

Оценочные материалы для промежуточной аттестации по дисциплине

Органическая химия, 5, 6 семестр

Код, направление подготовки	04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия
Направленность (профиль)	Аналитическая химия
Форма обучения	Очная
Кафедра-разработчик	Химии
Выпускающая кафедра	Химии

Типовые задания для контрольной работы и зачета (V семестр):

Раздел 1. Типы связей, промежуточные частицы в органических реакциях. Электронные эффекты.

Кислоты и основания

Теоретические задания:

1. Основы номенклатуры органических соединений.
2. Напишите структурные формулы соединений и назовите их по международной номенклатуре: а) диэтилизобутилметан; б) тетраметилметан. в) *трет*-бутилэтилен; г) триметилэтилэтилен д) α -метил-масляная кислота; е) валериановая кислота; ж) α,β -диметил-валериановая кислота; з) капроновая кислота; и) δ -метил- γ -этилкапроновая кислота.
3. Напишите структурные формулы всех изомерных монокарбоновых кислот состава $C_8H_8O_2$ и дикарбоновых кислот состава $C_8H_6O_4$. Назовите их.
4. Приведите структурные формулы углеводородов: а) бифенила; б) *n*-терфенила (1,4-дифенилбензола); в) дифенилметана; г) *симм*-дифенилэтана; д) *симм*-дифенилэтилена (стильбена); е) толана (дифенилацетилена); ж) трифенилметана; з) гексафенилэтана.
5. Приведите структурные формулы углеводородов: а) бифенила; б) *n*-терфенила (1,4-дифенилбензола); в) дифенилметана; г) *симм*-дифенилэтана; д) *симм*-дифенилэтилена (стильбена); е) толана (дифенилацетилена); ж) трифенилметана; з) гексафенилэтана;
6. Электронные эффекты заместителей. Индуктивный и мезомерный эффекты и способы изображения этих эффектов.
7. Резонансные структуры. Примеры групп с +I, -I, +M и -M-эффектами.
8. Расположите следующие радикалы в порядке уменьшения устойчивости: а) 1-этилпропил; б) 1,1-диметилпропил; в) 3-метилбутил; г) 1,1-диметилпропен-2-ил.
9. Расположите следующие радикалы в порядке увеличения устойчивости: а) 1,1-диметилбутен-3-ил; б) 2,3-диметилбутен-3-ил; в) 1-этилбутен-3-ил; г) 1,1,2-триметилпропен-2-ил; д) 4-метилгексен-2-ил; е) 3-метилгексен-4-ил; ж) 1,2-диметилпентен-3-ил; з) 1-метил-1-этилбутен-2-ил.
10. Расположите следующие карбокатионы в порядке увеличения устойчивости: а) 1-метилпентилкатион; б) 1-метил-1-этилпропен-2-илкатион; в) 2-метилпентилкатион; г) 1,1-диметилбутилкатион; д) 2,2-диметилбутилкатион; е) 1,2,2-триметилпропилкатион; ж) 1-метил-1-этилпропилкатион

Практические задания:

1. Приведите структурные формулы следующих соединений:
а) бензальдегида; б) *n*-толуилового альдегида; в) метилфенилкетона (ацетофенона); г) дифенилкетона (бензофенона); д) фенилацетальдегида; е) метилбензилкетона; ж) 2,2,-дифенилпропаналя;

- з) пропилфенилкетона (*n*-бутирофенона); и) терефталевого альдегида (1,4-диформилбензола).
Укажите ароматические, жирноароматические и алифатические альдегиды и кетоны.
2. Напишите и назовите ацетиленовые углеводороды, которые изомерные приведенным ниже диенам и имеют тот же самый углеродный скелет: а) 1,3-бутадиен; б) 2-метил-1,3-бутадиен; в) 3,3-диметил-1,4-пентадиен; г) 2,3-диметил-1,3-пентадиен; д) 2,3-диметил-1,3-бутадиен.

Раздел 2. Основы стереохимии. Оптическая изомерия органических соединений

Теоретические задания:

1. Приведите проекционные формулы соединений: а) *L*-2-бутанола; б) мезо-2,3-бутандиола; в) *транс*-2-бутен-1-ола; г) эритро-1,2,3-бутантриола; д) (*R*)-2-пентанола; е) (*R, S*)-2,3-пентандиола.
2. Напишите структурные формулы всех изомерных окси-, амино- и бромзамещенных пропионовых кислот. Назовите их. Отметьте те, для которых возможно явление оптической изомерии. Приведите проекционные формулы энантиомеров. Отнесите их к *D*- или *L*-ряду.
3. Приведите проекционные формулы: а) *D*-2-бутанамина; б) *L*-2-пентанамина; в) *трео*-2,3-бутандиамина; г) *эритро*-3-амино-2-бутанола.
4. Приведите структурные формулы изомерных тетроз. Назовите их. Сколько пространственных изомеров соответствует каждому структурному изомеру? Укажите, какие из них принадлежат к *D*-ряду;
5. Какие продукты образуются при взаимодействии 2-метилбутена-2 с бромом в а) четыреххлористом углероде; б) метаноле; в) в присутствии хлорида лития?
6. Какие соединения образуются при присоединении: а) хлористого водорода, б) брома в метаноле к следующим соединениям: 1) $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, 2) $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_3$?

Практические задания:

1. Напишите структурные формулы всех изомерных α -, β -, γ -гликолей состава $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$, имеющих нормальное строение. Назовите их по международной номенклатуре. В молекулах каких соединений имеются хиральные центры? Для изомера, содержащего два асимметрических атома углерода, нарисуйте фишеровские формулы стереоизомеров, назовите их по *R, S*- и *D, L*-номенклатурам.
2. Приведите структурные формулы всех изомерных алициклических углеводородов состава C_6H_{12} . Назовите их. Где возможно, приведите формулы геометрических и оптических изомеров. Укажите мезо-соединения и пары энантиомеров.

Раздел 3. Ациклические углеводороды. Алканы, алкены, алкадиены, алкины

Теоретические задания:

1. Какие продукты образуются при взаимодействии 2-метилбутена-2 с бромом в а) четыреххлористом углероде; б) метаноле; в) в присутствии хлорида лития?
2. Какие соединения образуются при присоединении: а) хлористого водорода, б) брома в метаноле к следующим соединениям: 1) $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, 2) $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_3$?

Практические задания:

1. Образование каких продуктов следует ожидать при действии на а) 2,3-диметилбутен-2; б) триметилэтилен озона с последующей обработкой кислотой в присутствии перекиси водорода?
2. Образование каких продуктов следует ожидать при действии на а) изобутилен; б) циклопентен озона с последующей обработкой цинком в кислой среде?
3. Какой продукт образуется при обработке гексена-1; дибораном с последующим действием а) перекиси водорода в щелочной среде; б) уксусной кислоты?

- Какой продукт образуется при обработке 1-метилциклогексена дибораном с последующим действием а) перекиси водорода в щелочной среде; б) уксусной кислоты?
- Какие реагенты следует использовать для превращения бутин-2 в *цис*-бутен-2?
- Какой продукт образуется при действии на пентен-1 бромоводорода в присутствии перекиси водорода?

Раздел 4. Галогенпроизводные углеводов. Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода

Теоретические задания:

- Какие из приведенных ниже реакций относятся к S_N -типу? 1) Действие брома на 2-метилбутан; 2) действие KI на 2-бромбутан; 3) действие Na_2S на 1-бромбутан; 4) действие PBr_3 на бутанол-2.
- Какие из перечисленных реагентов могут реагировать как нуклеофилы: а) бутиллитий, б) диэтил-амид лития, в) хлорид лития, г) литий. д) вода, е) сероводород, ж) аммиак, з) хлор?
- Галогеноалкан C_4H_9Br в реакции со спиртовым едким кали образует смесь трех соединений. Какова, по Вашему мнению, структура исходного галогеноалкана?
- Укажите порядок увеличения нуклеофильной силы следующих реагентов: I: а) $HSCH_2CH_3$; б) $HOCH_2CH_3$; в) $CH_3CH_2S^-Na^+$, II: а) CH_3CH_2OH ; б) CH_3CH_2NHLi ; в) CH_3CH_2Li ; г) $CH_3CH_2NH_2$.
- Расположите изомерные бромиды состава C_4H_9Br в порядке увеличения их реакционной способности в S_N1 - и S_N2 -реакциях.
- Какие из перечисленных ниже спиртов реагируют с концентрированной соляной кислотой по механизму S_N1 : а) FCH_2CH_2OH ; б) $(CH_3)_3COH$; в) CH_3CH_2OH ; г) $C_6H_5CH_2OH$
- Образование каких продуктов следует ожидать при взаимодействии 2,4-дибромбутена-1 с избытком аммиака в спирте?

Практические задания:

- Выберите наилучший метод синтеза 1-йодбутана из бутанола-1: а) дегидратация с последующим присоединением йодоводорода, б) действие йодоводорода, в) действие йода и красного фосфора, г) действие бромоводорода и затем йодида калия?

Раздел 5. Циклоалканы и их производные.

Теоретические задания:

- Сравните стереоизомерию 2-бутена и 1,3-диметилциклобутана. В чем причина появления геометрических изомеров у каждого из этих соединений?
- Напишите структурные формулы соединений: а) 1,1-диметилциклопропана; б) *цис*-1,2-диметилциклопропана; в) *транс*-1,2-диметилциклопропана; г) метилциклобутана. Отметьте структурные и геометрические изомеры. Какое соединение должно обладать оптической активностью? Приведите для него формулы энантиомеров. Укажите мезо-соединение;
- Приведите структурные формулы всех изомерных алициклических углеводов состава C_6H_{12} . Назовите их. Где возможно, приведите формулы геометрических и оптических изомеров. Укажите мезо-соединения и пары энантиомеров.
- Из диэтилового эфира адипиновой кислоты, метанола и других необходимых реагентов получите этиловый эфир 1-метил-2-оксоциклопентанкарбоновой кислоты (**A**) и превратите его в 3-метилциклопентан-1,2-дион (**B**). Используйте конденсацию Дикмана, метилирование α -кетозэфира, получение 1,2-дикетона окислением кетона SeO_2 .
- Из циклогексанона, метилиодида и других необходимых реагентов получите 1,3-диметилциклогексан (**A**) (без учета стереохимии). Для *цис*- и *транс*-1,3-диметилциклогексанов приведите кресловидные конформации и в каждой паре укажите более устойчивую конформацию. Может ли *цис*-1,3-диметилциклогексан существовать в оптически активной форме?

Практические задания:

1. Нарисуйте две возможные кресловидные конформации для *цис*-1-изопропил-2-этилциклогексана и *транс*-1-метил-4-этилциклогексана. Отметьте каждый заместитель как аксиальный (а) или экваториальный (е). Укажите, какой из конформеров в каждой паре более стабилен.
2. При взаимодействии циклогексанона с диазометаном в эфире получена смесь двух изомеров – кетона **A** (выход 60%) и оксирана **B** (выход 20%). Напишите структуры этих соединений **A** и **B** и предложите способ разделения этих соединений. Как получают диазометан?

Раздел 6. Спирты. Простые эфиры. Реакции элиминирования

Теоретические задания:

1. Какими из перечисленных ниже реагентов можно осуществить замену гидроксильной группы в изоамиловом спирте на бром? 1) бром, 2) бромоводород, 3) бромид калия, 4) трибромид фосфора.
2. Какой углеводород образуется преимущественно при пропускании паров 2,5-диметилгександиола-2,5 над нагретой окисью алюминия? а) 2,5-диметилгексадиен-1,5, б) 2,5-диметилгексадиен-1,4, в) 2,5-диметилгексадиен-1,3, г) 2,5-диметилгексадиен-2,4.
3. Какие продукты образуются при взаимодействии окиси пропилена с а) газообразным бромоводородом; б) метиламином?
4. Какие из приведенных ниже спиртов легко образуют хлорид при встряхивании с концентрированной соляной кислотой? 1) бутанол-1, 2) 2-метилбутанол-2, 3) 2,3-диметилбутанол-1, 4) 2,3-диметилбутанол-2.
5. Какие продукты можно обнаружить в реакционной смеси после обработки анизола (метилфениловый эфир) концентрированной бромистоводородной кислотой?
1) бромбензол, 2) метилбромид, 3) фенол, 4) метанол, 5) бензол.

Практические задания:

Напишите уравнения для каждой из следующих реакций замещения:

- а) 1-бромпропан + NaI (ацетон) \rightarrow ;
- б) 2-хлоробутан + NaOC₂H₅ \rightarrow ;
- в) *трет*-бутил бромид + вода \rightarrow ;
- г) *n*-хлоробензил хлорид + NaCN \rightarrow ;
- д) *n*-пропил иодид + ацетиленид натрия \rightarrow ;
- е) 2-хлоропропан + гидросульфид натрия \rightarrow ;
- ж) хлористый аллил + аммиак (2 экв.) \rightarrow ;
- з) 1,4-дибромобутан + NaCN (избыток) \rightarrow ;
- и) 1-метил-1-бромоциклогексан + метанол \rightarrow .

Раздел 7. Металлоорганические соединения.

Теоретические задания:

1. Какие соединения получают при действии на эфирный раствор *n*-бутиллития

- а) формальдегида;
- б) воды;
- в) диоксида углерода;
- г) ацетона?

Назовите продукты реакций гидролиза соединений.

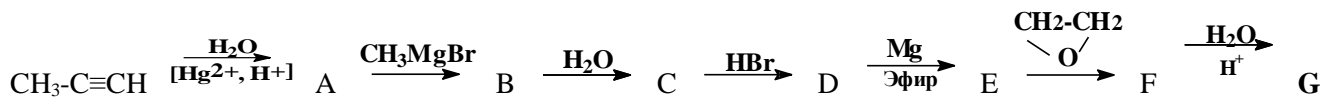
2. Какие из приведенных соединений (назовите их) относятся к классу металлоорганических? Почему?

Ответ поясните.

- а) CH₃CH₂ONa;
- б) CH₃C \equiv CNa;
- в) CH₃COOK;
- г) (CH₃)₃B;

д) C_2H_5ZnCl ;

3. Осуществите превращения, соединения назовите:



Раздел 8. Ароматичность. Ароматические углеводороды

Теоретические задания:

1. Каковы современные представления о строении бензола?
2. На каких физико-химических исследованиях они базируются?
3. Сформулируйте правило Хюккеля.
4. Какими необходимыми свойствами должны обладать ароматические соединения?
5. Объясните, почему ароматические аннулены состава $C_{14}H_{14}$ и $C_{18}H_{18}$ легче вступают в реакции присоединения и окисления, чем бензол?
6. Сформулируйте правила ориентации для дизамещенных бензола, что такое согласованная и несогласованная ориентация заместителей?

Практические задания:

1. Какими способами можно описать делокализацию π -электронов в молекуле бензола. Изобразите образование π -связывающих и π -разрыхляющих MO бензола.
2. Покажите отношение циклогексена и бензола к реагентам:
 - а) $Br_2(H_2O, 20^\circ)$;
 - б) $KMnO_4(H_2O)$;
 - в) H_2SO_4 (конц.);
 - г) $H_2(Pd, 30^\circ)$;
 - д) O_3 , затем H_2O ;
 - е) HBr

Раздел 9. Реакции электрофильного и нуклеофильного замещения в ароматическом ряду

Практические задания:

1. Какой бромлирующий агент следует использовать для получения *n*-броманизола:
 - а) бромная вода;
 - б) бром;
 - в) дибромдиоксан?
2. Какое соединение образуется при нагревании бензолсульфокислоты с водой: а) бензол; б) фенол?
3. Какие из перечисленных ниже соединений способны вступать в реакцию ацилирования по Фриделю-Крафтсу? а) 1,5-Динитронафталин, б) *n*-нитротолуол, в) анизол, г) нафталин.
4. Какие из перечисленных ниже веществ способны вступать в реакцию ацилирования по Фриделю-Крафтсу? а) толуол, б) хлорбензол, в) анизол, г) нитробензол.
5. Какое вещество будет преимущественно получаться при взаимодействии эквимолярной смеси 1 моля бензола и 1 моля анизола с 1 молем CH_3COCl в присутствии хлористого алюминия? а) $C_6H_5COCH_3$, б) *n*- $CH_3OC_6H_4COCH_3$, в) *o*- $CH_3OC_6H_4COCH_3$, г) *m*- $CH_3OC_6H_4COCH_3$?
6. Какими из перечисленных реагентов следует воспользоваться для превращения бензола в бензальдегид? а) $HCN + ZnCl_2 + HCl$; б) $HC(O)N(CH_3)_2 + POCl_3$; в) $CO + HCl + AlCl_3$; г) $HCN + AlCl_3$.

Практические задания:

1. Какие из перечисленных ниже реагентов следует избрать в качестве алкилирующих агентов для получения изопропилбензола из бензола?
 - а) Пропанол-1,
 - б) 2-хлорпропан,
 - в) пропен,

г) пропан.

2. Какими из перечисленных реагентов следует воспользоваться для превращения бензола в *n*-пропилбензол? а) пропен + H^+ , б) 1-бромпропан + $AlCl_3$, в) 2-бромпропан + $AlCl_3$, г) пропионилхлорид + $AlCl_3$, а затем $Zn + HCl$.

Раздел 10. Карбонильные соединения. Альдегиды и кетоны

Теоретические задания:

1. Какие продукты образуются при реакции циклопентанона со следующими соединениями:

- водная серная кислота;
- $NaBH_4$, H_2O ;
- 2,4-динитрофенилгидразин, H_2SO_4 ;
1. *n*- C_4H_9Li , 2. H_2O ;
- анилин, нагревание;
- $NaCN$, водная H_2SO_4 ;
- CH_3MgI , диэтиловый эфир.

Назовите все полученные соединения.

2. Какие продукты образуются при реакции циклогексанона с:

- метанолом в кислой среде;
- метиламином;
- диметиламином;
- фенилгидразином.

3. Напишите структуры всех возможных альделей, образующихся в реакции пропаналь и 2-метилпропаналь (в смеси) с основанием.

Практические задания:

1. Какие продукты образуются в перекрестной альдольно-кетоновой конденсации бензальдегида и ацетофенона (в кислой среде)?

2. Образование какого продукта можно ожидать в реакции формальдегида и бензальдегида в присутствии щелочи?

3. Из фенилуксусного и пропионового альдегидов получите 2-фенилпентен-2-аль. Подействуйте на него: а) $LiAlH_4$; б) $H_2/Pd/BaSO_4$ (хинолин); в) *n*- $BuLi$; г) (*n*- Bu) $_2CuLi$.

4. 3-Метил-2,4-пентандион реагирует с бромом в воде, образуя продукт, содержащий только один атом брома. Напишите уравнение этой реакции. Приведите механизм реакции.

Раздел 11. Карбоновые кислоты и их производные

Теоретические задания:

1. Какая из приведенных ниже замещенных уксусных кислот обладает наибольшей константой диссоциации?

- хлоруксусная кислота,
- гидроксиуксусная кислота,
- фенилуксусная кислота,
- 4-гидроксифенилуксусная кислота.

2. Какое из приведенных ниже соединений обладает наименьшей реакционной способностью по отношению к нуклеофилам:

- ацетилхлорид,
- ацетилодид,
- уксусный ангидрид,
- этилацетат?

3. Расположите приведенные ниже соединения в порядке возрастания их ацилирующей способности:
- пропионилхлорид,
 - кетен,
 - этилацетат,
 - ацетамид.
4. Какое соединение образуется при взаимодействии 1 моля хлористого пропионила с водным раствором 1 моля триметиламина:
- пропионовая кислота,
 - диметиламид пропионовой кислоты,
 - соль пропионовой кислоты?

Практические задания:

1. Среди приведенных ниже реакций отметьте реакции, сопровождающиеся разрывом связи углерод-кислород:
- гидролиз этилацетата в щелочной среде,
 - этерификация бензойной кислоты бутанолом,
 - нейтрализация уксусной кислоты едким натром,
 - нейтрализация бензойной кислоты щелочью,
 - таких реакций среди перечисленных нет.
2. Сложноэфирная конденсация происходит под действием:
- щелочи,
 - кислоты,
 - амида натрия,
 - этилата натрия.
3. С помощью каких из приведенных реакций можно получить указанные продукты:
- $\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{CH}_3\text{MgBr} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3$
 - $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{ONa}} \text{CH}_3\text{COOCH}_3$
 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CuLi}$
 - $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9 + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{ONa}} \text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{COOCH}_3$?

Раздел 12. Нитросоединения. Амины. Диязосоединения

Теоретические задания:

1. Каким из перечисленных ниже реагентов следует воспользоваться для превращения *m*-динитробензола в *m*-нитроанилин?
- Zn + KOH;
 - Sn + HCl;
 - Na₂S;
 - CH₃ONa.
2. Расположите приведенные ниже амины по возрастанию скорости их реакции с уксусным ангидридом:
- анилин;
 - N-метиланилин;
 - диэтиламин;
 - диметилциклогексиламин;
 - ацетамид;
 - метиламин;
 - метиланилин.
3. Какое из приведенных ниже соединений может служить азосоставляющей в реакции азосочетания с хлористым фенилдиазонием:
- нитробензол;
 - 3-метилфенол;
 - анизол;

г) N,N- диэтиланилин?

4. Расположите приведенные ниже амины по возрастанию их основности:

- а) анилин;
- б) N-метил-4-метоксианилин;
- в) м-нитроанилин;
- г) 4-метоксианилин.

Практические задания:

1. Какие соединения ароматического ряда образуются при нагревании хлористого *n*-нитрофенил диазония с метанолом:

- а) *n*-нитроазобензол;
- б) азоксибензол;
- в) нитробензол;
- г) 4,4'-диметоксиазобензол?

2. Какие восстановители используют для синтеза анилина из нитробензола:

- а) $N_2H_4 + Ni$ (скелетн.);
- б) $Fe + HCl$;
- в) $NaBH_4$;
- г) H_2S ?

Раздел 13. Фенолы и хиноны

Теоретические задания:

1. Получить из толуола *n*-крезол, применяя в качестве реагентов едкий кали и серную кислоту.

2. Какими способами можно получить:

- а) резорцин,
- б) гидрохинон,
- в) пирокатехин?

3. Указать способ разделения смеси фенола и гексилового спирта.

4. Написать уравнения реакций окисления пирокатехина и гидрохинона в соответствующие хиноны.

Практические задания:

1. Написать уравнения реакций: а) *n*-крезол + NaOH (водный раствор), б) м-крезол + хлористый ацетил, в) о-крезол + уксусный ангидрид. Назвать образующиеся вещества.

3. Как получить тринитрофенол из фенола?

Раздел 14. Гетероциклические соединения

Теоретические задания:

1. Расположите перечисленные соединения в порядке увеличения реакционной способности в реакциях электрофильного замещения:

- I. а) бензол; б) индол; в) 2-метилпиридин;
- II. а) фуран; б) толуол; в) пиридин.

2. Какой из гетероциклов дает аддукт с малеиновым ангидридом в реакции Дильса-Альдера:

- а) пиррол,
- б) фуран,
- в) тиофен,
- г) пиридин.

3. Какой из гетероциклов сульфировается концентрированной серной кислотой при комнатной температуре:

- а) пиррол,

- б) фуран,
 - в) тиофен,
 - г) пиридин.
4. С какими из перечисленных реагентов пиррол дает продукты замещения водорода в положении 1:
- а) бром,
 - б) метилмагний-иодид,
 - в) серная кислота,
 - д) амид натрия?
5. Расположите перечисленные соединения в порядке увеличения реакционной способности в реакциях электрофильного замещения:
- а) пиррол;
 - б) пиридин;
 - в) бензол?

Практические задания:

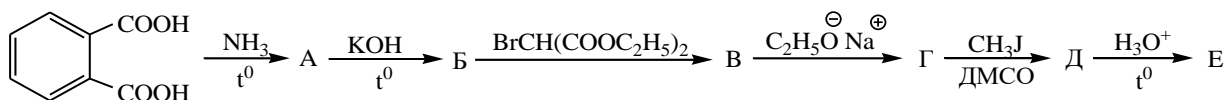
1. Укажите, в каких из реакций продукты написаны верно:
- а) пиридин + фениллитий → 2-фенилпиридин,
 - б) пиридин + фениллитий → 3-фенилпиридин;
 - в) 2-метилпиридин + бензальдегид + OH⁻ → 2-(2-фенилэтенил)пиридин;
 - г) пиридин + олеум → пиридин-4-сульфоокислота.
 - д) N-оксид пиридина + нитрующая смесь → N-оксид-3-нитропиридина,
 - е) пиридин + олеум → пиридин-3-сульфоокислота,
 - ж) пиридин + иодистый метил → N-метилпиридиний-иодид,
 - з) пиридин + амид натрия → 3-амино- пиридин.
2. Какой реагент необходим для превращения α-пиколина (α-метилпиридина) в 2-(пропен-1-ил)пиридин:
- а) CH₃CH₂Cl/AlCl₃,
 - б) CH₂=CH₂/H⁺,
 - в) CH₃CHO/OH⁻,
 - г) CH₃CH₂MgBr?
2. Какой реагент необходим для превращения пиридина в 2-бутилпиридин:
- а) BuCl/AlCl₃,
 - б) BuLi,
 - в) бутен-1 + H₂SO₄,
 - г) C₃H₇CHO/OH⁻.

Раздел 15. Аминокислоты, пептиды и белки

Теоретические задания:

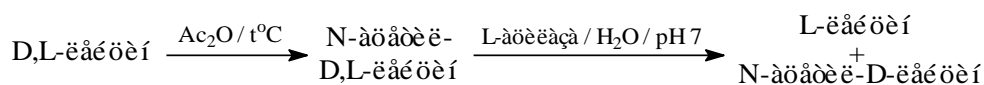
1. Исходя из (1R)-1 D-бензилхлорида получите (1S)-3D-D,L-фенилаланин. Как его разделить на D- и L-формы?
2. Запишите схемы диссоциации аспарагиновой кислоты, лизина и фенилаланина. При каком значении pH они существуют в виде биполярных ионов?
3. Напишите формулы следующих полипептидов:
- 1) –Асп-Гли-Про-Лиз-Цис-Гис- ;
 - 2) –Лей-Тир-Илей-Фен-Три-Сер-.
- а) обозначьте связи, стабилизирующие α-спиральную вторичную структуру этих цепей;
 - б) приведите схемы качественных реакций, которыми можно определить эти пептиды.
- Какой качественной реакцией можно отличить их друг от друга?

4. Напишите структурную формулу трипептида фенилаланил-аланил-валина. Приведите сокращенное название данного трипептида. Обозначьте N- и C-концы пептидной цепи.
5. Получите дипептид H-Phe-Ala-OH синтезом с использованием дициклогексилкарбодимида.
6. Завершите следующие реакции. Напишите структурные формулы всех промежуточных и конечного соединений. Назовите конечный продукт.



Практические задания:

Синтетический (\pm)-лейцин можно расщепить на оптические антиподы (L- и D-лейцин) при помощи хирального фермента ацилазы, выделенного из почек свиньи. Этот фермент избирательно катализирует гидролиз амидных связей L-аминокислот.



Предложите способ разделения конечной смеси веществ, образовавшейся после ферментативного гидролиза. Как выделить D-лейцин в чистом виде?

Раздел 16. Углеводы

Теоретические задания:

1. При восстановлении D-фруктозы боргидридом натрия образуются маннит и сорбит. Будут ли они эпимерами, энантиомерами? Почему маннит образуется в избытке?
2. Напишите уравнения эпимеризации D-глюкозы, D-маннозы, D-галактозы. В каких условиях она происходит?
3. Перечислите стадии деградации моноз по Руффу. Как можно это использовать для распознавания глюкозы, маннозы и галактозы?
4. Укажите конфигурацию и назовите дикарбоновые кислоты, которые будут образовываться при окислении азотной кислоты тетроз, выведенных из (+)-глицеринового альдегида. Какая из них будет оптически активной, а какая - нет?
5. Идентифицируйте соединения по данным окисления йодной кислотой:

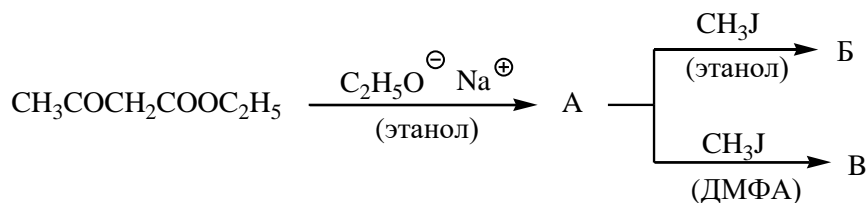
$$\text{A} + 5\text{HI} \rightarrow 4\text{HCOOH} + 2\text{HCHO};$$

$$\text{B} + 3\text{HI} \rightarrow 2\text{HCOOH} + 2\text{HSC-COOH}$$

Практические задания:

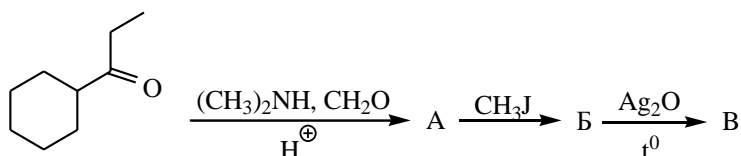
1. Подвергните окислению мальтозу, лактозу, целлобиозу окислителями: азотная кислота, аммиачный раствор окиси серебра, йодная кислота.
2. Напишите реакции лактозы со следующими веществами: уксусным ангидридом, гидроксиламином, фенолгидразином.
3. Рассмотрите строение и состав крахмала. Изобразите строение молекулы амилозы и амилопектина.
4. Напишите структурные формулы соединений: а) пропандиена; б) 1,2-бутадиена; в) 1,3-бутадиена; г) 2-метил-1,3-бутадиена; д) 2,3-диметил-1,3-бутадиена; е) 1,5-гексадиена. Каким из этих соединений отвечают тривиальные названия: дивинил, диаллил, аллен, изопрен, метилаллен, метилизопрен? Отметьте диены с кумулированными, сопряженными и изолированными C=C связями.
5. Напишите и назовите все изомерные соединения состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}$ нормального строения. Укажите вицинальные и геминальные дибромбутаны. Отметьте соединения, обладающие хиральностью. Приведите фишеровские формулы оптических изомеров. Укажите эритро -, treo - и мезо-формы.

6. Завершите следующие превращения ацетоуксусного эфира. Объясните различие в поведении соединения А в указанных условиях.



Покажите, из какого продукта (Б или В) легко получить 2-бутанон и пропановую кислоту. Напишите соответствующие реакции.

7. Напишите формулы продуктов смешанной альдольной и кротоновой конденсации: ацетальдегида с циклогексаном. Объясните схему механизма реакции альдольной конденсации.
8. Напишите структурные формулы следующих соединений:
 а) 2-метилциклогексиламин; б) пирролидин; в) трифениламин; г) N-метилбензиламин; д) м-анизидин; е) сульфаниловая кислота; ж) азоксибензол.
9. Завершите следующие реакции:

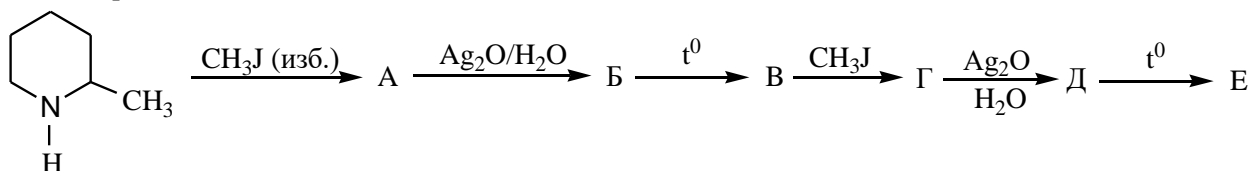


Назовите промежуточные и конечный продукты по номенклатуре ИЮПАК. Предложите механизмы этих реакций.

10. Укажите, какие из перечисленных ниже производных D-глюкозы относятся к восстанавливающим сахарам: а) α-D-глюкопираноза; б) β-D-глюкопираноза; в) метил-β-D-глюкопиранозид; г) пентаметил-α-D-глюкопиранозид; д) пентаацетат-α-D-глюкопиранозы; е) 2,3,4,6-тетра-О-метил- D-глюкопираноза. Поясните ответ. Напишите структурные формулы перечисленных соединений.
11. Напишите основные формулы, уравнения реакций и назовите основные продукты, образующиеся при взаимодействии пиридина со следующими реагентами:

- а) Br₂, 300 °С; б) H₂SO₄, 350 °С; в) ацетилхлорид, AlCl₃; г) NaNH₂, нагревание; д) разб. HCl;
- е) C₆H₅Li; ж) этилбромидом; з) H₂, Pt; и) KNO₃, H₂SO₄, 300 °С.

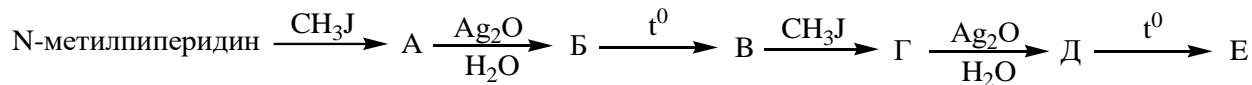
12. Напишите структурные формулы промежуточные и конечного продуктов. Предложите механизм последней реакции.



13. Напишите формулы Хеурса для следующих сахаридов: а) α-D-галактопираноза; б) α-мальтоза; в) метил-β-D-маннозид; г) β-целлобиоза.
14. Напишите основные формулы, уравнения реакций и назовите основные продукты, образующиеся при взаимодействии пиррола со следующими реагентами: а) пиридинсульфотриоксид;
- б) диазотированная сульфаниловая кислота; в) H₂, Ni;
15. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) N-этилморфолин, б) 1,4-бутандиамин, в) транс-(2-этилциклогексил)амин,
г) 1-нафтиламин, д) гидразобензол, е) азобензол,

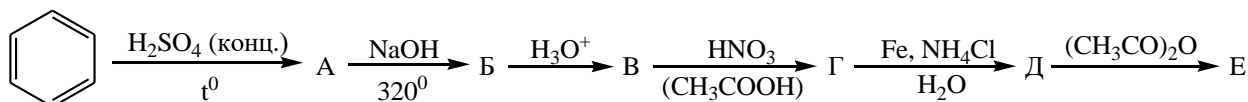
13. Завершите превращения N-метилпиперидина. Покажите строение конечного и всех промежуточно образующихся продуктов.



14. Напишите схему превращений, которые претерпевает индивидуальная β-D-глюкопираноза ($[\alpha]_D^{+18,77^0}$), будучи растворена в воде.

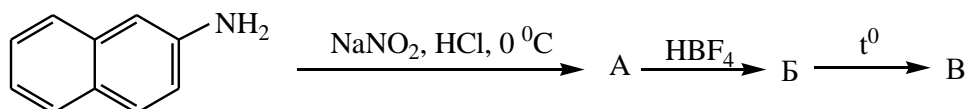
15. Напишите основные формулы, уравнения реакций и назовите основные продукты, образующиеся при взаимодействии тиофена со следующими реагентами: а) конц. H₂SO₄; б) уксусный ангидрид, ZnCl₂; в) дымящая азотная кислота в уксусном ангидриде; г) 1 моль Br₂.

16. Завершите следующие реакции. Назовите промежуточные и конечный продукты. Напишите их структурные формулы.

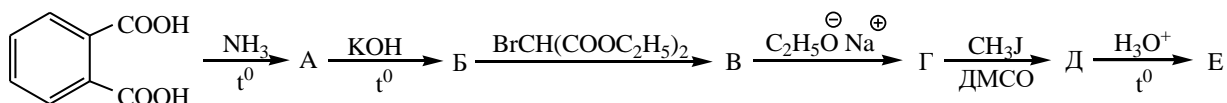


17. Напишите схему превращений, которые претерпевает индивидуальная α-D-глюкопираноза ($[\alpha]_D^{+112,2^0}$), будучи растворена в водном растворе Ca(OH)₂.

18. Приведите структуры промежуточных и конечных продуктов реакций, представленных в нижеприведенных уравнениях

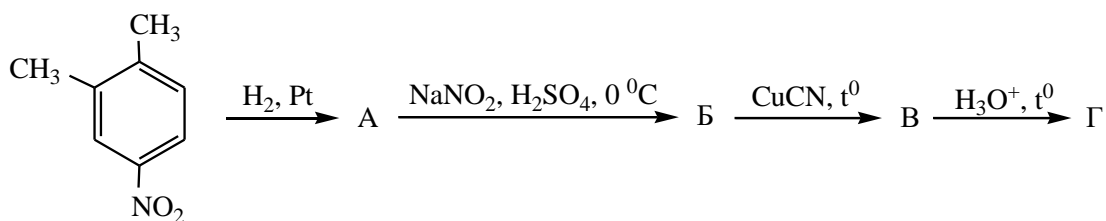


19. Завершите следующие реакции. Напишите структурные формулы всех промежуточных и конечного соединений. Назовите конечный продукт.



20. β-D-глюкопираноза подвергается окислению: а) при действии бромной воды; б) при действии разбавленной азотной кислоты. Какие продукты при этом образуются? Сделайте заключение о его оптической активности.

21. Приведите структуры промежуточных и конечных продуктов реакций, представленных в нижеприведенных уравнениях

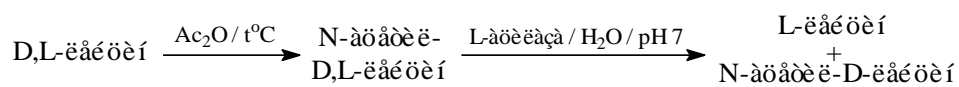


Типовые задания для контрольной работы и зачета (VI семестр):

1. Напишите структурные формулы следующих соединений (отметьте асимметрические углеродные атомы, укажите число оптически деятельных и рацемических форм):
 - а) аминокусусная кислота (глицин); б) α -аминопропионовая кислота (аланин);
 - в) α -аминоизокапроновая кислота (лейцин); г) аминокантарная кислота (аспарагиновая).
2. Действием аммиака на галогензамещённые кислоты получите следующие аминокислоты:
 - а) аминокусусную; б) α, β -диаминомасляную; в) α -аминовалериановую.
3. Какие аминитрилы получаются при действии смеси цианистого калия и хлористого аммония (метод Н.Д. Зелинского) на следующие соединения: а) ацетон; б) пропионовый альдегид; в) изомасляный альдегид.
4. Напишите уравнения реакции α -аминопропионовой кислоты (аланина) со следующими веществами: а) водный раствор гидроксида калия; г) соляная кислота; б) йодистый метил; д) этанол (в присутствии HCl) в) уксусный ангидрид; е) азотистая кислота.
5. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) альдотетроза; г) альдогексоза (фуранозная и открытая формы); б) кетотетроза; д) кетогексоза; в) альдопентоза; е) альдогептоза.
6. Напишите формулы рибозы и дезоксирибозы.
7. На примере гексоз покажите, какие соединения называют аномерами, эпимерами, энантиомерами, диастереомерами, α -, β -, D-, L-изомерами?
8. Сколько хиральных центров содержится в D-фруктозе? Сколько может быть стереоизомерных 2-кетогексоз? Нарисуйте их проекции.
9. Каким образом совершается переход от проекций Фишера к формулам Хеуорса и кресловидной конформации глюкозы, маннозы, галактозы?
10. Напишите реакции глюкозы со следующими веществами: уксусным ангидридом, гидроксил- амином, фенилгидразином, гидразином.
11. Напишите уравнения реакции образования серебряного зеркала для альдопентозы. Почему пищевой сахар не даёт этой реакции, а инвертированный даёт?
12. Какие соединения образуются из альдопентозы при действии на нее следующих соединений: а) гидросиламин; б) амальгама натрия; в) концентрированная азотная кислота?
13. Какими причинами можно объяснить наибольшую распространенность глюкозы и фруктозы среди сахаров?
14. Подвергните окислению мальтозу, лактозу, целлобиозу следующими веществами: азотной кислотой, аммиачным раствором окиси серебра, йодной кислотой.
15. Какие химические превращения происходят с сахарозой в ходе её инверсии?
16. К каким углеводам (восстанавливающим или невосстанавливающим) относятся следующие дисахариды: сахароза, мальтоза, лактоза.
17. Рассмотрите строение и состав крахмала. Изобразите строение молекулы амилозы и амилопектина.
18. Какова форма макромолекулы целлюлозы?
19. Опишите отличия в строении молекулы гликогена от строения молекул компонентов крахмала.
20. Что называется нуклеотидом? Приведите примеры.
21. Алкалоиды: классификация, выделение, основные свойства.

22. Классификация, методы выделения и биологические свойства флавоноидов.
23. Строение, химические свойства и применение тропановых алкалоидов.
24. Строение, химические свойства и применение изохинолиновых алкалоидов.
25. Строение, химические свойства и применение хинолиновых алкалоидов.
26. Строение, химические свойства и применение флавонов и их гликозидов.
27. Моносахариды. Строение, свойства и биологическая роль глюкозы.
28. Моносахариды. Строение, свойства и биологическая роль фруктозы.
29. Олигосахариды. Строение, свойства и биологическая роль сахарозы.
30. Олигосахариды. Строение, свойства и биологическая роль лактозы.
31. Гомополисахариды. Строение, свойства и биологическая роль крахмала.
32. Строение, свойства и биологическая роль пектиновых веществ.
33. Строение, свойства и биологическая роль незаменимых аминокислот.
34. Гормоны. Строение, свойства и биологическая роль инсулина.
35. Липиды. Строение, свойства и биологическая роль жиров и масел.
36. Липиды. Строение, свойства и биологическая роль фосфолипидов.
37. Строение, свойства и биологическая роль высших жирных кислот.
38. Строение, свойства и биологическая роль токоферола.
39. Строение, свойства и биологическая роль нуклеозидов.
40. Строение, свойства и биологическая роль АТФ.
41. Амфотерные (кислотно-основные) свойства аминокислот.
42. Синтезы на основе малонового эфира.
43. Синтезы на основе ацетоуксусного эфира.
44. Строение, свойства и биологическая роль феромонов.
45. Строение, свойства и биологическая роль фитогормонов.
46. Напишите структурные формулы всех изомерных монокарбоновых кислот состава $C_8H_8O_2$ и дикарбоновых кислот состава $C_8H_6O_4$. Назовите их.
47. Приведите структурные формулы углеводородов: а) бифенила; б) *n*-терфенила (1,4-дифенил-бензола); в) дифенилметана; г) *симм*-дифенилэтана; д) *симм*-дифенилэтилена (стильбена); е) толана (дифенилацетилен); ж) трифенилметана; з) гексафенилэтана.
48. Напишите структурные формулы всех изомерных ароматических углеводородов состава C_8H_{10} , C_9H_{12} . Назовите их по международной номенклатуре. Какие из них имеют тривиальные названия? Приведите их.
49. Приведите структурные формулы следующих соединений:
50. а) бензальдегида; б) *n*-толуилового альдегида; в) метилфенилкетона (ацетофенона); г) дифенил кетона (бензофенона); д) фенилацетальдегида; е) метилбензилкетона; ж) 2,2-дифенилпропаналя; з) пропилфенилкетона (*n*-бутирофенона); и) терефталевого альдегида (1,4-диформилбензола). Укажите ароматические, жирноароматические и алифатические альдегиды и кетоны.
51. Напишите и назовите ацетиленовые углеводороды, которые изомерные приведенным ниже диенам и имеют тот же самый углеродный скелет: а) 1,3-бутадиен; б) 2-метил-1,3-бутадиен; в) 3,3-диметил-1,4-пентадиен; г) 2,3-диметил-1,3-пентадиен; д) 2,3-диметил-1,3-бутадиен.
52. Расположите следующие карбокатионы в порядке увеличения устойчивости: а) 1-метилпентил- катион; б) 1-метил-1-этилпропен-2-илкатион; в) 2-метилпентилкатион; г) 1,1-диметилбутилкатион; д) 2,2-диметилбутилкатион; е) 1,2,2-триметилпропилкатион; ж) 1-метил-1-этилпропилкатион
53. Приведите структурные формулы изомерных тетроз. Назовите их. Сколько пространственных изомеров соответствует каждому структурному изомеру? Укажите, какие из них принадлежат к *D*-ряду.
54. Напишите структурные формулы всех изомерных α -, β -, γ -гликолей состава $C_4H_{10}O_2$, имеющих нормальное строение. Назовите их по международной номенклатуре. В молекулах каких соединений имеются хиральные центры? Для изомера, содержащего два асимметрических атома углерода, нарисуйте фишеровские формулы стереоизомеров, назовите их по *R,S*- и *D,L*- номенклатурам.

55. При хлорировании эквимолярной смеси этана и неопентана образуются неопентилхлорид и хлористый этил в отношении 2,3:1. Как относятся реакционные способности первичного водорода в неопентане и этане?
56. Опишите основные признаки реакций, протекающих по механизму S_N2.
57. Предположите строение продукта S_N2 реакции *цис*-1-бromo-2-метилциклопентана с цианид-ионом.
58. Какие соединения могут быть получены прямым действием галогена на этилбензол в присутствии Fe?
59. Синтезируйте: а) из циклобутанкарбоновой кислоты метилциклобутилкетон; б) из пентанола-3 2-метилпентанон-2;
60. Какие продукты образуются при реакции циклогексанона с: а) метанолом в кислой среде; б) метиламином; в) диметиламином; г) фенилгидразином.
61. Соединение состава C₆H₁₀O образует оксим при действии гидроксиламина, дает положительную иодоформную реакцию и обесцвечивает водный раствор перманганата калия, а одним из продуктов его озонлиза является формальдегид. Получите это соединение из пропилена и других необходимых реагентов. Приведите схемы всех упоминавшихся реакций.
62. Расположите приведенные ниже соединения в порядке возрастания их ацилирующей способности: а) пропионилхлорид, б) кетен, в) этилацетат, г) ацетамид.
63. Какой продукт образуется при взаимодействии пиррола и метилмагнийиодида?
64. Синтетический (±)-лейцин можно расщепить на оптические антиподы (L- и D-лейцин) при помощи хирального фермента ацилазы, выделенного из почек свиньи. Этот фермент избирательно катализирует гидролиз амидных связей L-аминокислот.



65. Предложите способ разделения конечной смеси веществ, образовавшейся после ферментативного гидролиза. Как выделить D-лейцин в чистом виде?
66. Подвергните окислению мальтозу, лактозу, целлобиозу окислителями: азотная кислота, аммиачный раствор окиси серебра, йодная кислота.
67. Напишите уравнения эимеризации D-глюкозы, D-маннозы, D-галактозы. В каких условиях она происходит?
68. Смесь D-глюкозы, D-фруктозы и D-маннозы обработали избытком фенилгидразина, полученный продукт гидролизвали в кислой среде, затем подвергли восстановлению в системе Zn / CH₃COOH. Какой моносахарид при этом образовался? Приведите для него формулу Фишера.

ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ (V семестр)

Введение. Способы изображения молекул органических соединений, молекулярные, структурные и электронные формулы. Типы углеродного скелета, ациклические, циклические и гетероциклические соединения. Изомерия. Гомология. Основные функциональные группы и классы органических соединений.

Основы номенклатуры органических соединений. Заместительная номенклатура ЮПАК. Основные принципы построения названий органических соединений, родоначальная структура, характеристические группы. Названия нефункциональных заместителей, функциональных групп, предельных и непредельных радикалов. Старшинство функциональных групп.

Основные правила составления заместительных названий органических соединений, выбор и нумерация главной цепи, правило наименьших локантов. Названия основных классов органических соединений, сложных поли- и гетерофункциональных соединений.

Типы связей, промежуточные частицы в органических реакциях. Электронные эффекты. Кислоты и основания. Углерод, электронная конфигурация; гибридизация углерода в органических соединениях. Типы химических связей в органических соединениях (σ , π -связь). Физические характеристики связей: энергия, длина, полярность, поляризуемость. Гомолитический, гетероциклический разрыв связей. Понятие о промежуточных частицах, строение промежуточных частиц (радикалы, карбокатионы, карбанионы). Кислоты и основания (Бренстед, Льюис). Сопряженные кислоты и основания. Кислотно-основные равновесия (на примере спиртов, альдегидов, кетонов, кислот и аминов). Константа кислотности (pK_a). Влияние заместителей на кислотность и основность органических соединений.

Природа индуктивного эффекта. Классификация основных заместителей по знаку и относительной величине (сильный, слабый) индуктивного эффекта. Природа резонансного (мезомерного) эффекта. Способы обозначения индуктивного и резонансного эффекта (резонансные структуры, кривые стрелки). Правила написания резонансных структур. Примеры групп с +M, -M эффектами. Анализ влияния заместителей (сочетание индуктивного и резонансного эффектов, только индуктивные заместители, примеры заместителей с противоположными эффектами) на типичные свойства (стабильность катионов, анионов, кислотность и основность) органических соединений.

Сtereoхимия органических соединений. Изображение тетраэдрического атома углерода в проекции на плоскости. Клиновидные проекции, «лесопильные козлы», проекции Ньюмена. Конформации, конформеры. Заслоненная, заторможенная, скошенная конформации. Молекулы, не имеющие элементов симметрии. Связь с гибридизацией углерода. Асимметрические центры. Энантиомеры. Рацематы. Рацемизация. Хиральность. Поляризация света. Различия в свойствах энантиомеров. Измерение угла оптического вращения. Формулы Фишера. Правила обращения с формулами Фишера. Абсолютная конфигурация. R,S-номенклатура Кана-Ингольда-Прелога. Определение порядка старшинства заместителей у асимметрического атома углерода. Случай нескольких асимметрических атомов. Диастереомерные и энантиомерные пары на примере винных кислот. Мезо-формы.

Алканы. Строение, гомология, природа C-C и C-H связей, изомерия, геометрия молекулы, межатомные расстояния. Вращение вокруг C-C связей. Понятие о конформациях на примере конформаций этана и бутана. Понятие о пространственных препятствиях. Конформации *гош*-, *анти*-, *заслоненные*. Энергетические диаграммы.

Химические свойства алканов. Гомо- и гетеролитический разрыв связи. Хлорирование метана. Механизм цепной радикальной реакции. Относительные скорости хлорирования C-H связей различного типа (первичных, вторичных, третичных). Строение алкильных радикалов, их стабильность. Гиперконъюгация. Селективность хлорирования и бромирования алканов. Избирательность реакции и температура. Другие радикальные реакции алканов. Крекинг термический. Окисление, горение. Наблюдение образования алкильных радикалов. Крекинг каталитический. Распространение алканов в природе и их источники. Применение алканов.

Методы получения алканов (использование металлоорганических соединений, гидрирование непредельных соединений, электролиз солей карбоновых кислот).

Алкены. Электронное строение двойной связи C=C. Энергия π - и σ -связи в этилене. Геометрическая изомерия. (*цис-транс*- и *Z/E*-номенклатура). Зависимость стабильности алкенов от степени замещения двойной связи. Гетерогенное и гомогенное гидрирование алкенов. Гетерогенные катализаторы на основе соединений металлов платиновой группы, никель Ренея. Комплекс Уилкинсона. Stereoхимия гидрирования. Понятие о нуклеофильных и электрофильных реагентах. Электрофильное присоединение к алкенам. Общее представление о механизме реакций, ониевые ионы, скорость определяющая стадия. Stereоселективность процесса. Ad_E2 и Ad_E3 механизмы.

Присоединение хлора и брома к алкенам. Механизм, stereoхимия, влияние заместителей на stereoхимию присоединения (1-фенилпропен). Связь stereoхимии присоединения с возможностью существования мостиковых ионов. Присоединение брома к *цис*- и *транс*-бутенам-2.

Гидрогалогенирование. Региоселективность электрофильного присоединения к алкенам. Правило Марковникова. Стабильность интермедиата (карбокатиона). Влияние заместителей при C=C

связи на скорость присоединения. Постулат Хэммонда. Важнейшие примеры: присоединение галогеноводородов к стиrolу, виниловым эфирам и винилхлориду. Исключения из формального правила Марковникова: (1) присоединение к электронодефицитным алкенам, (2) присоединение боранов, (3) радикальное присоединение. Расширительное толкование правила Марковникова.

Побочные реакции при электрофильном присоединении к алкенам: сопряжённое присоединение нуклеофила, перегруппировки карбениевых ионов (гидридные и алкильные сдвиги).

Кислотно-катализируемая гидратация алкенов. Условия и ограничения. Альтернативный непрямой метод гидратации – гидроксимеркурирование. Алкоксимеркурирование.

Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора (боранов). Региоспецифические гидроборирующие агенты (*дисиамилборан, тексилборан, 9-ББН*). Превращение борорганических соединений в алканы, спирты, алкилгалогениды.

Озонолиз алкенов. Окислительное и восстановительное расщепление озонидов.

Окисление алкенов до диолов и эпоксидов (гидроксилирование перманганатом калия по Вагнеру, тетраоксидом осмия, гидроксилирование через гидролиз эпоксидов по Прилежаеву). Стереохимия гидроксилирования алкенов. Доказательства отдельных стадий *син*- и *анти*-гидроксилирования промежуточные продукты при *син*- и *анти*- гидроксилировании. Свободнорадикальные реакции: присоединение бромистого водорода по Хараши, инициаторы реакции, механизм. Аллильное галогенирование: получение хлористого аллила из пропилена в газовой фазе, аллильное бромирование по Волю-Циглеру.

Карбены. Методы генерирования. Понятие о синглетных и триплетных карбенах, их строение, гибридизация, углы между связями, Стереохимия присоединения к алкенам. Карбеноиды.

Полимеризация алкенов (катионная, анионная, радикальная). Синтез алкенов (реакции элиминирования, стереоселективное гидрирование алкинов, реакция Виттига-Хорнера, метатезис алкенов, реакция Хека, крекинг и дегидрирование алканов).

Алкины. Электронная природа тройной углерод-углеродной связи. Строение ацетилена. Стереоселективное гидрирование алкинов. С-Н -кислотность алкинов. Использование ацетиленидов в органическом синтезе. Электрофильное присоединение к алкинам. Сравнение реакционной способности алкенов и алкинов. Гидратация алкинов (реакция Кучерова). Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора. Гидроалюминирование алкинов с ДИБАЛ-Н. Превращение борорганических производных в алкены, карбонильные соединения. Ацетилен-алленовая изомеризация. Смещение тройной связи в терминальное положение. Окислительная димеризация терминальных алкинов в присутствии соединений меди. Нуклеофильное присоединение к алкинам. Синтез виниловых эфиров.

Методы синтеза алкинов (использование реакций элиминирования, ацетиленидов металлов, реакции, катализируемые переходными металлами, миграция тройной связи, реакция Фаворского-Реппе).

Алкадиены. Диены: а) сопряжённые, б) аллены. *s-цис*- и *s-транс*- конформации. 1,2- и 1,4-присоединение к сопряженным диенам. Энергетический профиль реакции. Кинетически и термодинамически контролируемые реакции. Реакция Дильса-Альдера как метод образования С-С связей и синтеза шестичленных циклов. Диены и диенофилы. Необходимая конформация нециклического диена. Механизм реакции. Методы получения сопряженных диенов (в промышленности и в лаборатории, использование реакций, катализируемых переходными металлами и их комплексами).

Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду. Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода в алкилгалогенидах, как метод создания связи углерод-углерод, углерод-азот, углерод-кислород, углерод-сера, углерод-фосфор (получение алкилгалогенидов, спиртов, тиолов, простых эфиров, нитросоединений, аминов, нитрилов, сложных эфиров и др.). Типы нуклеофилов (анионы, нейтральные молекулы, растворители). Уходящие группы. Классификация по механизму: S_N1 и S_N2. Вид энергетического профиля реакции. Стереохимия реакций. Вальденовское обращение. Влияние пространственных факторов на скорость реакций. Карбокатионы, факторы, определяющие их

устойчивость. Перегруппировки карбокатионов. Методы генерирования карбокатионов. Понятие о ионных парах.

Винил-, фенил-, аллил- и бензил- галогениды и α -галогенкарбонильные соединения в реакциях нуклеофильного замещения.

Природа нуклеофила. Нуклеофильность и основность. Поляризуемость и сольватация нуклеофила. Мягкость и жесткость нуклеофила. Конкуренция S_N и E реакций. α -Эффект. Межфазный катализ. Катализаторы - четвертичные аммониевые соли, краун-эфиры, криптанды. Влияние природы растворителя на протекание реакций нуклеофильного замещения, биполярные, апротонные растворители. Влияние природы уходящей группы. Оценка нуклеофугности группы. Методы создания хорошей уходящей группы (протонирование, эфиры сильных неорганических кислот, электрофильный катализ, Содействие соседних групп. Важнейшие примеры синтетического использования реакций нуклеофильного замещения. Методы синтеза алкилгалогенидов.

Реакции элиминирования. Примеры α -, β - и γ -элиминирования. Конкуренция с реакциями нуклеофильного замещения. Механизмы элиминирования (E1, E2, E1cB). Основные закономерности протекания этих реакций (кинетическое уравнение, региоселективность, правила Гофмана и Зайцева, стереоселективность, использование в синтезе. Использование реакций элиминирования для синтеза алкенов, диенов и алкинов.

Металлоорганические соединения. Реактивы Гриньяра. Получение. Растворители. Сольваты. Понятие о механизме образования. Равновесие Шленка. Реакции реактивов Гриньяра с соединениями, имеющими подвижный водород, с окислителями (неметаллами и солями переходных металлов), с галогенидами Zn, Hg, Si, P (как общий метод получения элементоорганических соединений). Реакции реактива Гриньяра с карбонильными соединениями, сложными эфирами, амидами, хлорангидридами карбоновых кислот, нитрилами, диоксидом углерода, окисью этилена..

Литийорганические соединения. Получение из алкил и арилгалогенидов, природа растворителя. Строение.

Медьорганические соединения (купраты). Особенности реакционной способности. Использование: реакции типа Вюрца, 1,4-присоединение к α,β -непредельным карбонильным соединениям.

Спирты и простые эфиры. Способы синтеза одноатомных спиртов (из алкенов, алкилгалогенидов, с использованием реактивов Гриньяра, восстановлением карбонильных соединений, оксиранов). Промышленные способы синтеза метанола, этанола. Свойства спиртов. Спирты, как слабые O-H кислоты и как основания Льюиса. Эфиры спиртов и неорганических кислот (серной, фосфорной, фосфористой). Замещение гидроксильной группы в спиртах на галоген. Реакция спиртов с галогенидами фосфора и хлористым тиоилом. Механизм и стереохимия замещения. Дегидратация спиртов. Защита гидроксильной группы в спиртах. Окисление спиртов. Важнейшие методы и реагенты, применяемые для окисления спиртов.

Двухатомные спирты. Особенности химических свойств. Пинакон-пинаколиновая перегруппировка, дегидратация до диенов, ансолькокислоты, применение диолов. Методы синтеза диолов, (гидроксилирование алкенов, использование реакции Фаворского-Реппе, восстановление α , ω -дикарбоновых кислот или их эфиров, восстановительная димеризация кетонов.

Простые эфиры. Синтез из спиртов, алкенов и алкилгалогенидов. Свойства (комплексы с кислотами Льюиса, расщепление кислотами, литийорганическими соединениями, образование перекисей). Краун-эфиры и их применение. Оксираны. Раскрытие цикла в оксиранах.

ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ (VI семестр)

Альдегиды и кетоны. Методы получения альдегидов и кетонов (окисление спиртов, озонлиз алкенов, использование реакций гидроборирования, магнийорганических соединений, купратов, окислительное расщепление диолов, пинаколиновая перегруппировка, восстановление карбоновых кислот и их

производных, пиролиз солей карбоновых кислот, гидролиз *гем*-дигалогенидов, реакция Кучерова, Вакер-процесс, гидроформилирование алкенов. Синтез карбонильных соединений с помощью реакций конденсации, с использованием ацетоуксусного эфира. Особые способы синтеза ароматических карбонильных соединений.). Строение альдегидов и кетонов. Физические свойства альдегидов, сравнение со спиртами. Сравнение энергий одинарных и двойных связей углерод-углерод и углерод-кислород.

Присоединение нуклеофилов к карбонильной группе. Различие в реакционной способности между альдегидами и кетонами. Эффекты заместителей. Обратимость реакции, механизм. Примеры реакций (гидратация, присоединение спиртов, гидросульфита натрия, цианистого водорода, ацетиленов). Присоединение азотистых нуклеофилов. Имины и енамины. Оксимы, гидразоны. Уротропин. Перегруппировка Бекмана. Механизм. Применение в промышленности. Синтез илидов фосфора из фосфинов. Реакция Виттига. Реакция карбонильных соединений с магнием- и литийорганическими соединениями. Восстановление карбонильных соединений, особенности использования LiAlH_4 и NaBH_4 . Превращение $\text{C}=\text{O}$ группы в CH_2 . Восстановление по Кижнеру-Вольфу, по Клемменсену, через дитианы. Реакция Канниццаро. Защита $\text{C}=\text{O}$ группы и примеры применения в синтезе.

Реакции, протекающие через образования енольной формы. Влияние $\text{C}=\text{O}$ на кислотность α -С-Н связей в карбонильных соединениях (КС). Сравнение кислотности КС и спиртов. Енолизация, катализируемая кислотами и основаниями. Дейтерообмен. Галогенирование карбонильных соединений. Кинетическое уравнение. Галоформная реакция.

Альдольная конденсация в кислой и щелочной среде. Кротоновая конденсация. Понятие «метиленовой» и «карбонильной» компоненты. Недостатки классического варианта альдольно-кротоновой конденсации. Направленная альдольная конденсация. Использование енолятов лития.

Енамины и их использование в синтезе. Понятие об амбидентных анионах. Реакции Манниха, Кневенагеля. Реакция Перкина. Нитрозирование. Бензоиновая конденсация.

α,β -Непредельные альдегиды и кетоны. Способы синтеза. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения на примере аминов, цианистого водорода, металлорганических соединений, в т.ч. купратов). Аннелирование по Робинсону. Сопряженное присоединение енолятов и енаминов.

Окисление карбонильных соединений. Использование хроматов, перманганата калия, солей серебра, аутоокисление альдегидов. Реакция Байера-Вилигера.

Сложноэфирная конденсация. Механизм. Стехиометрия. Конденсация двух различных сложных эфиров. Направленная сложноэфирная конденсация. Конденсация Дикмана. Конденсация сложного эфира и кетона. Реакция Реформатского.

Свойства ацетоуксусного эфира (АУЭ). Таутомерия. Влияние растворителей на положение равновесия. Синтезы с использованием АУЭ. Кетонное и кислотное расщепление. АУЭ. Дианион АУЭ и его раздельное алкилирование. Синтезы с использованием малонового эфира.

Карбоновые кислоты и их производные. Способы синтеза карбоновых кислот (окисление спиртов, карбонильных соединений, непредельных и алкилароматических соединений. Гидролиз нитрилов и других производных, использование металлорганических соединений, синтезы с малоновым и ацетоуксусным эфиром, галоформная реакция, промышленные способы синтеза важнейших кислот.)

Важнейшие свойства карбоновых кислот. Строение карбоксильной группы. Физико-химические свойства кислот: ассоциация, диссоциация, влияние заместителей на кислотность. замещение гидроксильной группы, восстановление, синтез производных. Декарбоксилирование (термическое, по Кольбе, реакция Бородина-Хундликера, пиролитическая кетонизация.) Реакции по α -углеродному атому (Гелль-Фольгард-Зелинский).

Производные карбоновых кислот. Галогенангидриды. Синтез хлорангидридов из кислот. Механизм нуклеофильного замещения при sp^2 -углеродном атоме в $\text{C}=\text{O}$ группе. Взаимодействие с нуклеофильными реагентами, восстановление, реакции с металлоорганическими соединениями. Метод удлинения углеродной цепи по Арндту-Эйстерту.

Ангидриды карбоновых кислот и кетены. Важнейшие свойства. Сложные эфиры. Синтез и свойства. Ряд ацилирующих реагентов, по убыванию электрофильности.

Синтез амидов карбоновых кислот. Свойства (гидролиз, дегидратация, восстановление). Секстетные перегруппировки – Гофмана, Курциуса. Нитрилы. Синтез. Свойства (гидролиз, кислотность α -СН связей).

Непредельные к-ты. Синтез – реакции Кневенагеля, Виттига, Перкина, Хека, из β -оксикислот. Жиры.

Двухосновные кислоты. Синтез важнейших дикарбоновых кислот. Особенности химических свойств и использование в синтезе (диэтилоксалат, малоновый эфир, N-бромсукцинимид). Конденсация Дикмана. Ацилоиновая конденсация эфиров дикарбоновых кислот. Фталевая и терефталевая кислоты, получение в промышленности. Фталимид и его использование в синтезе. Фумаровая и малеиновая кислоты, их эфиры и использование в синтезе.

Угольная кислота и её производные. Фосген, Хлоругольный эфир, карбонаты. Сероуглерод, ксантогенаты, мочевины. Тиомочевина, гуанидин, семикарбазид, карбодиимиды. Применение в синтезе. Изоцианаты.

Ароматичность. Ароматические углеводороды. Строение бензола. Формула Кекуле. Ароматичность. Правило Хюккеля. Критерии ароматичности (энергетический, структурный, магнитный). Признаки ароматичности (реакционная способность). Аннулены. Ароматические катионы и анионы. Конденсированные ароматические углеводороды: нафталин, фенантрен, антрацен, азулен и др.. Гетероциклические пяти- и шестичленные ароматические соединения (пиррол, фуран, тиофен, индол, азолы, пиридин, хинолин). Антиароматические соединения.

Промышленные источники ароматических углеводородов. Риформинг. Лабораторные методы синтеза (кросс-сочетание, тримеризация ацетиленов, кетонов, реакция Фриделя-Крафтса, ароматизация циклоалканов, восстановление жирноароматических кетонов).

Свойства кольца и алифатической боковой цепи в ароматических углеводородах. Гидрирование. Восстановление по Бёрчу. Свободнорадикальное галогенирование толуола и его гомологов. Окисление боковой цепи алкилбензолов и поликонденсированных ароматических углеводородов.

Электрофильное замещение в ароматическом ряду. Классификация реакций ароматического электрофильного замещения. Общие представления о механизме реакций. Представление о π - и σ -комплексах. Изотопный обмен водорода. Арениевые ионы в реакциях электрофильного замещения. Влияние заместителя на скорость и направление электрофильного замещения. Согласованная и несогласованная ориентация. Нитрование. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и его замещенных. Нитрование нафталина, бифенила и других аренов. Галогенирование. Галогенирующие агенты. Механизм реакции галогенирования аренов и их производных.

Сульфирование. Сульфлирующие агенты. Механизм реакции. Кинетический и термодинамический контроль в реакции сульфирования на примере фенола и нафталина. Превращения сульфогруппы. Алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты. Механизм реакции. Полиалкилирование. Побочные процессы - изомеризация алкилирующего агента и конечных продуктов. Ацилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования. Формилирование по Гаттерману-Коху и другие родственные реакции.

Нуклеофильное замещение в ароматическом ряду. Механизм присоединения-отщепления $S_N Ar$, примеры реакций и активирующее влияние электроноакцепторных заместителей. Анионные σ -комплексы Мейзенгеймера и их строение. Механизм отщепления-присоединения на примере превращения галогенбензолов в фенолы и ароматические амины. Методы генерирования и фиксации дегидробензола. Строение дегидробензола. S_N1 -подобный механизм ароматического нуклеофильного замещения в реакциях гидролиза катиона арендиазония, в синтезе арилфторидов. Анион-радикальный механизм $S_{RN}1$. Нуклеофильное замещение в присутствии солей меди.

Нитросоединения. Синтез алифатических нитросоединений (нитрование, реакция с нитритами, окисление аминогруппы). Свойства нитросоединений – СН-кислотность, таутомерия, Конденсация с карбонильными соединениями. Восстановление в амины. Важнейшие промежуточные продукты

восстановления нитробензола в кислой и щелочной среде. Парциальное восстановление динитробензола.

Амины. Синтез (алкилирование аммиака и аминов, синтез Габриэля, секстетные перегруппировки, восстановление азотсодержащих соединений, восстановительное аминирование). Свойства аминов Основность, реакции (алкилирование, ацилирование, нуклеофильное присоединение к карбонильной группе). Защита аминогруппы. Термическое разложение гидроксидов тетраалкиламмония по Гофману. Взаимодействие первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов с азотистой кислотой. Окисление аминов. Реакции электрофильного замещения в бензольном ядре ароматических аминов.

Диазосоединения. Диазо- и азосоединения. Соли диазония. Диазотирование первичных ароматических аминов. Агенты диазотирования Нитрозирование *втор.* и *трет.* аминов. Поведение солей диазония в щелочной среде. Реакции диазосоединений с выделением азота. Термическое разложение арилдиазония (реакция Шимана и образование фенолов), реакция с иодид-ионом, замещение диазогруппы на водород. Реакция Зандмейера для введения галоген-, циано-, нитрогрупп.. Реакции диазосоединений без выделения азота (восстановление, образование триазенов, азосочетание, требования к азо- и диазокомпонентам). Примеры азокрасителей (метилоранж). Диазометан. строение, реакция с кислотами.

Фенолы и хиноны. Методы синтеза фенолов (щелочное плавление солей сульфокислот, арилгалогенидов, диазосоединений, кумольный метод). Свойства фенолов (кислотность, таутомерия, синтез простых и сложных эфиров, перегруппировка Фриса, электрофильное замещение, в том числе карбоксилирование по Кольбе, формилирование по Реймеру-Тиману, Вильсмейеру, перегруппировка (аллиловых эфиров фенолов (Кляйзена), окисление фенолов, ароксильные радикалы.

Хиноны. Получение *о*- и *п*-бензохинонов, семихинон, хингидрон. Хлоранил. Свойства хинонов: окислительно-восстановительные реакции, 1,4-присоединение, реакция Дильса-Альдера.

Алициклические соединения. Циклоалканы и их производные. Классификация алициклов. Энергия напряжения циклоалканов и ее количественная оценка на основании сравнения теплот образования и теплот сгорания циклоалканов и соответствующих алканов. Типы напряжения в циклоалканах и подразделение циклов на малые, средние циклы и макроциклы. Строение циклопропана, циклобутана, циклопентана, циклогексана. Конформационный анализ циклогексана. Аксиальные и экваториальные связи в конформации "кресло" циклогексана. Конформации моно- и дизамещенных производных циклогексана. Влияние конформационного положения функциональных групп на их реакционную способность на примере реакций замещения, отщепления и окисления.

Методы синтеза соединений ряда циклопропана и циклобутана. Особенности химических свойств соединений с трехчленным циклом. Синтез соединений ряда циклопентана и циклогексана. Синтез соединений со средним размером цикла (ацилоиновая конденсация).

Гетероциклические соединения. Пятичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Пиррол, фуран, тиофен, ароматичность, их производные в природе. Методы синтеза пятичленных гетероциклов. Метод Пааля-Кнорра. Ацидофобность пиррола и фурана и электрофильное замещение в пирроле, фуране и тиофене. Ориентация электрофильного замещения. Особенности химических свойств пиррола (кислотность пиррола, алкилирование Li, Na, K и Mg производных). Особенности химических свойств фуранов (реакция с бромом, реакция Дильса-Альдера.

Конденсированные пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Индол. Производные индола в природе (триптофан, скатол, серотонин, гетероауксин. Индиго.). Синтез индолов по Фишеру. Механизм. Сравнение свойств индола и пиррола. Ориентация электрофильного замещения в индоле.

Шестичленные гетероциклы. Пиридин, ароматичность, основность. Производные пиридина в природе (витамины, никотин, NADP).

Химические свойства пиридина. Основность, Алкилирование, Реакции электрофильного замещения. N-окись пиридина, получение и использование в синтезе. Особенности химических свойств метилпиридинов и винилпиридинов.

Нуклеофильное замещение в 2-, 3-, и 4-хлорпиридинах. Нуклеофильное замещение гидрид-иона на аминогруппу под действием амида натрия (реакция Чичибабина).

Конденсированные шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Хинолин. Синтезы Скраупа и Дёбнера-Миллера. Понятие о механизме этих реакций. Химические свойства хинолинов.

Аминокислоты, пептиды и белки. α -, β -, γ -аминокислоты. Конфигурация природных L-аминокислот. Амфотерность, изоэлектрическая точка. Электрофорез. Химические свойства COOH и NH₂ групп. Хелаты. Бетаины. Поведение при нагревании (ср. с оксикислотами). Синтез сложных эфиров и N-ацилирование – путь к пептидному синтезу. Важнейшие способы синтеза аминокислот: из галогенкарбоновых кислот, синтез Штрекера, алкилирование анионов СН-кислот, энантиоселективный синтез.

Белки. Четыре уровня организации нативных белков.

Углеводы. Углеводы. Классификация углеводов: а) по количеству атомов С; б) по наличию С=О или СНО групп; в) по количеству циклических фрагментов. Альдозы и кетозы. Стереохимия альдоз и кетоз в проекциях Фишера. Циклические полуацетали альдогексоз - глюкопиранозы и глюкофуранозы. α - и β - Аномеры. Формулы Хеуорса для аномерных моносахаридов. Стереохимия. Кольчато-цепная таутомерия углеводов. Эпимеры, аномеры, мутаротация. Химические свойства глюкозы как альдегидспирта: D-фруктоза как представитель кетоз. Дисахариды. Мальтоза, *целлобиоза*, лактоза, сахароза. Восстанавливающие и невосстанавливающие сахара. Полисахариды – крахмал, гликоген, целлюлоза, нитроцеллюлоза, вискозное волокно, производство бумаги.