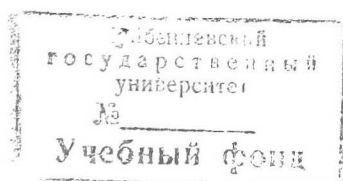


МИНИСТЕРСТВО ОБЩЕГО И ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Кафедра органической химии

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

для студентов-химиков

Часть 2



Издательство "Самарский университет"
1998

*Печатается по решению Редакционно-издательского совета
Самарского государственного университета*

Методическая разработка содержит вопросы и задачи, посвященные оптической изомерии органических соединений и различным монофункциональным производным углеводов. Значительное внимание уделено задачам и упражнениям, построенным с учетом современной теории органических реакций.

Составитель доцент Г.Ф. Названова

Рецензент доцент В. П. Гарькин

3. ОПТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Дайте определение понятия оптической активности вещества. Что является мерой оптической активности? Как она определяется экспериментально?

2. Является ли наличие асимметрического атома углерода достаточным условием оптической изомерии? Дайте определение понятиям: хиральная молекула, хиральный центр, асимметрический атом углерода, энантиомеры, рацемические модификации.

3. Что является необходимым и достаточным условием для существования энантиомеров?

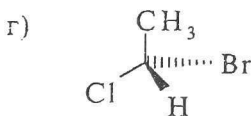
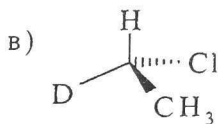
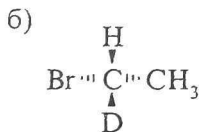
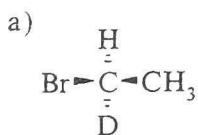
4. Какие физические свойства являются одинаковыми или различными для существования энантиомеров: а) температура кипения; б) температура плавления; в) удельный вес; г) растворимость; д) абсолютная величина удельного вращения; е) знак удельного вращения? Отличается ли рацемическая модификация от энантиомера по физическим свойствам? По химическим свойствам?

5. Дайте определение понятиям: структурные изомеры, стерео-изомеры, конформационные (поворотные) изомеры, геометрические изомеры, оптические изомеры. Сравните физические и химические свойства изомеров: а) бутан и изобутан; б) бутadiен-1,3 и бутин-2; в) *цис*- и *транс*-бутены-2; г) право- и левовращающий 2-бромбутаны; д) *s-цис*- и *s-транс*-бутadiены-1,3.

6. На примере 1-бром-1-фторэтана проиллюстрируйте понятия конформации и конфигурации.

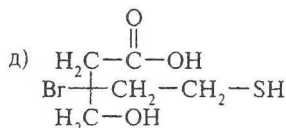
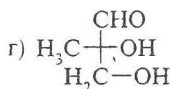
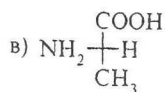
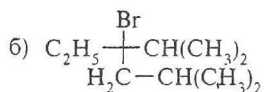
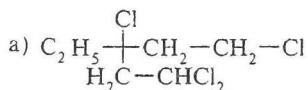
7. Сформулируйте правила составления проекционных формул Фишера и правила обращения с ними на бумаге.

8. Нарисуйте фишеровские проекции следующих соединений:

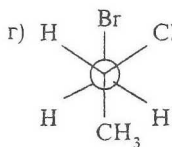
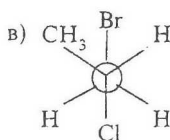
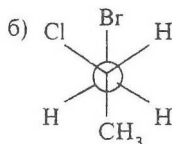
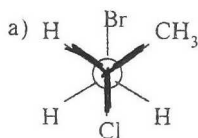


9) Раскройте понятия: относительная конфигурация и абсолютная конфигурация. Назовите левовращающий и правовращающий глицериновый альдегиды по *R,S*-номенклатуре.

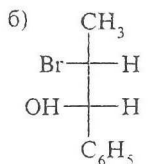
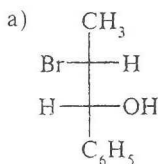
10. Определите абсолютные конфигурации следующих соединений:

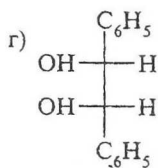
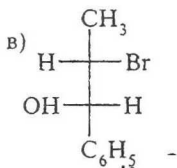


11. С помощью проекций Ньюмена показано несколько конформаций 1-бром-2-хлорпропанов. Определите, одинаковы ли они по конфигурации асимметрического атома углерода:



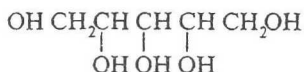
12. Среди приведенных ниже соединений найдите энантиомеры, диастереомеры и мезо-форму:





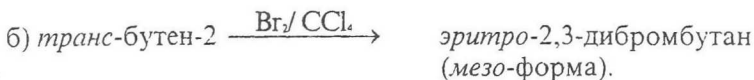
Определите абсолютную конфигурацию (*R* или *S*) каждого асимметрического атома. Отнесите стереоизомеры к *эритро*- или *трео*-формам.

13. Сколько оптически активных изомеров, рацематов или *мезо*-форм имеет соединение:

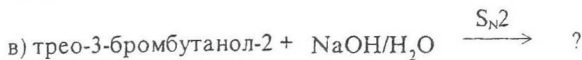
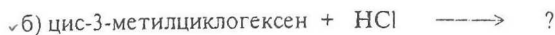
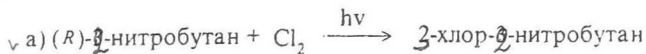


✓ 14. Какими методами можно разделить рацемическую модификацию на энантиомеры? Изложите сущность химического метода. Поясните его на примере расщепления рацемической молочной кислоты $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$. *Гамма-радикал*

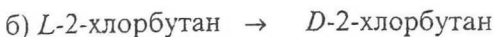
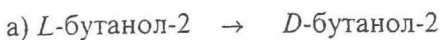
✓ 15. Опираясь на механизм реакции электрофильного присоединения, объясните следующие результаты:



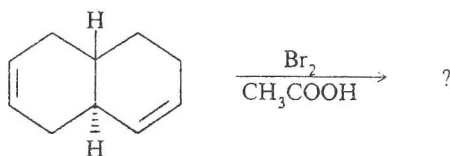
✓ 16. Каков стереохимический результат реакции:



✓ 17. Осуществите следующие превращения:



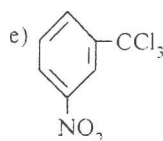
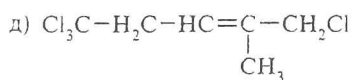
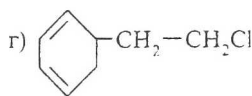
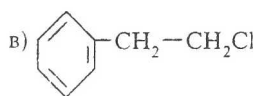
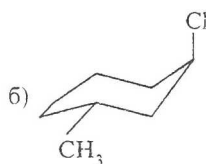
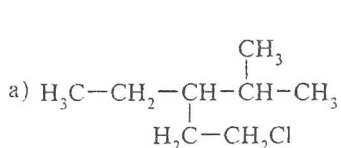
✓ 18. Укажите структуру и конфигурацию продукта реакции:



4. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ

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

2. Назовите следующие соединения:



3. Представьте проекциями Ньюмена 1,2 -дибромэтан в *анти*- и *скошенных* конформациях.

4. Укажите, какое соединение — *м*- или *п*-хлорнитробензол — имеет больший дипольный момент.

5. Расположите в порядке возрастания дипольного момента следующие соединения: хлористый этил, бромистый этил, иодистый этил. Ответ обоснуйте.

6. Какое соединение и почему имеет более высокую температуру кипения: 1-бромбутен-1 или 1-бромбутен-2?

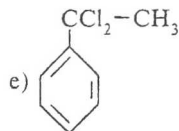
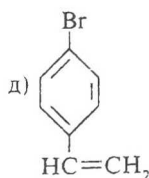
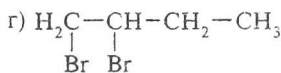
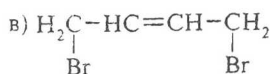
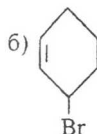
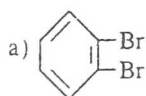
7. Объясните, почему алкилхлориды и алкилбромиды обладают более высоким дипольным моментом (2.02 - 2.15 D), чем арилхлориды и арилбромиды (~1.7D).

8. Объясните, почему при взаимодействии этилового спирта с концентрированной соляной кислотой получается хлористый этил, а при взаимодействии с иодистым водородом — этан. Воспользуйтесь значениями энергий диссоциации связей:

связь	энергия, кДж/моль
H-J	297
H-Cl	427
J-J	151
Cl-Cl	243
C-J	213
C-H	415
C-Cl	326

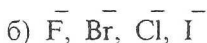
9. Получите бромистый изопропил из следующих соединений: а) пропилена; б) пропана; в) метилацетилена; г) пропилового спирта; д) изопропилового спирта.

10. Используя в качестве одного из исходных веществ ацетилен, получите:

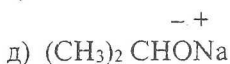
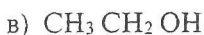
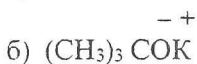


11. Охарактеризуйте полярность и поляризуемость связи C-H, C-Cl, C-Br, C-I. Почему R-I обладают наибольшей реакционной способностью в реакциях нуклеофильного замещения?

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



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



Дайте объяснения.

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

15. На примере гидролиза оптически активного галогенпроизводного $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{Cl})\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$



разберите $\text{S}_{\text{N}}1$ механизм и стереохимию реакции. Объясните термины: “обращение конфигурации”, “сохранение конфигурации” “рацемизация”. Перечислите факторы, способствующие $\text{S}_{\text{N}}1$ -реакциям.

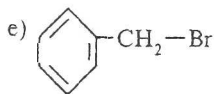
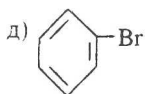
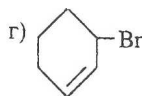
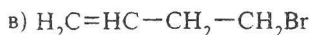
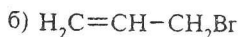
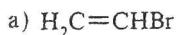
16. Объясните, почему:

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

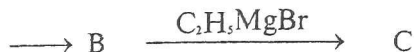
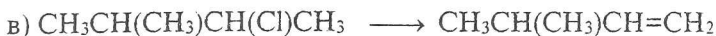
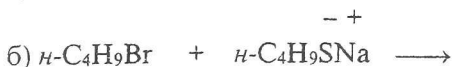
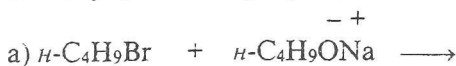
б) 1-хлорбутен-2 дает смесь изомерных нитрилов при реакции со спиртовым раствором цианида калия;

в) алкилгалогениды легче подвергаются элиминированию под действием этилата натрия, чем этилмеркаптида натрия, в то время как реакция замещения галогена легче осуществляется при действии последнего.

17. Укажите, какие из следующих соединений обладают пониженной, повышенной склонностью к S_N -реакциям, почему:



18. Осуществите превращения:



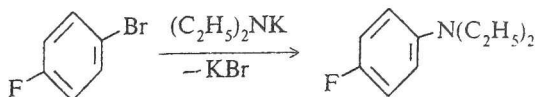
Объясните, почему скорости реакций а) и б) (в этиловом спирте при $25^\circ C$) относятся как 1:1800 соответственно.

19. Предложите наиболее целесообразный путь синтеза 2-хлор-3-бромпропена-1 из пропилена.

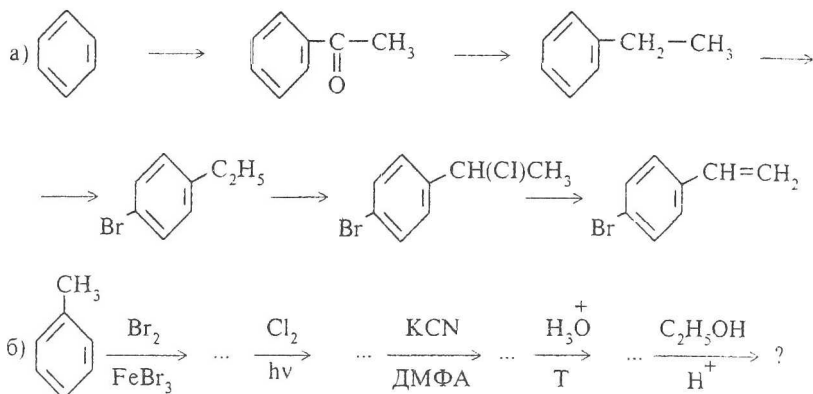
20. Объясните, почему соединения CH_3CHF_2 и CH_3CF_3 инертны к нуклеофильным агентам.

21. Бромистый бензил реагирует с водой и муравьиной кислотой с образованием бензилового спирта. Скорость этой реакции не зависит от концентрации воды. В тех же условиях *n*-метилбензилбромид реагирует в 58 раз быстрее. Объясните эти факты.

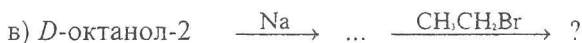
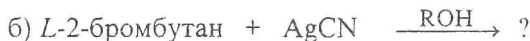
22. Объясните результат следующей реакции:



23. Осуществите превращения :



24. Предскажите стереохимический результат реакций :



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

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

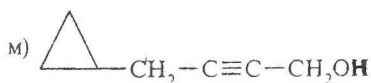
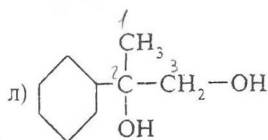
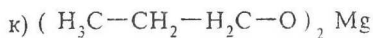
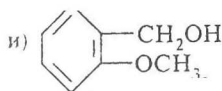
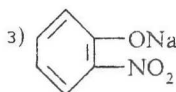
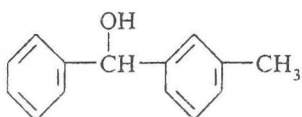
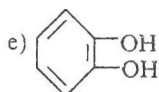
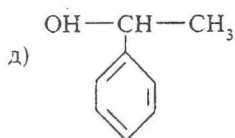
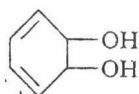
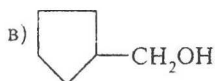
27. При нитровании *n*-бромхлорбензола было выделено соединение состава $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrClNO}_2$, которое при кипячении с концентрированным раствором щелочи превращается в соединение $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_3$. Какое строение имеет продукт нитрования и продукт его щелочного гидролиза?

5. СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

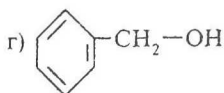
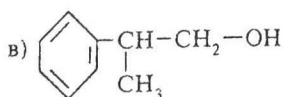
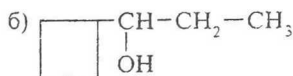
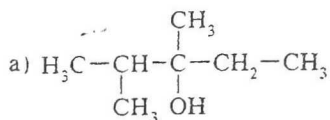
1. Назовите перечисленные ниже соединения по международной номенклатуре :

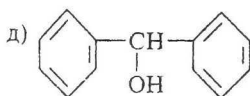
а) пропил-*трет*-бутилкарбинол

б) метил-*втор*-бутилкарбинол

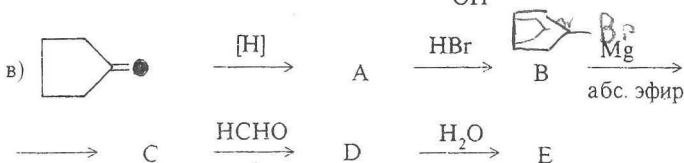
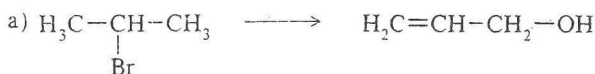


2. Получите реакцией Гриньяра следующие спирты:

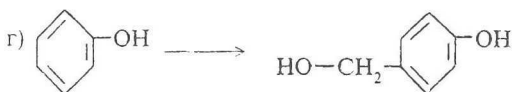




3. Осуществите превращения:



(Указать преимущественное направление реакции)



4. Объясните, почему спирты являются более слабыми основаниями, чем аммиак. Расположите в порядке возрастания основности следующие соединения: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, H_2O , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$. Ответ аргументируйте.

5. Расположите соединения в порядке увеличения их кислотности:

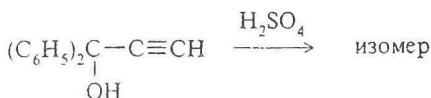
а) $\text{O}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$:

б) фенол, *n*-нитрофенол, *m*-нитрофенол, 3,4-динитрофенол. Дайте объяснения.

6. Как изменяется кислотность *m*-, *o*-, *p*-оксиацетофенонов по сравнению с кислотностью фенола?

7. Объясните, почему реакционная способность спиртов с галогеноводородами падает в ряду аллиловый > *трет*-бутиловый > изопропиловый: пропиловый < метиловый. Почему первичные спирты реагируют с HCl только в присутствии ZnCl_2 ?

8. Приведите структуру продукта реакции:



9. Сравните химические свойства фенола и бензилового спирта. Как относятся эти соединения к действию реагентов:

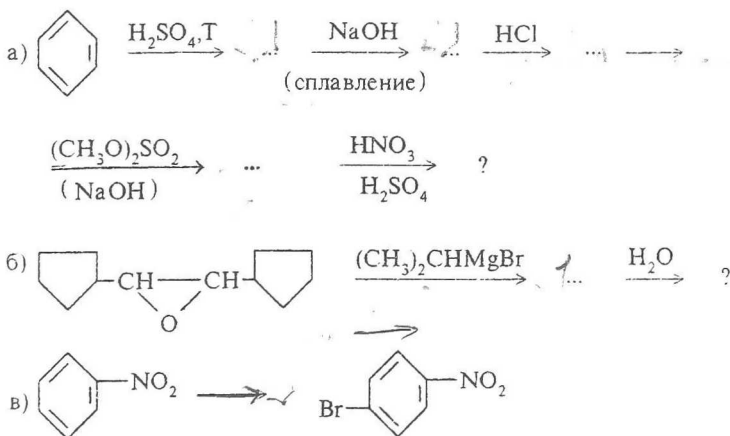
- а) Na ; б) NaOH(H₂O) ; в) CH₃COOH (H₂SO₄); г) PCl₅;
 д) CH₃COCl ? Приведите схемы протекающих реакций.

10. Объясните, почему третичные спирты устойчивы к окислителям в нейтральной и щелочной средах, но легко реагируют с ними в кислой среде. Напишите реакцию 3-метилпентанола-3 с KMnO₄ в воде в присутствии H₂SO₄.

11. Сравните основные и нуклеофильные свойства фенола и фенолята натрия. Какое из этих соединений алкилируется: а) иодистым этилом; б) диметилсульфатом; в) метил-*n*-толуолсульфонатом? Напишите реакции, приведите механизм реакции (а). Что получится, если в качестве алкилирующего агента взять *трет*-бутилбромид?

12. Из этанола и неорганических реагентов получите бутандиол-1,3. Как отличается он по химическим свойствам от изомерного ему бутандиола-2,3?

13. Осуществите превращения:

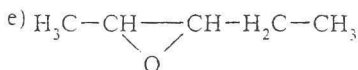
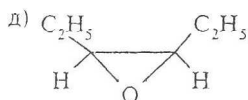
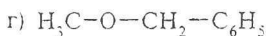
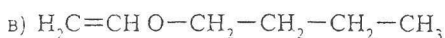
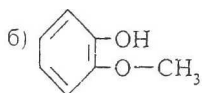
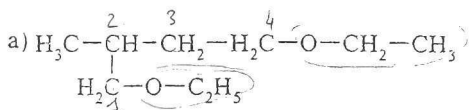


14. Соединение C₅H₈O с CH₃MgBr выделяет 2 моля CH₄. При гидрировании превращается в 2-метилбутанол-2. Каково строение исходного соединения?

15. Установите строение соединения C₇H₈O₂, которое обладает следующими свойствами: а) образует соли со щелочами; б) при нагревании с уксусным ангидридом превращается в вещество C₁₁H₁₂O₄; в) реагирует при нагревании с концентрированной HBr с образованием C₇H₇BrO. Исследуемое соединение можно получить из салицилового альдегида.

6. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ. α-ОКСИДЫ (ЭПОКСИДЫ)

1. Назовите следующие соединения. Где возможно дайте названия эфирам по радикалам:



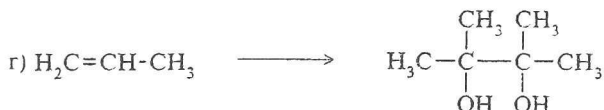
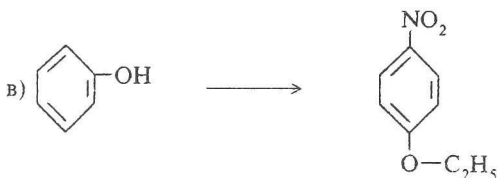
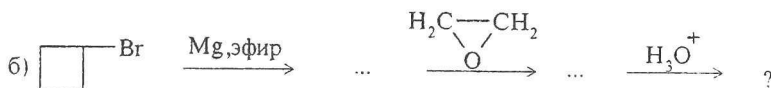
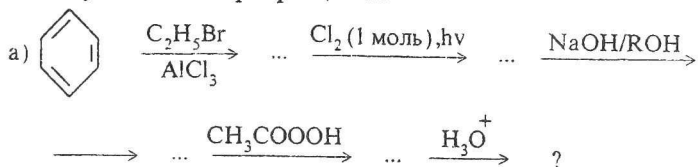
2. Исходя из пропилена получите изопропиловый эфир.

3. Ответьте, почему изопропил-*трет*-бутиловый эфир: а) нельзя получить реакцией Вильямсона; б) практически не образуется дегидратацией соответствующих спиртов в присутствии серной кислоты; в) можно получить реакцией между изобутиленом и изопропиловым спиртом в присутствии кислоты?

4. Какова конфигурация 1-метокси-2-метилбутана, полученного реакцией Вильямсона из (*S*)-2-метилбутанола-1 и иодметана?

5. С помощью реакции Фриделя-Крафтса получите *n*-метоксидифенилметан.

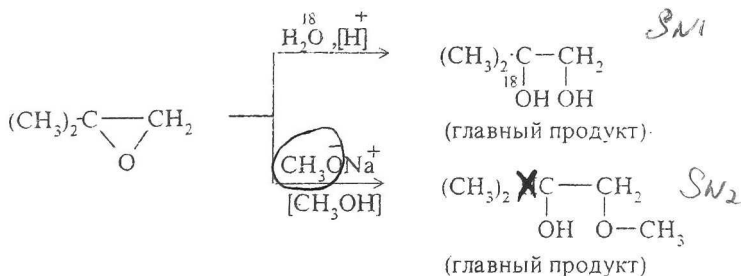
6. Осуществите превращения:



7. Напишите реакции, отличающие простые эфиры от α окисей.

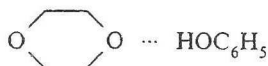
8. В каком растворителе – диэтиловом эфире или *n*-гексane реакция присоединения HBr к олефину будет идти быстрее? Почему?

9. Предложите механизмы, объясняющие различное направление раскрытия эпоксидного кольца у окиси изобутилена в указанных реакциях:



10. Напишите реакции, с помощью которых можно отделить диэтиловый эфир от бромистого этила.

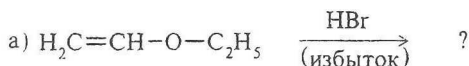
11. Фенол с диоксаном образует водородную связь:



Предскажите, как изменится прочность такой водородной связи при введении в молекулу фенола следующих заместителей:

n-CH₃, *m*-Cl, *n*-NO₂, *m*-CH₃O, *n*-CH₃O.

12. Осуществите превращения:

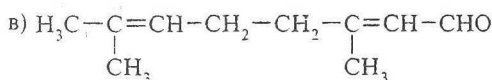
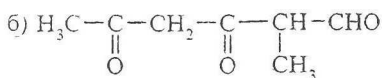
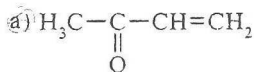


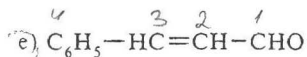
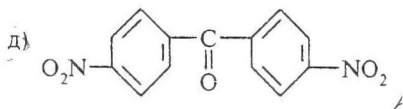
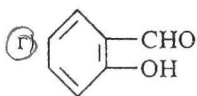
13. При взаимодействии этилена с хлористым водородом в этаноле преимущественно образуется диэтиловый эфир, однако реакция в тех же условиях с иодистым водородом приводит преимущественно к иодэтано. Объясните причину различия этих реакций.

14. Определите строение соединения C₅H₁₂O, при нагревании которого с избытком концентрированной бромистоводородной кислоты образуется смесь двух соединений CH₃Br и C₄H₉Br. Последнее при нагревании со спиртовым раствором щелочи дает бутен-2.

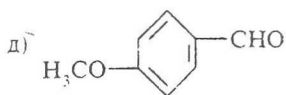
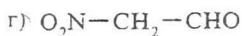
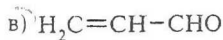
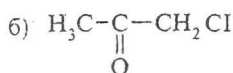
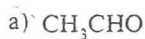
7. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

 Назовите следующие соединения:



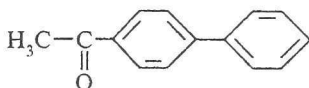
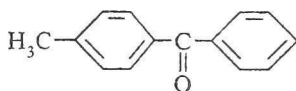
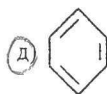
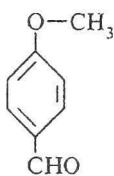
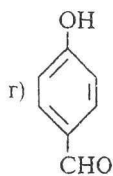


2. Какие электронные эффекты будут проявляться в следующих молекулах:

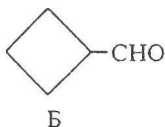
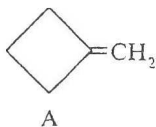
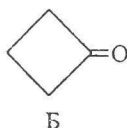
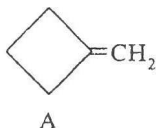


3. Осуществите превращения:





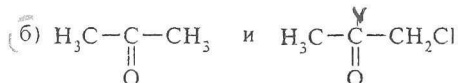
4. Предложите методы синтеза, позволяющие перейти от соединений А к соединениям Б, а также превратить Б в А:



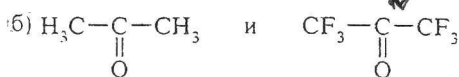
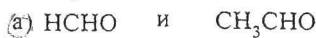
5. В каких реакциях проявляется химическое сходство между группами $>\text{C}=\text{O}$, $>\text{C}=\text{S}$, $>\text{C}=\text{NR}$ и $-\text{C}\equiv\text{N}$?

В чем причина этого сходства?

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



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



8. Поясните, каким образом протонные кислоты и кислоты Льюиса содействуют атаке нуклеофильных агентов по карбонильной группе.

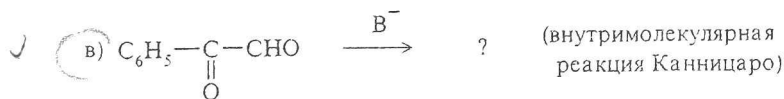
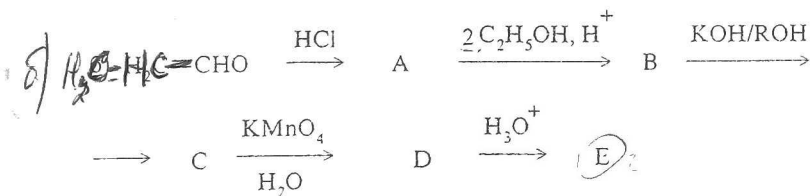
9. Почему абсолютно чистая синильная кислота не реагирует с альдегидами?

10. Укажите наиболее активные атомы водорода в молекулах фенилальдегида и ацетофенона. Опишите методом резонанса строение карбанионов, образующихся из этих молекул при отщеплении протона. Образование какого карбаниона должно протекать легче? Почему?

11. Какие соединения образуются, если метилэтилкетон подвергнуть конденсации типа альдольной?

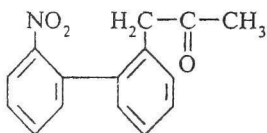
12. Как можно превратить $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ в а) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$; б) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$?

13. Осуществите превращения:



14. Какой продукт образуется в качестве основного при смешанной альдольной конденсации циклопентанкарбальдегида с нитрометаном в щелочной среде?

15. Образование какого нейтрального промежуточного продукта можно ожидать при действии оснований на следующее соединение:



16. Определите строение вещества состава $C_5H_{10}O$, которое реагирует с гидросиламином, бисульфитом натрия, не дает реакции серебряного зеркала, а главными продуктами его окисления являются уксусная кислота и ацетон.

17. Вещество состава $C_{14}H_{10}O_2$ с избытком гидросиламина дает диоксим, а при окислении в качестве единственного продукта образуется бензойная кислота. Установите строение этого вещества.

18. В результате бекмановской перегруппировки оксима ароматического кетона был получен *N*-фениламид *n*-метоксибензойной кислоты. Какое строение имеет оксим? Какова его конфигурация? Напишите структурную формулу кетона, из которого он был получен.

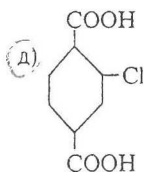
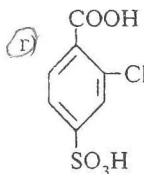
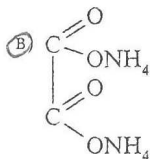
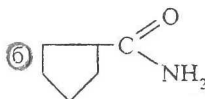
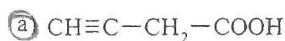
8. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

1. Напишите структурные формулы соединений:

а) *m*-толуиловой кислоты; б) бромангидрида α -бромпропионовой кислоты; в) нитрила β -хлормасляной кислоты; г) фенилуксусной кислоты.

Назовите их по IUPAC-номенклатуре.

2. Назовите следующие соединения:

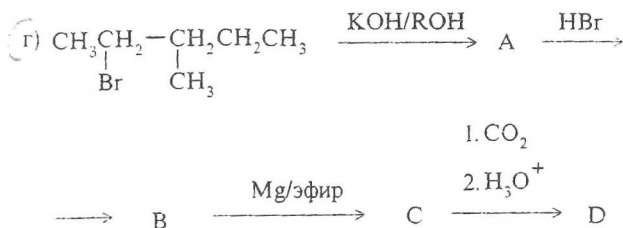


3. Получите соединения:

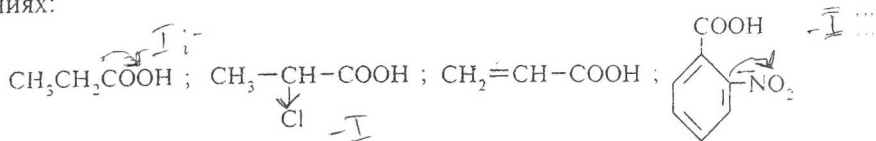
а) пропионовую кислоту из этилена; б) масляную кислоту из пропилового спирта; в) 2-метилбутановую кислоту с помощью реактива Гриньяра; г) бензойную кислоту из толуола, не прибегая к реакции окисления.

4. Получите метиловый эфир циануксусной кислоты из метилового спирта, не прибегая к помощи других органических реагентов.

5. Осуществите следующие превращения:



6. Какие электронные эффекты проявляются в следующих соединениях:



7. Объясните:

а) кислотные свойства карбоновых кислот;
 б) пониженную склонность $>C=O$ -группы в кислотах к реакциям нуклеофильного присоединения.

8. Расположите в ряд по убыванию кислотных свойств следующие кислоты: *а*-бензойную, *п*-толуиловую, *м*-нитробензойную, *п*-хлорбензойную, *о*-нитробензойную, *п*-аминобензойную, *п*-гидроксibenзойную.

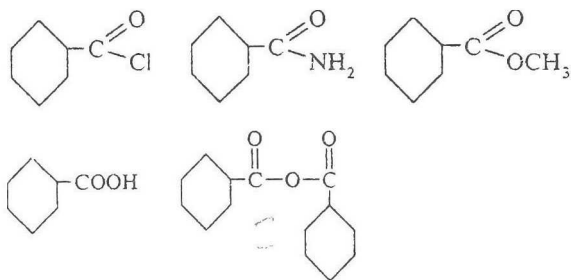
9. Сравните механизм нуклеофильного замещения на примере гидролиза хлористого бутила и хлористого бутирила, отметьте общее в этих механизмах.

10. Объясните следующие факты:

1. Этерификация большинства карбоновых кислот практически не идет без добавления сильной минеральной кислоты.

2. Высокая концентрация минеральной кислоты производит "антикаталитический эффект" - скорость этерификации резко снижается.

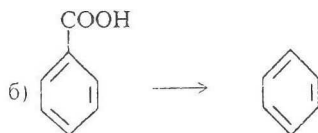
11) Расположите следующие соединения в ряд по увеличению реакционной способности в S_N -реакциях:



Объясните различия, наблюдаемые в реакционной способности этих соединений.

12. Объясните, почему низшие дикарбоновые кислоты являются более сильными кислотами, чем монокарбоновые.

13. Осуществите превращения:



14. Определите строение вещества $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, если оно реагирует со щелочью, а при озонлизе образует муравьиный альдегид и пировиноградную кислоту $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{COOH}$.

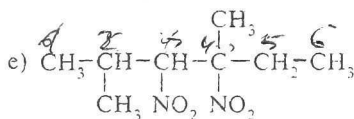
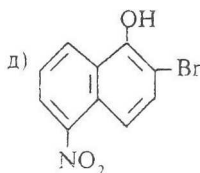
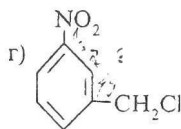
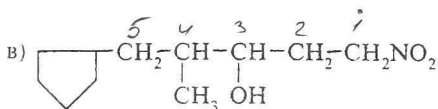
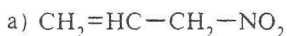
15. Установите структурную формулу и конфигурацию циклического соединения состава $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$, которое с гидрокарбонатом натрия

образует соль $C_5H_4O_4Na_2$. Исходное соединение не образует ангидрид, оптически неактивно, но может быть разделено на энантиомеры.

16. Определите строение вещества состава $C_7H_4OCl_2$, легко гидролизующегося водой до $C_7H_5O_2Cl$, при взаимодействии с аммиаком образующего вещество C_7H_6NOCl , при гидролизе которого получается *n*-хлорбензойная кислота.

9. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

1. Назовите приведенные ниже соединения:



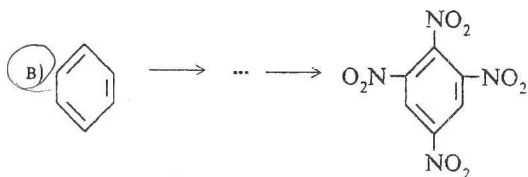
2. Изобразите строение электронной оболочки атома азота, объясните способность азота образовывать соединения с 3 и с 4 ковалентными связями. Приведите примеры.

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

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

5. Осуществите превращения:



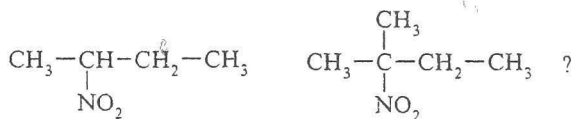
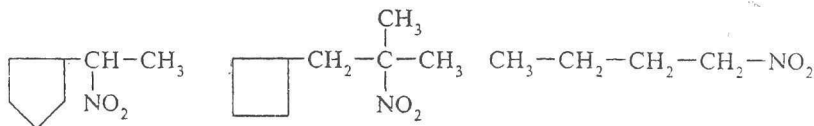


6. Предложите оптимальные условия для превращения бромистого изопропила: а) в 2-нитропропан и б) в изопропилнитрит. S_N1

7. Смесь 2-нитропропана и формальдегида обработана сильным основанием. Каким будет состав реакционной смеси? Какое строение будет иметь главный продукт реакции?

8. 1-Нитропропан реагирует в сильнощелочной среде с 2-нитробутеном-1 с образованием 3,5-динитрогептана. Объясните путь его образования.

9. Какие нитросоединения способны к таутомерным превращениям:

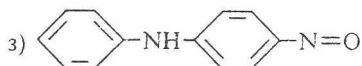
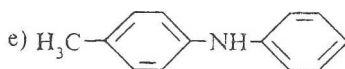
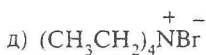
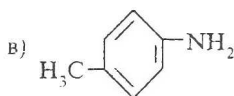
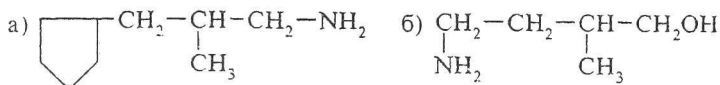


10. С помощью каких реакций можно различить фенилнитрометан и *n*-нитротолуол?

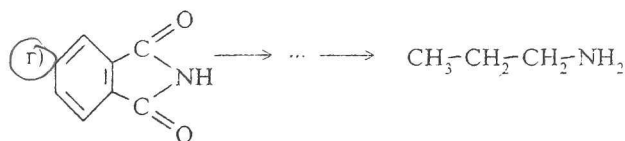
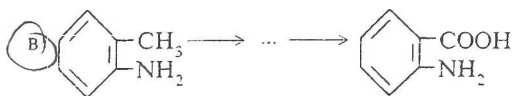
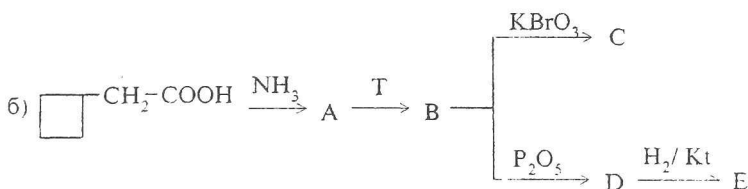
11. Опираясь на механизм S_N2Ar , объясните, почему при нагревании с водным раствором аммиака: а) *n*-нитрохлорбензол превращается в *n*-нитроанилин, б) *m*-нитрохлорбензол в реакцию не вступает; в) у 1-нитро-3,4-дихлорбензола избирательно замещается аминогруппой только один атом хлора (какой?) ?

10. АМИНЫ

1. Назовите следующие соединения:



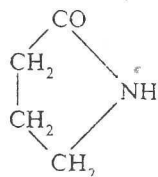
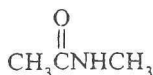
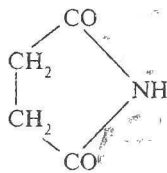
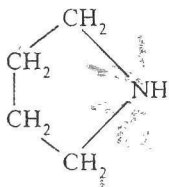
2. Осуществите превращения:



3. Используя толуол в качестве основного исходного продукта, получите следующие соединения: а) анилин б) 4-амино-2-нитробензойную кислоту.

4) Объясните следующие факты: а) 1-аминопентан кипит при более высокой температуре (130°C), чем *n*-пентан (36°C), но при более низкой, чем пентанол-1 (138°C); б) триэтиламин имеет температуру кипения, близкую к температуре кипения триэтилметана (соответственно т. кип. 89.5° и 93.3°C); в) этиламин и диэтиламин хорошо растворяются в воде, а триэтиламин - плохо.

5) Сравните кислотные и основные свойства иминных группировок в следующих соединениях:

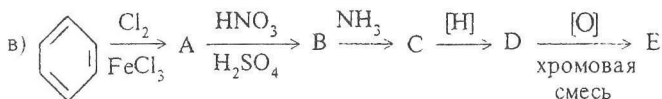
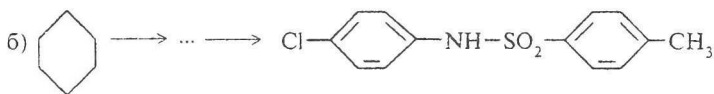
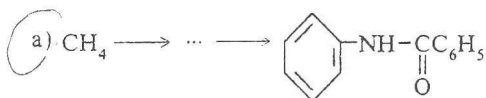


Составьте их ряд по возрастанию основности.

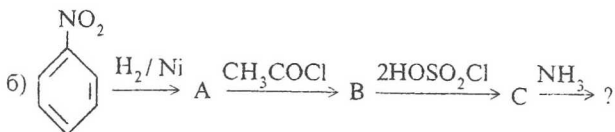
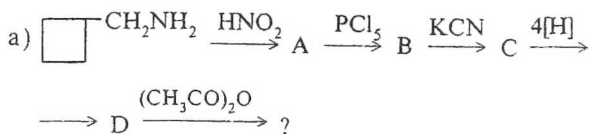
6. *n*-Аминобензойная кислота не является биполярным ионом, в то время как глицин (аминоуксусная кислота) существует в виде биполярного иона. Как можно это объяснить?

7) Расположите соединения в порядке возрастания основности: а) анилин; б) *n*-хлоранилин; в) *n*-толуидин; г) *n*-нитроанилин. Дайте объяснения.

8. Осуществите превращения, называя конечные продукты:



9. Напишите формулы строения промежуточных и конечных продуктов в следующих схемах синтезов:



10. При действии азотистой кислоты на амин состава $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$ выделяется азот и образуется спирт состава $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ и алкен состава C_6H_{12} . Озонолизом последнего получают ацетальдегид и метилэтилкетон. Установите строение амина.

11. Соединение молекулярной формулы $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$, взаимодействуя с азотистой кислотой, образует спирт состава $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$, который при окислении превращается во фталевую кислоту. Напишите формулу строения соединения $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$.

11. ДИАЗО- И АЗОСОЕДИНЕНИЯ. АЗОКРАСИТЕЛИ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений :

а) тетрафторбората *o*-нитрофенилдиазония; б) *n*-толилдиазонийхлорида; в) *m*-метоксифенилдиазониййодида; г) *n*-этоксифенил-*син*-диазотата калия; д) *n*-фторфенил-*анти*-диазогидроксида.

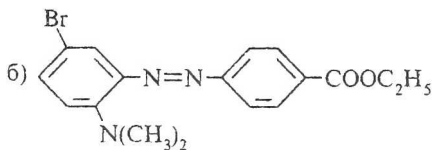
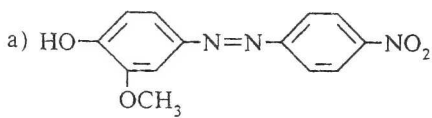
2. Чем различаются по строению диазо- и азосоединения? К какому из этих классов относятся соединения, приведенные в первом задании. Объясните следующие понятия : азогруппа, диазониевая группа, диазогруппа.

3. Приведите структурные формулы соединений:

а) 4-нитро-4'-диметиламиноазобензола; б) 3-карбокси-4- гидроксизобензола; в) 5-(*n*-нитрофенилазо)-2-диметиламинобензолсульфокислоты.

4. Какую реакцию называют диазотированием? В каких условиях она проводится? Напишите структурные формулы диазотирующих агентов, образующихся при взаимодействии азотистой кислоты со следующими кислотами: а) соляной; б) бромистоводородной; в) серной. Напишите реакцию диазотирования *n*-толуидина нитритом натрия в солянокислой среде. Рассмотрите механизм.

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

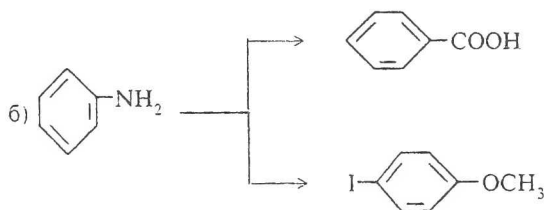


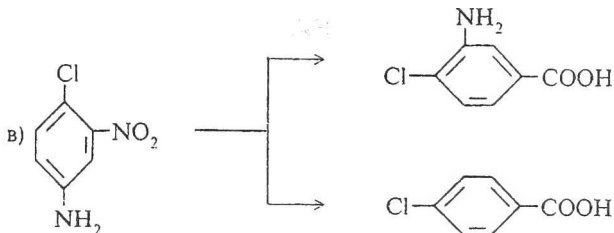
Укажите оптимальные условия реакции азосочетания и объясните, почему происходит изменение окраски при подкислении растворов указанных соединений?

6. Охарактеризуйте влияние заместителей в бензольном кольце диазосоединения на скорость азосочетания. Расположите приведенные ниже катионы в порядке возрастания их реакционной способности при взаимодействии с фенолом: а) *o*-бромфенилдиазония; б) *n*-сульфогенилдиазония; в) *o*-нитрофенилдиазония; г) *n*-толилдиазония; д) *n*-метоксифенилдиазония.

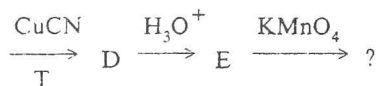
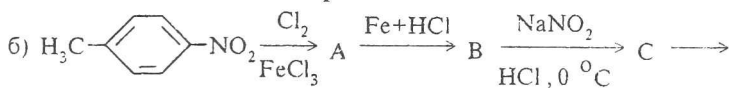
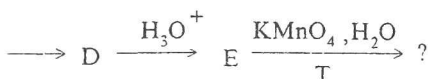
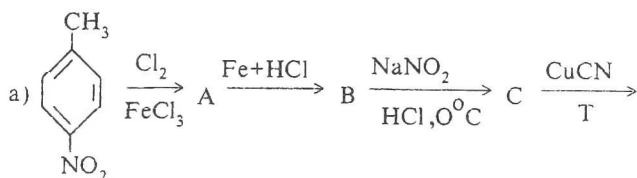
7. С хлоридом фенилдиазония в обычных условиях нафтол-2 реагирует по положению 1, 2-метилнафтол-1- по положению 4, а 1-метилнафтол-2 в реакцию не вступает. Объясните причины этого явления.

8. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения:





9. Осуществите превращения:



10. Какую реакцию называют дезаминированием? Назовите соединения, образующиеся при восстановлении *м*-бромфенилдиазонийхлорида фосфорноватистой кислотой. Используя на одной из стадий реакцию дезаминирования, предложите схемы получения из бензола указанных соединений: а) *м*-бромхлорбензола; б) *м*-толуидина.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Веселовская Т.К. , Мачинская И.В. , Пржиялговская Н.М. Вопросы и задачи по органической химии. М. : Высшая школа, 1988.
2. Альбицкая В. М. , Серкова В.И. Задачи и упражнения по органической химии. М. : Высшая школа , 1983.
3. Барле Р. , Пьер Ж.-Л. Пособие для изучающих органическую химию / Пер. с фр. Н.Д. Антонова, Ю.А. Устынчук. М. : Мир ,1971.
4. Гото Т. , Хирата И. , Стоут Г. Современная органическая химия в вопросах и ответах / Пер. с англ. Н. С. Зефилов. М. : Мир, 1971.
5. Шабаров Ю.С. Органическая химия. М. : Химия, 1994. Ч .1,2.
6. Терней А. Современная органическая химия / Пер. с англ. Под ред. Н.Н. Суворова. М. : Мир, 1981. Т.1, 2.
7. Задачи и упражнения по органической химии. М. : Изд-во МГУ, 1971.

СОДЕРЖАНИЕ

3. Оптическая изомерия органических соединений.....	3
4. Галогенпроизводные.....	6
5. Спирты и фенолы.....	11
6. Простые эфиры. α -Оксиды (эпоксиды).....	14
7. Альдегиды и кетоны.....	16
8 Карбоновые кислоты и их функциональные производные	20
9. Нитросоединения.....	23
10. Амины.....	25
11. Диазо- и азосоединения. Азокрасители.....	27
Литература.....	30