

## ВОПРОСЫ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ (часть 2)

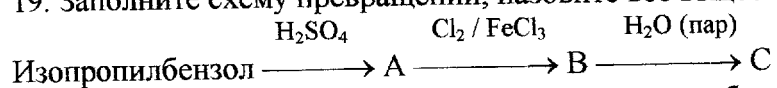
1. Алифатические нитросоединения. Промышленный способ получения газофазным нитрованием алканов. Жидкофазное нитрование алканов азотной кислотой (реакция М.И.Коновалова, ее механизм). Строение нитросоединений. СН-кислотность. Таутомерия. Реакции с карбонильными соединениями, с азотистой кислотой. Восстановление нитрогруппы.
2. Алифатические амины. Классификация. Способы получения из галогеналканов, нитроалканов, нитрилов карбоновых кислот, амидов карбоновых кислот. Строение аминов, их свойства. Амины как основания, как нуклеофильные реагенты. Реакции алкилирования, ацилирования, взаимодействие с азотистой кислотой.
3. Аминокислоты. Классификация.  $\alpha$ -Аминокислоты. Оптическая активность. Общие методы синтеза  $\alpha$ -аминокислот. Строение моноаминомонокарбоновых кислот в кристаллическом состоянии. Равновесие в растворах в зависимости от рН среды. Изозлектрическая точка. Химические превращения за счет обеих функциональных групп. Отношение  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -аминокислот к нагреванию.
4. Циклоалканы. Природные источники. Методы синтеза алициклических соединений (дегалогенирование, циклизация алифатических дикарбоновых кислот, синтез на основе малонового эфира, диеновый синтез). Реакционная способность циклоалканов в зависимости от размера цикла. Структурная и стереоизомерия циклоалканов. Теплота сгорания как мера напряженности цикла. Особенности электронного строения циклопропана.
5. Понятие ароматичности. Правило Хюккеля. Ароматические системы карбо- и гетероциклического рядов.
6. Бензол. Строение бензола. Формула Кекуле. Реакции бензола и его гомологов, не противоречащие формуле Кекуле. Экспериментальные данные, не согласующиеся со структурой Кекуле. Современные представления о строении бензола. Данные физико-химических методов исследования. Атомно-орбитальная модель молекулы бензола. Энергия стабилизации бензола и других Аренов. Правило ароматичности Хюккеля.
7. Реакции электрофильного замещения в ряду аренов (галогенирование, алкилирование, ацилирование, нитрование, сульфирование). Генерирование электрофильных частиц, ответственных за протекание реакций. Влияние заместителей на скорость и ориентацию реакции замещения.
8. Реакции нуклеофильного замещения в соединениях ряда бензола. Экспериментальное подтверждение их протекания по различным механизмам для хлорпроизводных, содержащих донорный или акцепторный заместитель в бензольном ядре.
9. Гомологи бензола. Методы синтеза. Механизм реакции Фриделя-Крафтса. Химические свойства. Использование изопропилбензола для синтеза фенола. Получение стирола, его практическое значение.
10. Галогенарены. Синтез хлор, бром, иод и фторпроизводных (галоген связан с кольцом). Введение галогена в алифатическую цепь. Механизм реакций. Строение и реакционная способность на примере хлорбензола. Реакции с разрывом связи углерод – галоген и реакции электрофильного замещения в бензольном ядре. Реакционная способность соединений с галогеном в боковой цепи
11. Ароматические сульфокислоты. Реакция сульфирования. Сульфирующие агенты. Сульфирование бензола и его гомологов, особенности реакции сульфирования. Строение бензолсульфокислоты. Реакции арилсульфокислот, приводящие к их производным, реакции замещения сульфогруппы. Реакции электрофильного замещения. Значение арилсульфокислот в органическом синтезе
12. Нитроарены. Нитрование бензола и его гомологов, введение нитрогруппы в ароматическое кольцо и боковую цепь. Нитрующие агенты и механизмы реакций нитрования в ядро и в боковую цепь. Строение нитроаренов, их реакционная способность. Возможность по-

- лучения полинитроаренов. Реакции электрофильного замещения на примере нитробензола. Влияние нитрогруппы на подвижность атомов водорода в фенилнитрометане. Влияние нитрогруппы на подвижность атома хлора в *m*- и *o*-нитрохлорбензоле.
13. Ароматические амины. Классификация. Синтез из нитросоединений, галогенаренов. Строение анилина. Влияние донорных и акцепторных заместителей на основность аминогруппы (солеобразование, алкилирование, ацилирование, взаимодействие с азотистой кислотой). Влияние аминогруппы на реакционную способность ароматического ядра, особенности проведения реакций нитрования и сульфирования.
  14. Ароматические диазосоединения. Реакция диазотирования, условия ее проведения. Механизм реакции. Равновесие превращения диазосоединений в растворе в зависимости от pH среды. Химические превращения диазосоединений: реакции, протекающие с выделением азота (замещение диазогруппы на гидроксил, галогены, циано – и нитрогруппы, водород), их значение в органическом синтезе. Реакция азосочетания, ее практическое значение.
  15. Фенолы. Промышленные способы получения фенола (из бензолсульфокислоты, хлорбензола, кумола). Строение фенола. Химические превращения за счет гидроксильной группы и бензольного кольца. Кислотные свойства, влияние заместителей в кольце на кислотные свойства гидроксильной группы. Электрофильное замещение. Фенолформальдегидные смолы.
  16. Ароматические альдегиды. Способы получения: окисление гомологов бензола, гидролиз арилдигалогенметанов, формилирование, восстановление хлорангидридов карбоновых кислот. Строение бензальдегида, реакции при участии альдегидной группы с различными нуклеофильными реагентами. Реакции Перкина, Канницаро, бензоиновая конденсация. Электрофильное замещение.
  17. Ароматические карбоновые кислоты. Общие методы синтеза: окисление гомологов бензола, гидролиз арилтрихлорметанов и нитрилов. Одноосновные карбоновые кислоты. Строение. Влияние заместителей в ароматическом кольце на кислотные свойства карбоксильной группы. Химические превращения с участием карбоксила и реакции электрофильного замещения в бензольном кольце (влияние карбоксильной группы).
  18. Ароматические дикарбоновые кислоты. Синтез фталевой и терефталевой кислот, их свойства. Использование производных этих кислот в органическом синтезе, в том числе для получения высокомолекулярных соединений.
  19. Амино- и оксикислоты ароматического ряда. Синтез *p*-амино- и *o*-аминобензойной (антраниловой) кислот. Получение салициловой (*o*-оксибензойной) кислоты. Химические свойства этих кислот, использование в органическом синтезе, в том числе для получения лекарственных препаратов.
  20. Пятичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом (пиррол, фуран, тиофен). Ароматичность. Зависимость свойств от природы гетероатомов (кислотно-основные свойства, участие в реакциях присоединения и электрофильного замещения).
  21. Пятичленные гетероциклические соединения с двумя гетероатомами (пиразол, имидазол, оксазол, тиазол). Строение, ароматический характер. Пиразол, имидазол. Строение. Кислотно-основные свойства. Реакции электрофильного замещения: направление, используемые реагенты в реакциях галогенирования, нитрования, сульфирования.
  22. Шестичленные гетероциклические соединения с двумя атомами азота. Строение пиримидина, его химические свойства. Кислородные производные пиримидина. Таутомерия. Барбитуровая кислота, барбитураты.
  23. Нитрозтилен. Строение. Свойства. Взаимодействие с СН-кислотами.
  24.  $\alpha$ -Аминоизовалериановая кислота. Строение. Свойства. Синтез с использованием ацетиламиноаланонового эфира.
  25. Циклопропан. Строение. Свойства.
  26. Бензолсульфокислота. Синтез. Строение. Химические превращения.

27. Влияние нитрогруппы на строение и свойства ароматических соединений, содержащих галоген, окси- и аминогруппу.
28. Анилин. Строение. Свойства.
29. Азосоединения. Реакции азосочетания. Азокрасители.
30. Фенолфталеин и флуоросцеин. Получение, строение, применение.
31. Бензальдегид. Строение. Свойства.
32. Фталевый ангидрид. Использование в органическом синтезе (глифталевые смолы, получение фенолфталеина, фталымид, применение его в синтезе аминокислот, для получения антраниловой кислоты).
33. Салициловая кислота. Синтез из фенола (реакция Кольбе). Химические свойства (реакции с участием обеих функциональных групп). Аспирин. Салол.
34. Антраниловая кислота. Строение. Свойства. Использование для получения индиго.
35. Высокмолекулярные соединения, получаемые из ароматических веществ методами полимеризации и поликонденсации (полистирол, фенолформальдегидные и глифталевые смолы, полиэтилентерефталат).
36. Нафталин. Строение. Химические свойства: реакции электрофильного замещения (нитрование, сульфирование), окисление кислородом воздуха в присутствии пятиокси ванадия.
37. Пиррол. Строение. Свойства.
38. Фуран. Строение. Свойства.
39. Тиофен. Строение. Свойства.
40. Фурфурол. Строение. Реакционная способность.
41. Индол. Строение. Свойства.
42. Пиридин. Строение. Свойства.
43. Хинолин. Строение, химические свойства. Реакции электрофильного и нуклеофильного замещения.
44. Барбитуровая кислота. Синтез, строение, лекарственные препараты, содержащие цикл триоксипиримидина.

1. Из индола и необходимых веществ синтезируйте  $\beta$ -индолилуксусную и 3-( $\beta$ -индолил)пропионовую кислоты. Каково практическое значение этих веществ?
2. Определите строение вещества  $C_3H_7O_2N$ , если оно реагирует с азотистой кислотой, растворяется в щелочи, в присутствии оснований реагирует с уксусным альдегидом, а при нагревании с 85% серной кислотой превращается в пропионовую кислоту. Напишите уравнения всех названных реакций, приведите механизм реакции с уксусным альдегидом и назовите все вещества.
3. Установите строение соединения состава  $C_3H_7O_2N$ , если известно, что оно обладает амфотерными свойствами, с метиловым спиртом образует соединение состава  $C_4H_9O_2N$ , а при нагревании превращается в продукт, обладающий кислотными свойствами.
4. Как и на основании каких свойств можно различить бензол и тиофен?
5. Объясните, почему при нагревании *p*-хлортолуола с концентрированным раствором щелочи при  $300^\circ C$  образуется смесь двух продуктов: *n*-гидрокситолуол и *m*-гидрокситолуол (*n*-крезол и *m*-крезол). Приведите механизм реакции.
6. Установите строение соединения  $C_8H_8O$ , которое взаимодействует с гидразином, гидросульфитом натрия, вступает в реакцию Канниццаро, а в результате нагревания с концентрированным раствором перманганата калия превращается в терефталевую кислоту.
7. Установите строение соединения состава  $C_9H_{12}$ , при окислении которого получается бензолтрикарбоновая кислота. Бромирование исследуемого соединения в присутствии  $FeCl_3$  приводит к единственному продукту реакции.
8. Объясните, почему при нагревании с водным раствором аммиака: а) *n*-нитрохлорбензол превращается в *n*-нитроанилин, а *m*-нитрохлорбензол в этих условиях не изменяется; б) у 1-нитро-3,4-дихлорбензола в тех же условиях избирательно замещается на аминогруппу только один атом галогена.
9. Установите строение соединения состава  $C_6H_{12}O$ , которое при действии уксусного ангидрида превращается в соединение  $C_8H_{14}O_2$ , а при окислении в жестких условиях – в адипиновую (1,6-гександиовую) кислоту.
10. Установите строение соединения состава  $C_8H_8O$ , которое реагирует с фенолгидразином, дает реакцию серебряного зеркала, а при окислении в жестких условиях превращается в изофталевую кислоту.
11. Установите строение углеводорода состава  $C_8H_6$ , если известно, что он обесцвечивает бромную воду, образует осадок при взаимодействии с аммиачным раствором оксида серебра, а при окислении дает бензойную кислоту. Приведите уравнения реакций.
12. Исходя из  $\gamma$ -пиколина, синтезируйте гидразид изоникотиновой кислоты, затем введите его в реакцию с ванилином (4-окси-3-метоксибензальдегидом). Каково практическое применение обоих веществ?
13. Из бензола и необходимых веществ синтезируйте амид сульфаниловой кислоты. Каково практическое значение этого соединения?
14. Установите строение соединения состава  $C_8H_{10}O$ , которое дает цветную реакцию с  $FeCl_3$ , метилируется диметилсульфатом в щелочной среде. При окислении продукта метилирования образуется *p*-метоксибензойная кислота.
15. Из бензола и других необходимых веществ синтезируйте *p*-нитроанилин и фенол, используйте их для получения 4-нитро-4'-оксиазобензола.
16. Используя в качестве исходного продукта *m*-динитробензол, синтезируйте *m*-фторнитробензол.
17. Почему при каталитическом алкилировании бензола бромпропаном а присутствии хлорида алюминия главным продуктом реакции является изопропилбензол?
18. Установите строение оптически активного соединения состава  $C_4H_{11}N$ , которое с соляной кислотой образует вещество  $C_4H_{12}NCl$ . При взаимодействии исследуемого вещества с азотистой кислотой выделяются пузырьки газа.

19. Заполните схему превращений, назовите все вещества:



20. Синтезируйте 4-нитро-4'-N,N-диметиламиноазобензол, исходя из соответствующих азо- и диазосоставляющих.

21. Из  $\beta$ -пиколина синтезируйте амид никотиновой кислоты. Какова биохимическая роль полученного соединения?

22. Из пиридина синтезируйте  $\alpha$ - и  $\beta$ -оксипиридины.