие из приведенных структур являются ароматическими?

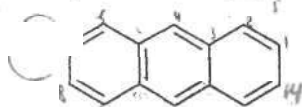


б)

в) $[j-|Г$

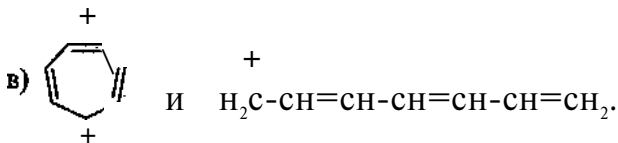
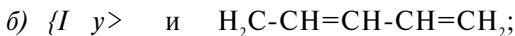
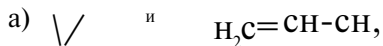


ж)



Назовите все соединения.

8.2. Укажите более устойчивый катион в следующих парах:



Ответ обоснуйте.

8.3. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- | | |
|--------------------------|--|
| а) о-этилтолуол; | е) аллилбензол; |
| б) л-ксилол; | ж) фенилацетилен; |
| в) л«-диизопропилбензол; | з) тротил (тол); |
| г) кумол; | и) 2,4-динитрофторбензол
(реактив Сэнгера); |
| д) и-метилстирол; | к) л,и'-дихлордифенилтрихлор-
этан (ДДТ). |

8.4. Напишите структурные формулы радикалов:

- | | |
|---------------|-------------------|
| а) бензил; | г) а-фенилэтил; |
| б) м-толил; | д) трифенилметил; |
| в) л-фенилен; | е) бензилиден. |

8.5. Какие углеводороды могут образоваться при дегидрировании (ароматизации) следующих соединений:

- | | |
|----------------------------------|---|
| а) 1,4-диметилциклогексан (a,e); | в) 1-циклогексилциклогексен-1; |
| б) 1,4-диметилциклогексан (e,e); | г) стеран (циклопентанопергидро-
фенантрен)? |

8.6. Какие углеводороды образуются при действии металлического натрия на смесь следующих веществ:

- | |
|--|
| а) йодбензол и бромистый изоамил, |
| б) хлористый бензил и йодистый пропил; |
| в) бромбензол и бромистый бензил? |

8.7. Рассмотрите механизм следующих реакций бензола:

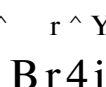
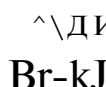
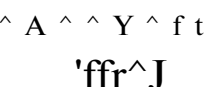
- | | |
|---|-------------------|
| а) бромирование (катализатор, на холоду); | в) алкилирование; |
| б) нитрование; | г) ацилирование. |

Укажите сходные черты и различия в реакциях электрофильного замещения (SE) в ряду аренов и электрофильного присоединения (Aeñ) к алкенам.

8.8. Действием, каких реагентов и в каких условиях можно осуществить следующие превращения: ;/.



а



2

8.9. Напишите уравнение реакции нитрования этилбензола:

- а) концентрированной азотной кислотой на холоду;
 б) разбавленной азотной кислотой при нагревании.

1/8.10. Рассмотрите механизм электрофильного замещения (например, сульфирования) для следующих соединений:

- а) толуол; б) нитробензол; в) бромбензол.

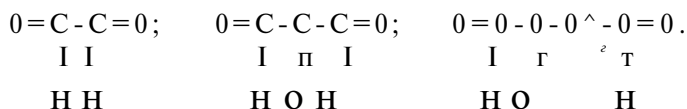
Сравните скорость и направление реакции (статический и динамический факторы).

8.11. Какие моонитропроизводные образуются при нитровании (в ядро) следующих соединений:

- а) этилбензол; г) мголуолсульфо кислота;
 б) бензойная кислота; д) о-бромтолуол;
 в) фенол; е) 3,5-диэтиланилин?

Расположите исходные соединения в ряд по легкости нитрования, включив в него бензол.

8.12. Из каменноугольной смолы выделен углеводород состава C_6H_6 , который 1) взаимодействует с водным раствором брома с образованием дибромидом *СДНяВь*, 2) вступает в реакцию с озоном в мольном соотношении 1:4, образуя тетраозонид, при восстановительном гидролизе последнего получены следующие вещества:



^Какое строение имеет соединение C_6H_6 ?

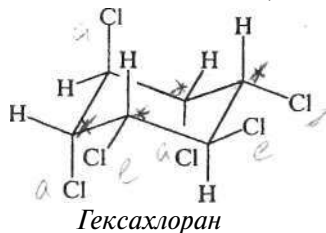
9. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

.94^Цапишите формулы всех изомерных соединений состава C_4H_7Br и назовите их. Укажите вицинальные и геминальные замещенные. Ютметьте соединения с асимметрическим атомом углерода и постройте для них проекции Фишера.

9.2. Назовите по заместительной и радикально-функциональной номенклатуре ИЮПАК следующие соединения:

- а) C_2H_3F ; б) $CH_2=CHCl$; в) $CH_3C(CH_3)Cl$

* 9.3. Назовите по международной номенклатуре "гексахлоран" (очень активный инсектицид, сильный пищевой, контактный и дыхательный яд).



Укажите конформационное положение атомов хлора.

Сколько асимметрических С-атомов в молекуле гексахлорана?

Какие типы реакций характерны для этого соединения?

9.4. Из каких ненасыщенных углеводородов с тем же углеродным скелетом и каким образом можно получить следующие соединения:

- а) втор-бутилбромид; в) 1,2,3,4-тетрабромгексан;
б) /ире/и-бутилхлорид; г) 2,2-дихлорбутан.

f> 9.5. Исходя из ацетилен, получите следующие соединения:

- а) винилхлорид; г) хлористый этилиден;
б) винилиденхлорид; д) пентахлорэтан.
в) трихлорэтилен;

9.6. Используя этиловый спирт, получите:

- а) этилбромид; б) 1,2-дихлорэтан.

9.7. На примере щелочного гидролиза евор-бутилбромида рассмотрите механизм реакций SN1 И SN2. Укажите различия реакций в кинетике, энергетических диаграммах, стереохимии. Какие факторы благоприятствуют протеканию нуклеофильного замещения по мономолекулярному механизму? Укажите условия, способствующие бимолекулярному замещению.

9.8. В каком из следующих соединений - этилхлориде, винилхлориде или аллилхлориде - связь С-Сl в реакции гидролиза более устойчива? Сравните реакционную способность хлорбензола и бензилхлорида в этой реакции. Названные соединения расположите в ряд по увеличению скорости гидролиза.

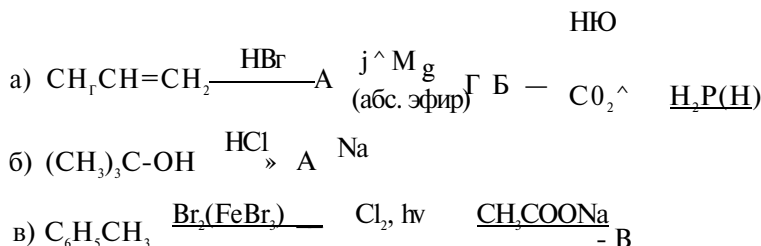
Р 9.9. Назовите по систематической номенклатуре ДДТ (контактный инсектицид, в настоящее время запрещен):

Какие типы реакций характерны для атомов хлора: а) в ССb-группе, б) связанных с циклом? Чем можно объяснить устойчивость ДДТ в природных условиях?

9.10. Напишите структурную формулу 2,4-динитрофторбензола (реактив Сэнгера, применяемый для определения концевых аминокислот в белке). Укажите электронные эффекты в этом соединении и объясните их влияние на характер связи C-F. Рассмотрите механизм реакции 2,4-динитро-фторбензола с амином RNH_2 . Почему не взаимодействует с аминами фторбензол?

9.11. Напишите реакции со спиртовым и водным растворами щелочи для следующих соединений: а) 2-метил-2-хлорбутан; б) 3-метил-1-хлорбутан. Укажите механизм реакций.

9.12. Расшифруйте следующие схемы превращений:



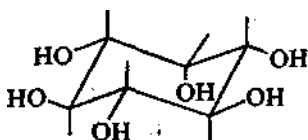
10. СПИРТЫ, ФЕНОЛЫ, ТИОЛЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

10.1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- | | |
|------------------------------|----------------------|
| а) изопропанол; | з) 3,4-эпоксигексан; |
| б) аллиловый спирт; | и) диметилсульфат; |
| в) 2,2-диметилгептен-4-ол-3; | к) бутилнитрат; |
| г) пропантриол-1,2,3; | л) о-крезол; |
| д) винилбутиловый эфир; | м) Р-нафтол; |
| е) 1-этоксипентан; | н) 2-метилбутантиол; |
| ж) пропиленоксид; | о) дифенилдисульфид. |

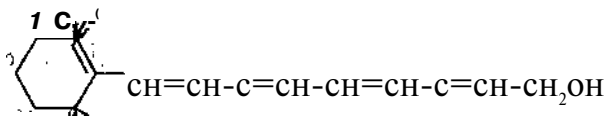
10.2. Назовите по международной номенклатуре бомбикол (аттрактант самки тутового шелкопряда): $CH_3CH_2CH=CH-CH=CH-(CH_2)_x-CH_2OH$. Сколько стереоизомеров соответствует данной структурной формуле? Укажите типы реакций, характерные для бомбикола.

10.3. Каково конформационное положение ОН-групп в молекуле миоинозита (входит в состав растительных и животных фосфатидов, относится к витаминам группы В, необходим для жизнедеятельности микроорганизмов)? Может ли миоинозит реагировать с $Si(OH)_4$ подобно глицерину?



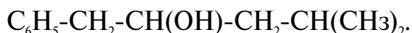
Миоинозит (мезо-инозит)

10.4. Назовите по международной номенклатуре ретинол (витамин А):



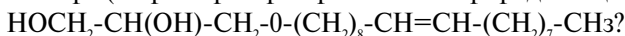
Сколько стереоизомеров отвечает приведенной структурной формуле? Укажите положения гидроксигрупп в продукте полной гидратации ретинола. Какие реакционные центры ретинола взаимодействуют со следующими реагентами: а) HCl; б) озон; в) хлористый тионил?

10.5. Одним из компонентов, создающих запах какао, является соединение:



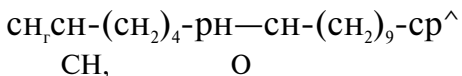
Назовите его и укажите, возможна ли для него пространственная изомерия. С какими из перечисленных реагентов: а) HCl, б) NaOH, в) Na, д) CH₃COOH - данное соединение реагирует с разрывом связи 1)O-H; 2)C-O?

& 10.6. К каким классам органических соединений можно отнести селахиловый спирт (широко распространенное в природе вещество):



Назовите его по систематической международной номенклатуре. Действием каких реагентов селахиловый спирт может расщепляться с образованием глицерина?

10.7. Диспарлур - половой аттрактант непарного шелкопряда:



Назовите это соединение по международной номенклатуре. Возможна ли для него стереоизомерия? Напишите реакцию диспарлурра с водой в присутствии кислоты.

10.8. Получите бутанол-2:

- | | |
|--|-----------------------|
| а) из галогеналкана; | в) из алкена; |
| б) восстановлением карбонильного соединения; | г) реакцией Гриньяра. |

10.9. Напишите схемы получения: а) этиленгликоля из этилена; б) глицерина из пропилена; в) аллилового спирта из пропилена; г) фенола из кумола (мзо-пропилбензола); д) метилэтилсульфида из этантиола.

10.10. Объясните, почему галогеналканы легко вступают в реакции нуклеофильного замещения, а спирты - только в присутствии катализаторов (сильных кислот)?

10.11. Рассмотрите механизм образования диэтилового эфира из этанола и серной кислоты. Укажите возможные побочные продукты (не менее трех) и пути их образования. Как влияют условия реакции на ее направление?

10.12. Напишите реакции образования: а) этилата натрия; б) фенолята натрия. Охарактеризуйте основные и нуклеофильные свойства спирта и этилат-аниона, фенола и фенолят-аниона.

10.13. Расположите в ряд по увеличению кислотности: а) этанол; б) этантиол; в) фенол; г) тиофенол. Какие реакции подтверждают Ваш ответ?

10.14. Предложите рациональный способ получения: а) урвм-трет-бутилового эфира; б) винилфенилового эфира.

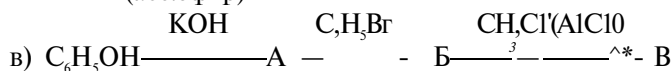
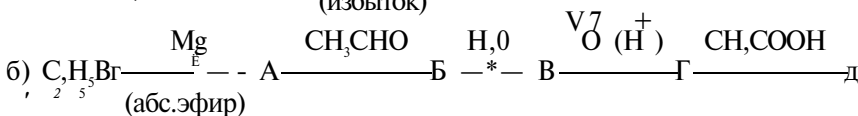
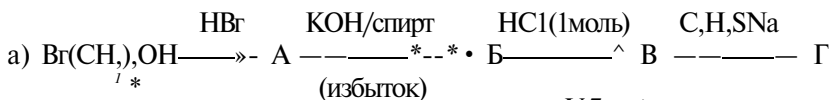
10.15. Какова конфигурация 1-метокси-2-метилбутана, полученного по реакции Вильямсона из (11)-2-метилбутанола-1 и йодметана?

10.16. Наиболее распространенным представителем тиолов в организме является кофермент А (кофермент ацилирования). Наличие тиольной функции отражается в его сокращенном обозначении - КоASH. Кофермент А способен активировать карбоновые кислоты, превращая их в реакционноспособные сложные эфиры тиолов. Напишите реакцию КоASH с уксусной кислотой (образование ацетилкофермента А).

10.17. Какие вещества получаются при действии дихромата калия в присутствии серной кислоты на следующие спирты:

- а) изобутиловый спирт; в) изопропиловый спирт;
 б) етяор-бутиловый спирт; г) н-пропиловый спирт?

> **10.18.** Расшифруйте следующие схемы превращений:



10.19. Установите строение дв(о)с изомерных веществ состава $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, если известно, что первое - реагирует с металлическим натрием, вращает плоскость поляризации света, довольно легко окисляется, а при жестком окислении дает смесь кислот: муравьиной HCOOH , уксусной CH_3COOH , пропионовой $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ и масляной $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$; второе - не реагирует с металлическим натрием при комнатной температуре, при действии йодоводородной кислоты на холоду образует йодистый алкил и спирт, превращающийся при окислении в ацетон.

11. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

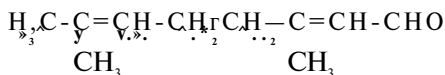
11.1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- | | |
|----------------------------|--------------------------|
| а) изомасляный альдегид; | ж) метилвинилкетон; i |
| б) триметилацетальдегид; s | з) гептен-2-он-4; |
| в) 3-метилпентаналь; | и) пентандион-2,4; |
| г) акролеин; | к) 3-метоксибутанон; |
| д) глицериновый альдегиде | л) 3,4-эпоксипентанон-2; |
| е) кротоновый альдегид; | м) 2-этилциклогексанон. |

11.2. Назовите следующие соединения и отметьте те из них, для которых возможна пространственная изомерия.

- | | |
|--|--|
| а) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{NOH}$; | г) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{N}-\text{NHC}_6\text{H}_5$; |
| б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{dH}(\text{OH})\text{CN}$; | д) $\text{M}3\text{S}^{\wedge}\text{H}_7\text{CHCQH}(\text{O})\text{CH}_3$; |
| в) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$; - | е) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$. |

/11.3. В эфирных маслах цитрусовых содержится душистое вещество цитраль:

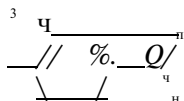


Назовите его по международной номенклатуре и укажите число возможных стереоизомеров. $\wedge \wedge _ \delta$

11.4. В листьях фиалок и в огурцах обнаружен альдегид нонадиен-2,6-аль. Напишите его структурную формулу. Какие вещества образуются при его озонлизе?

11.5. Получите пропионовый альдегид и диэтилкетон всеми известными Вам способами.

к 11.6. Назовите по систематической номенклатуре ванилин (вкусовое вещество ванильных стручков). К каким классам органических соединений относится ванилин?

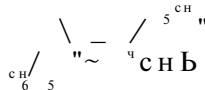


Укажите электронные эффекты заместителей в бензольном кольце.

Напишите реакции ванилина со следующими реагентами: а) NaOH ; б) HCN ; в) $\text{Br}_2 (\text{AlBr}_3)$; г) H_2 .

11.7. Как отличить амилкоричный альдегид (жасминное масло) от его изомера $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_9$? Назовите оба соединения по систематической номенклатуре.

Укажите конфигурацию амилкоричного альдегида. Способен ли этот альдегид к самоконденсации альдольно-кроптонового типа? Напишите для него реакцию с хлористым водородом.



милкоричный

11.8. Напишите реакции масляного альдегида со следующими веществами:

- | | |
|-------------------------|--------------------|
| а) гидросульфит натрия; | г) этанол; |
| б) синильная кислота; | д) бром; |
| в) метилмагнийиодид; | е) гидроксилламин. |

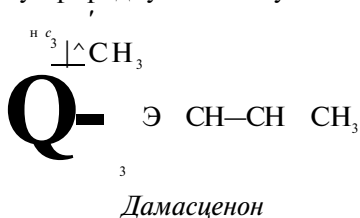
Рассмотрите механизм реакций б), г), е).

11.9. Напишите схему альдольной конденсации (если она возможна) для следующих соединений:

- | | |
|---|----------------------|
| а) пропионовый альдегид; | в) диизопропилкетон; |
| щ [^] триметилкусусный альдегид; | г) циклогексанон. |

Какие вещества образуются из этих соединений в результате кротоновой конденсации (если она возможна)?

11.10. Дамасценон - составная часть розового масла (0,05%), придающая ему природную полноту запаха. Возможна ли пространственная изомерия для этого соединения? Рассмотрите электронные эффекты в молекуле дамасценона. Какие СН-связи проявляют "кислотные" свойства при альдольной конденсации? Напишите формулу строения продукта гидратации дамасценона.



электронные эффекты в молекуле дамасценона. Какие СН-связи проявляют "кислотные" свойства при альдольной конденсации? Напишите формулу строения продукта гидратации дамасценона.

11.11. Гликолевый альдегид $\text{HOCH}_2\text{-CHO}$ легко димеризуется в соединение:

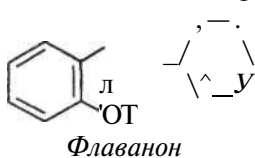
$$\begin{array}{c}
 \text{H}^{\text{н}} \text{---} \text{N}^{\text{он}} \text{---} \text{OH} \\
 | \quad \backslash \\
 \text{HO} \quad \text{O}
 \end{array}$$
 К каким классам органических соединений можно отнести этот димер? Возможна ли для него пространственная изомерия? Укажите тип реакции образования димера из мономера и объясните причину легкости димеризации гликолевого альдегида.

11.12. Напишите реакции метилэтилкетона с гидразином:

- а) при избытке гидразина; б) при избытке кетона.

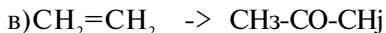
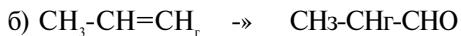
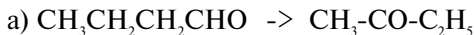
11.13. Полиоксиметилен $(-\text{CH}_2\text{-O-})_n$ - конструкционный термопласт, получаемый при полимеризации формальдегида. К какому классу органических соединений относится полиоксиметилен? Под действием каких реагентов может произойти химическая деструкция этого полимера?

11.14. Флаванон - структурная основа некоторых витаминов группы Р.

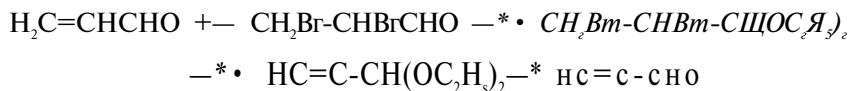


Укажите реакционные центры в молекуле флаванона при реакциях со следующими реагентами: а) HI; б) HNO_3 в присутствии H_2SO_4 ; в) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH-NH}_2$; г) HCN. Возможна ли для флаванона пространственная изомерия?

11.15. Предложите схемы следующих синтезов и укажите условия реакций:



11.16. Укажите реагенты и условия, реакций в следующей схеме превращений.



11.17. Определите строение вещества $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$, если оно образует оксим, не дает реакции серебряного зеркала и присоединяет водород, образуя соединение состава $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$. Последнее соединение при нагревании с серной кислотой образует непредельный углеводород C_7H_{14} , который при окислении превращается в смесь кислот $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{COOH}$ и $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$.

11.18. При окислении этиленового углеводорода C_6H_{10} единственным продуктом оказалось вещество $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ не дающее реакции серебряного зеркала и не восстанавливающее реактив Фелинга. Дальнейшее окисление вещества $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ сопровождается выделением CO_2 и дает смесь кислот $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ и CH_3COOH . Каково строение исходного углеводорода?

12. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

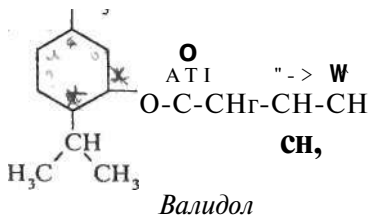
12.1. Напишите структурные формулы следующих кислот:

- | | |
|----------------------|------------------------------|
| а) капроновая; | д) стеариновая; |
| б) изомасляная; | е) 2,2-диметилгептен-4-овая; |
| в) триметилуксусная; | ж) и-нитробензойная; |
| г) изовалериановая; | з) о-толуиловая. |

12.2. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- | | |
|---------------------------|-------------------------|
| а) изобутират кальция; | ж) хлористый бутирил; |
| б) метилпальмитат; | з) ацетамид; |
| в) глицеринтристеарат; | и) 1,1-диметилформамид; |
| г) винилацетат; | к) капронитрил; |
| д) пропионовый ангидрид; | л) изопропилцианид; |
| е) 2-метилбутаноилбромид; | м) этилбутаноат. |

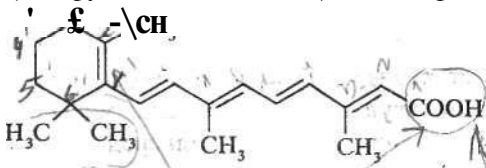
12.3. Назрейте по международной номенклатуре валидол (медицинский префрат, расширяющий коронарные сосуды).



Получите его, используя ~ ментол (2-изопропил-5-метилциклогексанол). Изобразите наиболее устойчивую конформацию валидола. Сколько оптически деятельных изомеров соответствует его формуле? Укажите продукты гидролиза валидола в щелочной среде. В каком из продуктов гидролиза окажется меченый кислород

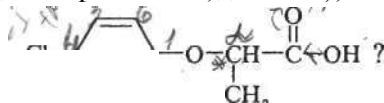
(-изотоп), если первоначально "метка" находилась в воде?

12.4. Витамин А₁ (обнаружен в печени кита) имеет строение:



Назовите это соединение по Международной номенклатуре с указанием геометрической конфигурации. К какому типу терпеновых соединений можно отнести витамин А₁? Рассмотрите электронные эффекты и укажите положения СН-связей в молекуле витамина А₁, проявляющих "кислотные" свойства. Напишите реакции витамина А₁ со следующими веществами: а) $C_6H_5OCH_3$; б) H_2O ; в) водный раствор NaOH/

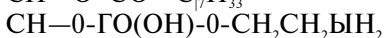
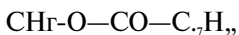
12.5. К каким классам органических соединений относится 2,4-ДП (системный гербицид избирательного действия)?



Назовите его по международной номенклатуре. Возможна ли пространственная изомерия для этого соединения? Рассмотрите электронные эффекты в молекуле 2,4-ДП. Укажите реагенты, взаимодействующие с 2,4-ДП по 1) СН-связям цикла, 2) α-Ш-связи, 3) $COOH$ группе, 4) С-О-С-связи: а) NH_3 ; б) SH_2 ; в) HCl ; г) Br_2 ($FeBr_3$); д) Br_2 ; е) KOH .

12.6. Мочевина (карбамид) $(NH_2)_2C=O$ является конечным продуктом азотистого обмена у наземных позвоночных. К какому классу органических соединений она относится? Укажите электронные эффекты в молекуле мочевины. Напишите реакции ее гидролиза: а) в кислой среде; б) в щелочной среде.

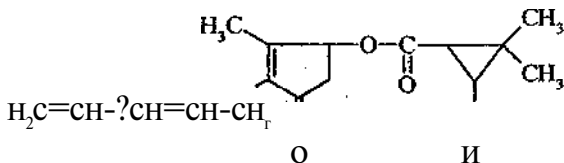
12.7. Кефалин (фосфолипид) - структурный компонент биологических мембран головного и спинного мозга.



Ke&an n

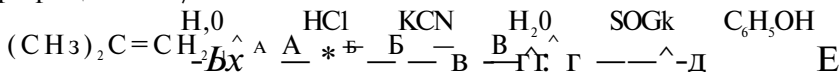
К каким классам органических соединений можно отнести это вещество? Какова его реакция на лакмус? Напишите реакцию омыления кефалина.

12.8. Пиретрин (сильный природный инсектицид, получаемый из ромашки):



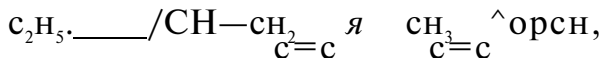
Сколько и каких стереоизомеров соответствует приведенной формуле? Какое количество молекул воды может максимально прореагировать с одной молекулой пиретрина: а) в щелочной среде; б) в кислой среде?

12.9. Напишите структурные формулы соединений в следующей цепи превращений: «5/



12.10. Рассмотрите механизм реакции этерификации под действием кислот и оснований. Расположите в ряд по увеличению скорости этерификации уксусной кислоты следующие спирты: /н/7е/и-бутиловый, изобутиловый, н-пропиловый, метиловый. Расположите в ряд по увеличению скорости образования сложного эфира с этиловым спиртом следующие кислоты: изомаляная, масляная, триметилуксусная (пивалиновая), муравьиная (ответ аргументируйте). Назовите эфиры.

12.11. ЮГ - хемотростерилизатор, ювенильный гормон насекомых:



Укажите геометрическую конфигурацию данного соединения. Шзможна ли для него оптическая изомерия? Какие СН-связи в молекуле ЮГ проявляют "кислотные" свойства в сложноэфирной конденсации?

12.12. Расшифруйте схему превращений:



12.13. Напишите реакцию конденсации натриймалонового эфира с этиловым эфиром бромуксусной кислоты. Полученное соединение подвергните гидролизу с последующим нагреванием.

12.14. Из малонового эфира получите кротоновую кислоту и напишите для нее реакции со следующими веществами:

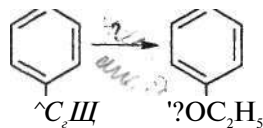
- а) раствор NaOH при комнатной температуре; г) хлор;
 б) перманганат калия (разбавленный раствор); д) аммиак;
 в) хлористый водород; е) хлористый тионил.

12.15. Синтез фенацетина (жаропонижающее медицинское средство) осуществляется по схеме:

<W

^ И , с ,

ос₂ш



фенацетин

3

Расшифруйте эту схему и укажите тип реакции для каждой стадии синтеза фенацетина.

12.16. Напишите схему получения полиметилметакрилата (органическое стекло), включающую все элементарные стадии процесса радикальной полимеризации (инициирование, рост и обрыв цепи). Объясните, почему для акрилатов и метакрилатов не характерна катионная полимеризация.

13. ГИДРОКСИ- и ОКСОКИСЛОТЫ

13.1. Назовите следующие соединения:

- а) $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ г) $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$ е) COOH
 б) $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{COOH}$ д) $\text{HX}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}^{\wedge}\text{O}$ $\begin{matrix} \text{HO}- & \text{H} \\ \text{H}- & \text{OH} \end{matrix}$
 в) $\text{онс}-\text{со}-\text{соон}$ COOH

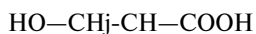
13.2. Цереброновая кислота (входит в состав гликолипидов мозга):

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ Назовите это соединение по систематической номенклатуре. К каким типам гидроксикислот и спиртов относится цереброновая кислота? Возможна ли для нее стереоизомерия? Напишите для этой кислоты реакции со следующими реагентами:

- а) HCl; б) NaOH; в) SOCl₂; г) Na металлический; д) C₂H₅OH (H⁺).

Укажите тип соединения, образующегося при нагревании цереброновой кислоты (приведите уравнение реакции).

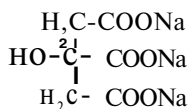
13.3. Троповая кислота (в виде сложного эфира встречается в алкалоиде атропине).



Троповая кислота

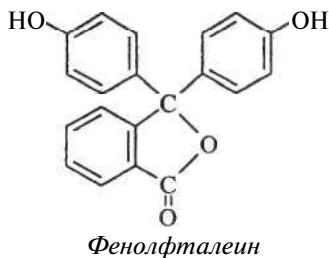
Дайте характеристику этому соединению (класс, тип, изомерия, систематическое название). Напишите реакцию, протекающую при нагревании троповой кислоты, и назовите продукт реакции.

13.4. Цитрат натрия (медицинский препарат, применяемый для консервации крови):



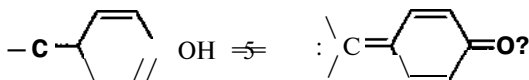
К какому классу органических соединений относится это вещество? Напишите реакцию получения цитрата натрия из соответствующей кислоты. Назовите эту кислоту. В чем заключается ее биологическая функция? Какие типы органических соединений образуются при нагревании кислоты? Напишите реакцию цитрата натрия с избытком этилбромида.

13.5. Фенолфталеин (индикатор, в медицине применяется как слабительное средство "пурген").



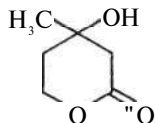
К каким классам органических веществ можно отнести это соединение?

В какой среде фенолфталеин более интенсивно окрашен за счет образования фрагментов хиноидного строения:



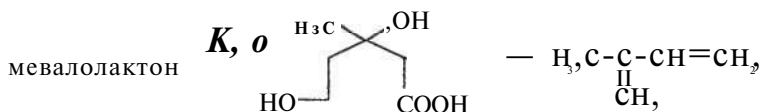
Напишите реакцию фенолфталеина с водным раствором NaOH.

13.6. Назовите по международной номенклатуре мевалолактон (промежуточное звено при биосинтезе природных веществ изопреноидного строения). Возможна ли для него стереоизомерия?



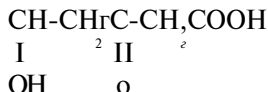
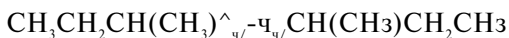
Мевалолактон

Укажите, какие процессы необходимы для превращения мевалолактона в изопрен:



13.7. Назовите по международной номенклатуре яблочную кислоту $\text{HOOC-CH(OH)-CH}_2\text{-COOH}$ (содержится в яблоках, крыжовнике, барбарисе). Какой продукт образуется при ее нагревании? Укажите механизм превращения S-яблочной кислоты в R-хлорантарную под действием РСЬ.

13.8. Ауксин "б" - стимулятор роста растений:



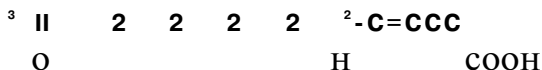
Сколько оптически деятельных изомеров возможно для этого соединения? Какая реакция происходит при слабом нагревании (ниже 100 °С) ауксина "б", если при этом выделяется газ. Изобразите для ауксина "б" схему таутомерных превращений.

13.9. Рассмотрите на примере этилацетата механизм сложноэфирной конденсации по Кляйзену. Напишите схему конденсации для следующих эфиров: а) пропилбутират; б) диэтиловый эфир янтарной кислоты.

13.10. 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.

13.11. Какие вещества образуются при взаимодействии натрийацетоуксусного эфира со следующими реагентами: а) ацетилхлорид; б) хлорацетон; в) этиловый эфир хлоруксусной кислоты? Полученные вещества подвергните кислотному и кетонному расщеплению и назовите образующиеся при этом соединения.

V/13.12. Телергон - половой аттрактант пчелиной матки:



Назовите это соединение по международной номенклатуре (с указанием конфигурации). Напишите реакции телергона со следующими реагентами: а) $\text{H}_2\text{O}(\text{H}^+)$; б) $\text{HCN}(\text{OH})$; в) NaHSO_3 ; г) CH_3COCl . Укажите положения СН-связей в молекуле телергона, проявляющих "кислотные" свойства. Какие типы конденсации возможны для продукта реакции телергона с CH_3OH ?

14. УГЛЕВОДЫ

14.1. Напишите схемы таутомерных превращений для следующих моносахаридов:

а) D-глюкоза; б) D-фруктоза; в) D-рибоза; г) 2-дезоксид-β-рибоза.

14.2. При осторожном окислении L-глюкозы (бромной водой или разбавленной азотной кислотой) образуется кислота. Напишите структурную формулу этой кислоты, а также формулы ее γ- и δ-лактонов.

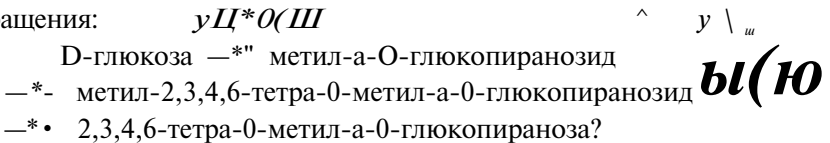
14.3. При восстановлении двух энантиомерных альдотетроз образуется оптически недеятельный тетраол. Каковы проекционные формулы этих тетроз?

14.4. Изобразите формулы Хеуорса для следующих соединений:

- а) метил-ос-О-глюкопиранозид;
 б) этил-Р-О-фруктофуранозид;
 в) метил-2,3,4,6-тетра-0-метил-Р-0-глюкопиранозид;
 г) тетраацетил-ос-О-глюкопиранозид;
 д) метил-Р-В-рибофуранозид;
 е) этил-а-0-2-дезоксидрибофуранозид-3,5-дифосфат;
 ж) α-β-глюкопиранозидо-Р-0-фруктофуранозид.

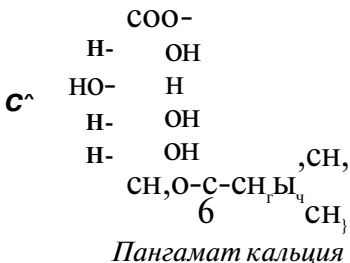
Отметьте соединения, для которых возможна мутаротация.

14.5. Под действием каких реагентов осуществляются следующие превращения:



14.6. Изобразите наиболее устойчивую конформацию: а) α-D-глюкопиранозид; б) β-D-глюкопиранозид. Укажите конформационное положение гидроксильных групп в пиранозном цикле для обоих аномеров. Какая из устойчивых конформаций молекул "а" или "б" будет обладать меньшей энергией?

14.7. Пангамат кальция - витамин В₁₅ (средство комплексной терапии при атеросклерозе, циррозе печени, гепатите).



К какому стереохимическому ряду относится пангамат кальция? Укажите продукты гидролиза этого соединения в кислой среде. Как будут действовать на пангамат кальция следующие реагенты: а) СН₃СООН; б) СН₃СОСl; в) ОВД? Каким образом из витамина В₁₅ можно получить глюкозу?

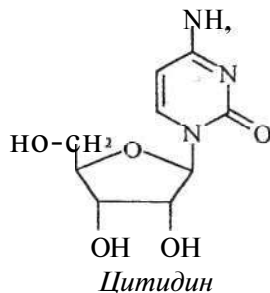
14.8. Цитидин - структурный фрагмент нуклеиновых кислот.

Каким путем можно разделить цитидин на углеводную и неуглеводную составляющие?

Дайте полное название углеводной составляющей, указав ее стереохимические параметры.

Какие из перечисленных реагентов могут взаимодействовать с углеводным фрагментом цитидина:

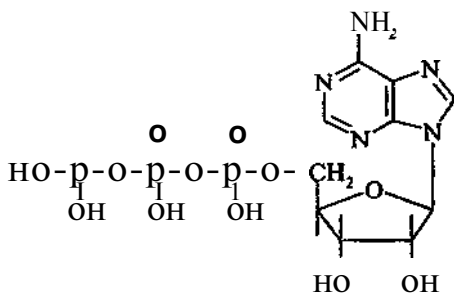
- а) CH_3OH (HCl); б) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$; в) CH_3I ;
г) CH_3COCl ; д) $\text{Si}(\text{OH})_2$?



14.9. Изобразите конформации 2-эндо-3-экзо- и 2-экзо-3-эндо-2-дезоксип-D-рибофуранозы. Как влияют эти конформации на шаг спирали ДНК?

14.10. Напишите схемы таутомерных превращений D-рибозы и 2-дезоксидЭ-рибозы. Какой качественной реакцией можно различить P-D-рибофуранозу и 2-дезоксип-D-рибофуранозу? Чем объяснить повышенную реакционную способность полуацетального гидроксила в реакциях Stf-типа? Напишите для обоих Сахаров реакцию с NHR_2 , а из продуктов этой реакции получите 3,5-дифосфаты Сахаров.

14.11. Аденозинтрифосфат (АТФ) - важнейший промежуточный продукт обмена веществ (богатое энергией соединение):



Чем можно объяснить устойчивость водных растворов АТФ в условиях щелочного гидролиза?

Напишите формулы: а) аденозин-5-фосфата, б) аденозин-3,5-дифосфата.

14.12. Напишите уравнение реакции . серебряного зеркала для альдогексозы. Почему пищевой сахар не дает этой реакции, а инвертированный - дает?

14.13. Чем можно объяснить, что из всего многообразия моносахаридов в природных полисахаридах в качестве мономерных звеньев содержится почти исключительно D-глюкоза?

14.14. Какие эфиры клетчатки находят техническое применение? Назовите их и напишите формулы.

14.15. Объясните различия в строении целлюлозы, крахмала и гликогена/ Почему целлюлоза, в отличие от крахмала, не может служить питательным веществом для человека?

15. АМИНЫ

15.1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- | | |
|------------------------------------|---|
| а) диизопропиламин; | д) 3-аминогексанол-2; |
| б) 2-аминобутан; | е) N-бензил-N-этиланилин; |
| в) пентаметилендиамин (кадаверин); | ж) хлористый о-нитрофенил-
дiazоний. |
| г) солянокислый диэтиламмоний; | |

15.2. Напишите структурные формулы всех возможных аминов с общей формулой $C_nH_{2n+3}N$. Назовите их и укажите, какие из них являются первичными, вторичными и третичными по положению аминогруппы у соответствующего атома углерода. Какие из этих соединений являются моно-, ди- и триалкиламинами, то есть первичными, вторичными или третичными по замещению у атома азота? Отметьте соединения, способные к проявлению стереоизомерии.

15.3. Нейрин "(содержится в нервных клетках) имеет строение: ^



Дайте систематическое название нейрина. Напишите реакцию гидратации этого соединения в кислой среде.

15.4. Назовите амины, получаемые при восстановлении следующих соединений: а) N-метилбутирамид; б) динитрил янтарной кислоты; в) и-нитротолуол; г) метилэтилкетоксим; д) бензонитрил.

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

15.6. Прямой аммонолиз галогеналканов дает смесь веществ. Поэтому для синтеза первичных аминов вначале алкилируют амид, а затем гидролизуют полученное вещество. В качестве амидной компоненты обычно используют фталимид в виде калиевой соли. Напишите реакции алкилирования фталимида калия с последующим гидролизом. Почему применяют не сам фталимид, а его калиевое производное? Получите этим способом *в/иор-бутиламин*.

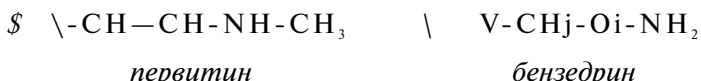
15.7. Расположите в порядке возрастания основности следующие соединения:

- | | |
|---------------------------------|----------------|
| а) метиламин; | д) сукцинимид; |
| б) диметиламин; | е) ацетамид; |
| в) гидроксид тетраметиламмония; | ж) анилин. |
| г) мочевины; | |

15.8. Как будут реагировать с азотистой кислотой следующие вещества:

- | | |
|---|---|
| а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$; | f) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$; |
| б) $\text{C}_3\text{H}_7\text{NHCH}_3$; | г) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_5$; |
| в) $\text{w-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$; | е) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_5$? |

15.9. Первитин и бензедрин принадлежат к числу аминов, получивших название "пробуждающих" (сильно возбуждают центральную нервную систему, снимают усталость и повышают работоспособность):

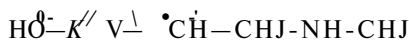


Напишите для этих аминов реакции со следующими веществами:

- | | |
|------------------------------|---|
| а) CH_3CHO ; | в) CH_3COCl (без катализатора);; |
| б) HNO_2 ; | г) CH_3COCl (в присутствии AlCl_3). |

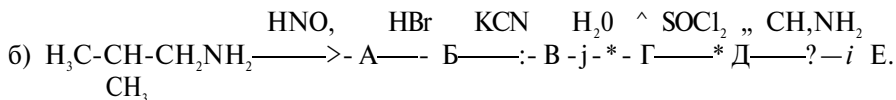
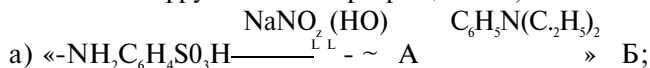
15.10. Адреналин - гормон мозгового слоя надпочечников:

•φ

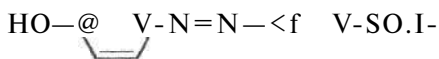


Систематическое название этого соединения: 1-(3,4-дигидроксифенил)-2-метиламиноэтанол. Напишите формулу норадреналина - 2-амино-1-(3,4-дигидроксифенил)этанола. Каким образом можно преобразовать норадреналин в адреналин? Укажите реакционные центры в молекуле адреналина при взаимодействии с а) NaOH , б) HCl .

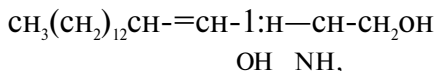
15.11. Расшифруйте схемы превращения:



С5.12Л<сходя из бензола, синтезируйте азокраситель следующего строения:

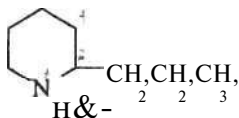


15.13. Сфингозин (структурный фрагмент фосфолипидов) содержащийся в нервных тканях, сердце и печени):



Назовите это соединение по международной номенклатуре. Возможна ли для него пространственная изомерия? Если да, укажите количество и тип стереоизомеров). Напишите реакции сфингозина со следующими реагентами: а) $\text{H}_2\text{O}(\text{H}^+)$; б) HCl ; в) HN_2

15.14. Кониин - сильный яд (в древних Афинах средство исполнения смертного приговора):



Возможна ли для кониина стереоизомерия? Укажите реагенты, при взаимодействии с которыми кониин проявляет нуклеофильные свойства: а) HCl ; б) CH_3COCl ; в) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$. Какой продукт образуется при действии на кониин азотистой кислоты?

15.15. Три изомерных амина (А, Б и В) имеют брутто-формулу QH_9N . Амины А и Б с азотистой кислотой образуют изомерные соединения Г и Д состава QH_9O , дающие при окислении: Г - масляную кислоту, Д - смесь уксусной и пропионовой кислот. Амин В с азотистой кислотой не реагирует (кроме солеобразования). Напишите структурные формулы всех трех аминов и уравнения названных реакций, подтверждающих их строение.

16. АМИНОКИСЛОТЫ. ПЕПТИДЫ

16.1. Напишите структурные формулы следующих соединений (отметьте асимметрические углеродные атомы, укажите число оптически деятельных и рацемических форм):

- аминоуксусная кислота (*глицин, гликокол*);
- α-аминоизовалериановая кислота (*валин*);
- Р-метил-α-аминовалериановая кислота (*изолейцин*);
- Р-гидрокси-α-аминопропионовая кислота (*серин*);
- аминоянтарная кислота (*аспарагиновая кислота*);
- α-аминоглутаровая кислота (*глутаминовая кислота*);
- ε-аминокапроновая кислота;
- ε-капролактam;
- аланил-валил-глицин (*H-ala-val-gly-OH*);
- валил-серил-глицил-аланил-изолейцин (*H-val-ser-gly-ala-ile-OH*).

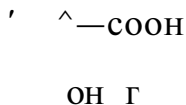
16.2. Аминалон (медицинский препарат, применяется при нарушении мозгового кровообращения): $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$. К какому типу органических соединений относится это вещество? Назовите его по международной номенклатуре. Какой продукт образуется при нагревании аминалона? Напишите реакции аминалона со следующими реагентами: а) SOCl_2 б) NaOH ; в) HCl .

16.3. Глутаминовая кислота (оc-аминоглутаровая) - применяется для лечения шизофрении, эпилепсии и других нервных заболеваний. Напишите формулы глутаминовой кислоты и соединений, образующихся из нее: а) при нагревании; б) в реакции с азотистой кислотой.

16.4. Пантотеновая кислота - витамин В3 (применяется при нарушении обменных процессов, входит в состав кофермента А):

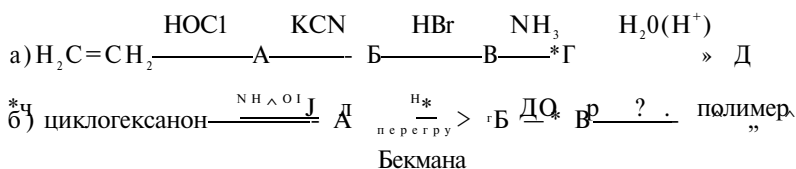
$\text{HO}-\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_{\text{H}_1})-\text{отус}^4-\text{CH}^{\wedge}\text{H}^{\wedge}\text{OON}$ к каким классам органических соединений относится это вещество? Возможна ли для пантотеновой кислоты пространственная изомерия? Напишите реакции гидролиза этого; соединения: а) в щелочной среде, б) в кислой среде.

16.5. ПАСК (и-аминосалициловая кислота) - антитуберкулезный препарат:



Укажите реакционные центры в молекуле ПАСКчари ее взаимодействии со следующими реагентами: а) HCl ; б) NaHCO_3 ; в) FeCl_3 ; г) HNNO_2 . Рассмотрите электронные эффекты заместителей в бензольном кольце. Каково суммарное влияние всех заместителей на направление реакции электрофильного замещения (SE)?

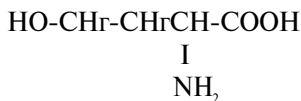
16.6. Напишите формулы веществ в следующих схемах:



16.7. Напишите уравнения реакций аланина со следующими веществами:

- | | |
|----------------------------------|--|
| а) водный раствор KOH ; | г) уксусный ангидрид; |
| б) соляная кислота; | д) этанол (в присутствии HCl); |
| в) йодистый метил; | е) азотистая кислота. |

16.8. Гомосерин - важный промежуточный продукт обмена веществ (содержится в растительных и животных тканях):



Изобразите стереохимические формулы энантимеров гомосерина, установите их абсолютные конфигурации, постройте проекции Фишера и определите относительные конфигурации. Какие продукты образуются при нагревании гомосерина?

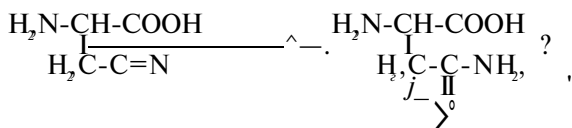
16.9. Аспарагин"- природная аминокислота:

$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})-\text{CH}(\text{H})-\text{COOH}$ Напишите для нее реакции со следующими веществами (

а) H_2O (If); б) H_2O (OH"); в) HNO_2 .

'>. •, " • - и ^ z. - /Ut_ - KsJD

Укажите, какие реакции происходят при биосинтезе аспарагина в растениях:



16.10. 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 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$.

16.11. Напишите формулы дипептидов, образующихся из глицина и аланина. Назовите их. Какие приемы используются для направленного пептидного синтеза?

17. ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

17.1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- | | | |
|---------------------|----------------------------|--------------|
| а) 2-метилфуран; | е) тиофен-2-сульфоукислота | л) тимин; |
| б) фурфурол; | ж) 3-метилпиррол; | м) аденин; |
| в) сукцинимид; | з) триптофан; | н) гуанин; |
| г) тетрагидрофуран; | /и) цитозин; | о) имидазол; |
| д) 2-метилпиридин; | к) урацил; | п) гистидин. |

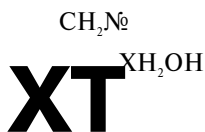
17.2. Какие из перечисленных ниже соединений обладают ароматическими свойствами:

- ^ а) 2-фуральдегид; ^^ д) 3-пиридинкарбоновая (никотиновая) кислота;
^ б) изохиолин; • Ie) бензофуран;
-в) пиперидин; V ж) пиримидин;
-г) тетрагидротиофен; фз) пиррол ?

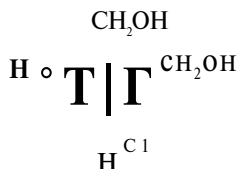
17.3. В группу витаминов B₆ (применяются при гепатитах кожных заболеваниях, токсикозах) входят следующие соединения:



пиридоксаф



пиридоксамин

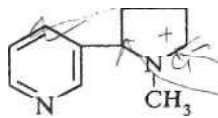


пиридоксин

К каким классам/ органических соединений относятся эти вещества? Укажите реакционные центры, взаимодействующие с реагентами: а) CH₃COCl, б) HCl, в) Br₂ в присутствии катализатора (кислоты Льюиса).

17.4. Сравните реакционную способность пиррола, тиофена, бензола и пиридина в Бн-реакциях (на примере галогенирования).

17.5. Никотин - алкалоид (сильно ядовитое вещество, широко используемое для борьбы с вредными насекомыми).

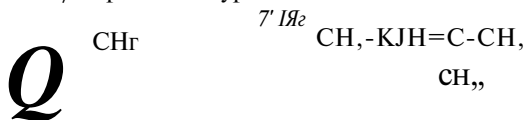


Никотин

Укажите типы гетероциклов в этом соединении. Рассмотрите электронные эффекты обоих атомов азота, сравните их основность. Напишите реакции никотина со следующими реагентами:

а) HCl; ^) CT₂ при УФ-облучении; в) Cl₂ (FeCl₃).

17.6. Дендролизин - аттрактант муравьев: ^

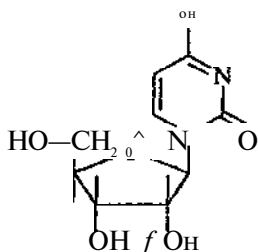


Назовите это соединение по международной номенклатуре и укажите количество возможных стереоизомеров. В каких реакциях дендролизина со следующими веществами: а) Br₂; б) H₂O (условия?). Укажите тип этих реакций и возможности стереоизмерии для продуктов.

17.7. Предложите путь получения 3-метилпиррола из метилантарной кислоты.

17.8. Напишите структурные формулы пиримидина, пиррола, имидазола и пурина. Рассмотрите электронные эффекты в этих молекулах. Дайте характеристику их нуклеофильных и основных свойств.

17.9. В состав каких биологически важных веществ входит в качестве структурного фрагмента следующее соединение:



Назовите углеводную часть этого соединения, указав ее стереохимические параметры. Что собой представляет неуглеводная часть? Дайте полное название соединения.

Укажите, каким путем можно разделить данное соединение на углеводную и неуглеводную составляющие? Для обеих составляющих напишите схемы таутомерных превращений.

17.10. Напишите схему лактим-лактаминной таутомерии тимина, урацила, цитозина и гуанина. Какие таутомерные формы преобладают в нуклеозидах (почему)? С помощью какой реакции нуклеозид может быть превращен в нуклеотид и далее - в полинуклеотид?

СОДЕРЖАНИЕ

I. природа химической связи. Электронные эффекты.....	3
^/Изомерия органических соединений.....	6
3. Алканы.....	8
4. Алкены.....	9
буАлкадиены.....	11
6. Алкины.....	12
7уАлициклические углеводороды.....	14
8. Ароматические углеводороды.....	15
9. Галогенопроизводные углеводородов.....	17
10. Спирты, фенолы, тиолы и их производные.....	19
II. Альдегиды и кетоны.....	22
12. Карбоновые кислоты и их производные.....	24
13I Гидрокси- и оксокислоты.....	27
14. Углеводы.....	30
15. Амины.....	32
I ^Аминокислоты. Пептиды.....	34
17./Гетероароматические соединения.....	36