

## Список экзаменационных вопросов по органической химии для 311 группы (весна 2010 г.)

1.  $\alpha,\beta$ -Непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения в реакциях конденсации и окисления. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения (галогеноводороды, спирты, бисульфит натрия, HCN, металлоорганические соединения, амины). Участие в реакциях диенового синтеза. Селективное восстановление и окисление. Спектральные характеристики  $\alpha,\beta$ -непредельных альдегидов и кетонов.
2. Фенолы и хиноны. Окислительные превращения фенолов. Хиноны и их свойства. Ароксильные радикалы. Многоатомные фенолы: пирокатехин, резорцин, гидрохинон, флороглюцин. Роль производных фенолов в биологических процессах. Особенности реакций электрофильного замещения в ароматическом кольце фенолов. Галогенирование, сульфирование, нитрование, нитрозирование, алкилирование и ацилирование. Карбоксилирование фенолов: реакция Кольбе. Формилирование фенолов: реакция Реймера-Тимана. Перегруппировка Фриса. Перегруппировка Кляйзена. Спектральные характеристики фенолов и хинонов.
  3. Дикарбонильные соединения.  $\alpha$ -Дикарбонильные соединения. Глиоксаль, диацетил. Методы получения. Особенности реакционной способности.  $\beta$ -Дикарбонильные соединения. Синтез и свойства. Енольные формы и их металлические хелаты. Спектральные характеристики дикарбонильных соединений. Особенности спектров ЯМР  $\beta$ -дикарбонильных соединений.
4. Методы синтеза карбоновых кислот: окисление первичных спиртов и альдегидов, алкенов, алкинов, алкилбензолов; гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот; синтез на основе металлоорганических соединений; синтезы на основе малонового эфира. Получение муравьиной и уксусной кислот в промышленности. Строение карбоксильной группы. Физико-химические свойства кислот: ассоциация, диссоциация, влияние заместителей на кислотность. Галогенирование кислот по Гелю-Фольгарду-Зелинскому. Пиролитическая кетонизация, электролиз по Кольбе, декарбоксилирование по Хундиккеру. Спектральные характеристики карбоновых кислот и их производных.
5. Галогенангидриды карбоновых кислот. Получение с помощью галогенидов фосфора, тионилхлорида, оксалилхлорида, фосгена, бензоилхлорида. Взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, гидразин, металлоорганические соединения). Восстановление до альдегидов по Розенмунду и комплексными гидридами металлов. Взаимодействие диазометана с галогенангидридами карбоновых кислот (реакция Арндта-Эйстердта). Ангидриды. Методы получения: дегидратация кислот с помощью  $P_2O_5$  и фталевого ангидрида, ацилирование солей карбоновых кислот хлорангидридами. Реакции ангидридов кислот. Спектральные характеристики ангидридов и галогенангидридов.
6. Сложные эфиры. Методы получения: этерификация карбоновых кислот, ацилирование спиртов и их алкоголятов ацилгалогенидами и ангидридами, алкилирование карбоксилат-ионов, реакции кислот с диазометаном, алкоголиз нитрилов. Методы синтеза циклических сложных эфиров - лактонов. Реакции сложных эфиров: гидролиз (механизм кислотного и основного катализа), аммонолиз, переэтерификация; взаимодействие с магнием- и литийорганическими соединениями, восстановление до спиртов и альдегидов комплексными гидридами металлов. Спектральные характеристики сложных эфиров.

7. Сложноэфирная и ацилоиновая конденсации. Ацетоуксусный эфир и синтезы на его основе. Кето-енольная таутомерия эфиров  $\beta$ -кетокислот, амбидентный характер енолят-иона. Спектральные характеристики  $\beta$ -кетокислот.
8. Амиды. Методы получения: ацилирование амиака и аминов, пиролиз карбоксилатов аммония, гидролиз нитрилов, изомеризация оксимов по Бекману. Синтез циклических амидов - лактамов. Гидролиз, восстановление до аминов, дегиратация амидов. Понятие о секстетных перегруппировках. Перегруппировки Гофмана и Курциуса. Спектральные характеристики амидов.
9. Нитрилы. Методы получения: дегиратация амидов кислот (с помощью  $P_2O_5$ ,  $SOCl_2$ ,  $POCl_3$ ), алкилирование амбидентного цианид-иона. Гидролиз, аммонолиз, восстановление комплексными гидридами металлов до аминов, взаимодействие с литий- и магнийорганическими соединениями. Спектральные характеристики нитрилов.
10. Двухосновные кислоты. Методы синтеза: окислительное расщепление циклоолефинов и циклических кетонов, окисление полиалкилбензолов. Щавелевая кислота, диэтилоксалат в сложноэфирной конденсации. Малоновая кислота, синтезы с малоновым эфиром, реакция Михаэля, конденсации с альдегидами (Кневенагель). Янтарная кислота, ее ангидрид, имид, N-бромсукцинимид. Адипиновая кислота. Конденсация Дикмана. Ацилоиновая конденсация эфиров дикарбоновых кислот как метод синтеза средних макроциклов. Фталевая и терефталевая кислоты. Промышленные методы получения. Фталевый ангидрид, фталимид и его использование в синтезе.
11.  $\alpha,\beta$ -Непредельные кислоты. Методы синтеза: дегиратация оксикислот, реакция Кневенагеля, реакция Виттига, Реакция Перкина, синтез коричных кислот. Реакции присоединения по двойной связи. Стереохимия присоединения галогена и гидроксирования перекислотами и по Вагнеру ( $KMnO_4$ ). Фумаровая и малеиновая кислоты. Спектральные характеристики  $\alpha,\beta$ -непредельных кислот.
12. Нитроалканы. Спектральные характеристики нитроалканов. Методы синтеза. Строение нитрогруппы. Кислотность и таутомерия нитроалканов. Реакции нитроалканов с азотистой кислотой. Конденсация с карбонильными соединениями. Восстановление в амины.
13. Ароматические нитросоединения. Спектральные характеристики нитроаренов. Получение в реакции нитрования. Восстановление нитроаренов в кислой и щелочной среде. Промежуточные продукты восстановления нитрогруппы (нитрозосоединения, арилгидроксиламины, азокси-, азо- и гидразосоединения). Бензидиновая перегруппировка. Избирательное восстановление одной нитрогруппы в полинитроаренах.
14. Амины. Спектральные характеристики аминов. Классификация аминов. Общие методы получения. Алкилирование по Гофману, восстановление азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, нитросоединений и азидов. Синтез Габриэля. Перегруппировки Гофмана и Курциуса. Восстановительное аминирование карбонильных соединений. Реакция Манниха.
15. Основность алифатических и ароматических аминов и факторы, ее определяющие. Основность в газовой фазе и в растворах. Роль сольватации. Протонные губки. Амины как нуклеофилы, одно- и двухэлектронные доноры. Ацилирование и алкилирование аминов. Защита аминогруппы. Методы разделения и идентификации первичных, вторичных и третичных аминов. Разложение четвертичных аммониевых оснований по Гофману. Четвертичные аммониевые соли как катализаторы межфазного переноса.

16. Диазотирование первичных ариламинов. Кислотно-основные превращения солей арилдиазония. Реакции диазосоединений с выделением азота: замена диазогруппы на водород, галогены, гидроксил, циано-группу. Арилдиазониевые соли как предшественники металлоорганических соединений (А.Н.Несмеянов) и реагенты радикального арилирования аренов и непредельных соединений. Электрофильный характер арилдиазониевых солей в реакциях без выделения азота: переход к арилгидразинам, азосочетание. Триазены, их таутомерия, превращение в соли диазония. Условия азосочетания, азо- и диазосоставляющие. Азокрасители, зависимость их строения от pH среды. Индикаторы.
17. Особенности реакционной способности аминов ароматического ряда. Влияние заместителей в ароматическом ядре на кислотные и основные свойства ариламинов. Особенности реакций электрофильного замещения (нитрование, сульфирование, галогенирование, нитрозирование).
18. Методы генерирования карбенов фотолизом и каталитическим термолизом диазосоединений, синтез из тозилгидразонов (реакция Бэмфорда-Стивенса), получение в реакциях  $\alpha$ -элиминирования галоидоводородов из полигалогенидов под действием сильных оснований. Строение и свойства карбенов. Триpletные и синглетные карбены. Факторы, определяющие устойчивость. Стабильные карбены. Реакции присоединения по кратным связям и внедрения по C-H-связям.
19. Природа ароматичности пятичленных гетероциклов. Спектральные характеристики. Общие стратегии построения пятичленных гетероциклов (синтез из дикарбонильных соединений, из  $\alpha$ -галоидкарбонильных соединений, 1,3-диполярное присоединение). Синтез фурана, тиофена, пиррола. Пиразол и имидазол. Гистидин.
20. Реакции гидрирования и окисления пятичленных гетероциклов. Диеновый синтез с участием гетероциклов. Реакции электрофильного замещения в ряду пятичленных гетероциклов. Нитрование, сульфирование, галоидирование, ацилирование, формилирование. Металлические производные пиррола и их реакции.
21. Общие синтетические стратегии построения шестичленных гетероциклов. Пиридин. Спектральные характеристики. Электронное строение. Синтез производных пиридина. Реакции с алкилгалогенидами, комплексы с бромом и серным ангидридом. Электрофильное замещение в пиридиновом кольце (нитрование, сульфирование, галогенирование). N-Оксид пиридина и его использование в органическом синтезе. Реакции пиридина с нуклеофилами (реакция Чичибабина, реакция с едким кали, реакция с литийорганическими соединениями). Таутомерия  $\alpha$ - и  $\gamma$ -окси- и  $\alpha$ - и  $\gamma$ -аминопиридинов. C-H-кислотность пиколинов и пиридиниевых солей. Реакции пиридина и пиридиниевых солей с раскрытием цикла.
22. Индол. Синтез индола по Фишеру. Химические свойства. Электрофильное замещение. Реакции металлических производных индола. Оксопроизводные индола. Лактам-лактимная таутомерия. Индиго и индигоидные красители. Порфириин, получение, свойства и спектральные характеристики. Металлические комплексы порфиринов. Природные порфирины - хлорофилл и гем. Общие представления об их роли в живой природе.
23. Хинолин и изохинолин. Спектральные характеристики. Основность. Методы синтеза. Окисление и восстановление. Нитрование, сульфирование. Нуклеофильные реакции хинолина. Конденсации с участием  $\alpha$ -метильной группы в хинолиновом ряду.
24. Омыляемые липиды и их классификация. Простые омыляемые липиды - жиры, масла и воска. Сложные омыляемые липиды - фосфолипиды, сфинголипиды, гликолипиды. Основные жирные кислоты, структурные компоненты омыляемых

липидов. Свойства омыляемых липидов. Общие представления об их биологических функциях. Биосинтез жирных кислот в организме и биологическое окисление жирных кислот. Перекисное окисление липидов.

25. Терпены. Классификация терпенов. Ациклические терпены - мирцен, гераниол, цитраль, сквален. Основные моно- и бициклические терпены: стереохимия терпенов. Ментол и камфора. Биосинтез терпенов. Мевалоновая кислота и изопентилпирофосфат, диметилаллилпирофосфат как предшественники терпенов и терпеноидов.
26. Стероиды. Строение, стереохимия. Классификация стероидов и их биологические функции. Андрогены, гестагены, эстрогены и кортикостероиды.
27.  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\omega$ -Аминокислоты. Строение и основные методы синтеза. Свойства аминокислот: кислотные и основные свойства; изоэлектрическая точка; алкилирование и ацилирование аминогруппы; этерификация. Образование оснований Шиффа. Циклические амиды - лактамы и дикетопиперазины. Реакции с азотистой кислотой. Спектральные характеристики аминокислот. Природные заменимые и незаменимые  $\alpha$ -аминокислоты. Стереохимия  $\alpha$ -аминокислот. Реакции  $\alpha$ -аминокислот с 2,4-динитрохлорбензолом, фенилизотиоцианатом, ксантопротеиновая и биуретовая реакции. Качественная цветная реакция с нингидрином. Биологически важные реакции  $\alpha$ -аминокислот с участием пиридоксальфосфата. Общие представления о биосинтезе аминокислот. Окислительное дезаминирование аминокислот.
28. Роль углеводов в природе, их классификация и номенклатура. Моносахариды, принципы доказательства строения пиранозы и фуранозы. Конформации пираноз. Формулы Фишера и Хеурта. Гликозидный гидроксил, его специфические свойства. Спектральные характеристики моносахаридов.
29. Селективные реакции моносахаридов: переход к альдоновым и сахарным кислотам, к многоатомным спиртам, примеры изменения конфигурации некоторых хиральных центров моноз, образование гидразонов и озаонов, расщепление C-C связей по Руффу, по Волю, с помощью йодной кислоты. Удлинение углеродных цепей углеводов: методы Килиани-Фишера, Кочеткова-Дмитриева. Монозы как хиральные синтоны при получении различных биологически активных соединений (антибиотики).
30. Дисахариды, их основные типы. Сахароза, лактоза, мальтоза, их отношение к окислителям, кислотное и ферментативное расщепление. Полисахариды. Крахмал, целлюлоза, гликоген, их роль в природе и практическое использование (пищевое сырье, искусственные волокна, взрывчатые вещества и т. д.). Биосинтез глюкозы. Метаболизм глюкозы. Спиртовое брожение.

### **Типовые задачи из экзаменационных билетов по органической химии для 311 группы (весна 2008 г.)**

1. Из пиррола и простейших спиртов получите N-метил-2-бром-5-этилпиррол. Опишите спектр ЯМР-<sup>1</sup>H этого соединения, указав тип спиновой системы, примерные значения КССВ и химических сдвигов.

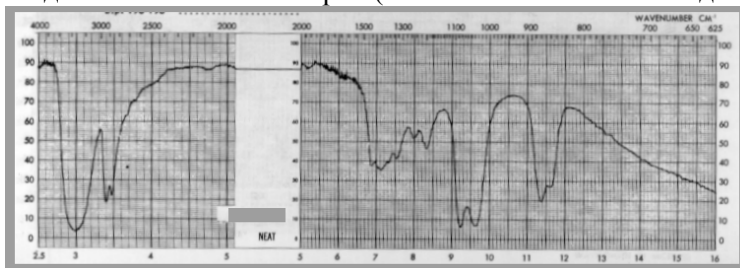
- Из бензола и других необходимых реагентов получите фенилглиоксаль  $\text{PhC(O)CHO}$ . Как реагирует это соединение при нагревании со щелочью? Как избирательно прометиловать функциональные группы в соединении, образовавшемся при обработке глиоксала щелочью? Опишите его спектр ЯМР- $^1\text{H}$ , указав тип спиновой системы, примерные значения КССВ и химических сдвигов.
- Предложите схему синтеза валилглицилаланина из свободных аминокислот с указанием структур промежуточных продуктов, условий введения и снятия необходимых защитных групп и образования пептидных связей (2 балла).
- При обработке трипептида **A** 2,4-динитрофторбензолом и последующем гидролизе были получены желтое кристаллическое соединение  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_6$  (**B**), растворимое в хлороформе, а также белое кристаллическое высокоплавкое вещество **B**, в нем не растворимое. В области спектра ЯМР- $^1\text{H}$  соединения **B** от 0 до 4 м.д. присутствуют следующие сигналы:

химические сдвиги (м.д.)	Мультиплетность	относительная интенсивность
0,96	дублет	3
1,05	дублет	3
2,25	сл. мультиплет	1
3,60	дублет	1

Спектр ЯМР- $^1\text{H}$  соединения **B** в растворе  $\text{D}_2\text{O}$  содержит дублет (1:1) при 1,1 м.д. и квадруплет (1:3:3:1) при 3, 7 м.д. с соотношением интенсивностей 3:1. Определите строение трипептида (3 балла).

- Известно, что при длительном хранении на воздухе масла и жиры, содержащие непредельные жирные кислоты, подвергаются перекисному окислению, что приводит к «прогорканию» масла. Напишите схему перекисного окисления линолевой кислоты  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$  и укажите структуры образующихся при этом продуктов (2 балла).
- При полном гидролизе сложного липида **A** получены в эквимольных соотношениях фосфорная кислота и 4 органических вещества **B** – **D**. Определите структуру **A**, если известно следующее:
  - Вещества **B** и **B** представляют собой вязкие бесцветные высококипящие жидкости, хорошо растворимые в воде и не растворимые в углеводородах. Спектр ЯМР- $^1\text{H}$  соединения **B** в растворе  $\text{D}_2\text{O}$  содержит дублет (1:1) в более сильном поле и квинтет (1:4:6:4:1) в более слабом поле с соотношением интенсивностей 4:1. В спектре **B** в растворе дейтерохлороформа присутствует дополнительно еще один уширенный синглет, расположенный в более слабом поле, чем два названные выше, с относительной интенсивностью 3.
  - Вещество **B** является основанием и образует кристаллический гидрохлорид с т.пл.  $83^\circ$ . Спектр ЯМР- $^1\text{H}$  соединения **B** в растворе  $\text{D}_2\text{O}$  содержит два триплета (1:2:1) с соотношением интенсивностей 1:1. В масс-спектре (химическая ионизация) **B** присутствует единственный пик  $m/e$  62.
  - Соединения **Г** и **Д** гидрофобны. **Г** – масло при комнатной температуре, которое застывает около  $10^\circ\text{C}$ . Это вещество реагирует с йодом и в условиях перекисного окисления образует пеларгоновую  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$  и азелаиновую  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$  кислоты.
  - Твердое белое вещество **Д** в спектре ЯМР- $^{13}\text{C}$ , записанном при развязке от протонов, содержит 16 синглетов, а в его спектре ЯМР- $^1\text{H}$  в дейтерохлороформе наблюдается синглет в самом слабом поле при 10,8 м.д. и группа сигналов в сильном поле. Это вещество плавится при  $64^\circ\text{C}$ . Его молекулярная масса (масс-спектрометрия FAB) равна 256.

7. Соединение **A** представляет собой вязкую высококипящую жидкость, которая смешивается с водой в любых отношениях. В спектре ЯМР-<sup>1</sup>H **A** содержится два сигнала с химическими сдвигами 3,68 м.д. и 4,35 м.д. и соотношением интегральных интенсивностей 2:1, а в спектре ЯМР-<sup>13</sup>C – только один сигнал. ИК- спектр **A** (тонкая пленка чистой жидкости) дан ниже:



Пары **A** при давлении 1 мм.рт.ст. были пропущены через кварцевую трубку при температуре 900<sup>0</sup>С (флэш-пиролиз), и продукты собраны в кварцевый приемник, охлаждаемый жидким азотом. После окончания флэш-пиролиза температура приемника была повышена до -78<sup>0</sup>С, и в него было добавлено небольшое количество тщательно очищенного полностью дейтерированного диметилового эфира (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O ( т.кип.-24<sup>0</sup>С ), который был использован как растворитель для измерения спектров ЯМР. При -78<sup>0</sup>С 0,5 мл полученного раствора было перемещено в предварительно охлажденную до той же температуры кварцевую ампулу для измерения спектра ЯМР-<sup>1</sup>H. В спектре присутствуют 4 сигнала равной интенсивности, принадлежащие соединению **B**. Сигналы протонов А, В и С имели вид квадруплетов с равными интенсивностями компонентов в каждом из них (спектр типа АМХ). Сигнал D имел вид уширенного синглета. Значения химических сдвигов и расщеплений приведены в таблице.

Протон	Химич.сдвиг(м.д.)	КССВ( Гц.)
A	3,91	J <sub>AB</sub> 1,8; J <sub>AC</sub> 6,5.
B	4,13	J <sub>AB</sub> 1,8; J <sub>BC</sub> 14,0;
C	6,27	J <sub>AC</sub> 6,5; J <sub>BC</sub> 14,0;
D	5,46	(уширенный синглет)

**B** быстро превращается в соединение **B** при комнатной температуре, которое представляет собой легкокипящую жидкость (т.кип.20,8<sup>0</sup>С) с резким запахом и содержит в спектре ЯМР-<sup>1</sup>H дублет при 2,12 м.д. и квадруплет при 9,70 м.д. (J = 2,8Гц) с соотношением интегральных интенсивностей 3:1.

1. Определите структуры **A**, **B**, **B**.
2. Предложите механизм превращения **B** в **B**.

8. Соединения **A** и **B** представляют собою бесцветные жидкости с температурами кипения 106,2<sup>0</sup>С и 74<sup>0</sup>С соответственно. В их ИК- спектрах присутствуют интенсивные полосы поглощения при 1715 см<sup>-1</sup>(**A**) и 1740 см<sup>-1</sup> (**B**). В спектре ЯМР-<sup>1</sup>H соединения **A** наблюдаются только два синглета с химическими сдвигами δ 1,10 м.д. и 1,95 м.д. и соотношением интегральных интенсивностей 3:1. По данным масс-спектрометрии, молекулярная масса **A** равна 100. Соединение **B** также дает в спектре ЯМР-<sup>1</sup>H только два синглета с химическими сдвигами δ 1,10 м.д. и 9,50 м.д., соотношение интегральных интенсивностей которых равно 9:1. В его спектре ЯМР <sup>13</sup>C содержатся 3 сигнала с химическими сдвигами 23,4 м.д., 44,2 м.д. и 205,6 м.д.

При взаимодействии **A** и **B** в присутствии сильного основания образуется соединение **C**, в спектре ЯМР-<sup>1</sup>H которого наблюдаются два синглета с химическими сдвигами δ 1,10 м.д. и 1,17 м.д. и два дублета при 6,40 м.д. и 7,00 м.д. с расщеплением между компонентами 15,0 Гц. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов составляет 9:9:1:1. Вещество **C** реагирует с HBr, образуя вещество **D**, в спектре ЯМР-<sup>1</sup>H которого наблюдаются два синглета с химическими сдвигами δ 1,08 м.д. и 1,13 м.д., а также три мультиплета (дублеты дублетов) при 2,71 м.д. с расщеплениями 1,9 Гц и 17,7 Гц, при 3,25 м.д. с расщеплениями 10,0 Гц и 17,7 Гц и при 4,38 м.д. с расщеплениями 1,9

Гц и 10,0 Гц. Соотношение интегральных интенсивностей этих пяти сигналов в спектре составляет 9:9:1:1:1.

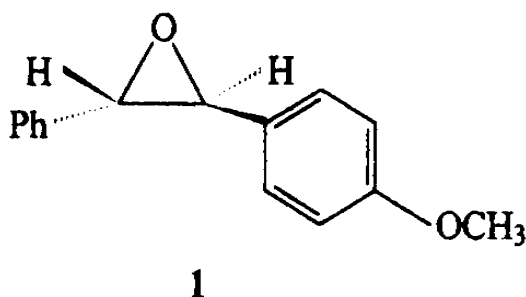
Определите строение соединений **A**, **B**, **C** и **D**.

Сделайте заключение о стереохимии соединения **C**.

Проведите отнесение сигналов в спектрах ЯМР- $^1\text{H}$  всех соединений и в спектре ЯМР- $^{13}\text{C}$  соединения **B**.

Предложите наиболее простой путь синтеза **A** из доступных исходных веществ.

9. В Ваше распоряжение предоставлены бромистый бензил, трифенилфосфин, бутиллитий, *p*-метоксибензальдегид и *m*-хлорнадбензойная кислота. Используя их, синтезируйте оксиран **1**. Охарактеризуйте спектр ЯМР- $^1\text{H}$  полученного соединения.



10. Соединение **A** в присутствии основания образует соединение **B**, которое при обработке раствором гипохлорита калия в диоксане с выходом около 50% дает вещество **B**. Расшифруйте цепь превращений, если известно:

**A**- бесцветная жидкость с т.кип.  $56^{\circ}\text{C}$ , которая легко смешивается с водой и органическими растворителями. В спектре ЯМР- $^1\text{H}$  дает один сигнал, и два сигнала – в спектре ЯМР- $^{13}\text{C}$ , а в ИК-спектре содержит интенсивную полосу поглощения при  $1728\text{ см}^{-1}$ .

**B** – бесцветная жидкость с т.кип.  $128,3^{\circ}\text{C}$ . Растворимость в воде при  $20^{\circ}\text{C}$  составляет 3%. Спектр ЯМР- $^1\text{H}$  содержит 4 сигнала (3:3:3:1).

**B** – кристаллическое вещество в виде бесцветных пластинок;

ИК-спектр (KBr,  $\nu\text{ см}^{-1}$ ): 3500-2300; 1690, 1630, 925.

ЯМР- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  м.д.): 11,17 (синглет, 1H); 5,67 (септет,  $J = 1$  Гц, 1H); 2,17 (дублет,  $J = 1$  Гц, 3H); 1,90 (дублет,  $J = 1$  Гц, 3H).

Сделайте отнесение сигналов в спектре ЯМР- $^1\text{H}$  соединения **B**.

Напишите механизм для последней стадии **B**→**B**.

11. Смесь бензальдегида и этилового эфира хлоруксусной кислоты при  $-10^{\circ}\text{C}$  добавили к раствору метилата натрия в метаноле. После выдерживания при комнатной температуре в течение нескольких часов реакционную смесь нейтрализовали эквимольным количеством уксусной кислоты и вылили в ледяную воду. После экстракции эфиром, высушивания эфирной вытяжки сульфатом натрия, отгонки растворителя и фракционирования с выходом 90% получили соединение с брутто-формулой  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ . Напишите схему реакций, определите структуру полученного соединения, охарактеризуйте его ИК-спектр и спектр ЯМР- $^1\text{H}$ .

12. Непредельный кетон  $C_6H_5CH_2CO(CH=CH)CH_2C_6H_5$  был обработан 1%-ным раствором NaOD в тяжелой воде. Как изменится кластер молекулярного иона в масс-спектре кетона после такой обработки? Все ли неароматические протоны обмениваются на дейтерий в этом кетоне?

13. Соединение **A** ( $C_6H_{12}O$ ) было получено из 1-бромпентана через промежуточный продукт **B**. Спектральные характеристики **A** и **B** приведены ниже. Напишите схему превращений, укажите реагенты и условия проведения реакций.

**B**, ИК-спектр (тонкий слой,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 2980-2880, 2260 (инт.), 1475, 1375.

ЯМР- $^{13}C$  – 6 сигналов.

Масс-спектр (электронный удар, 70 эВ):  $M^+$  - 97;  $(M+1)^+$  - интенсивность 7% от пика  $M^+$ .

**A**, ИК-спектр (тонкий слой,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 2960, 2940, 2720, 1730 (инт.).

ЯМР- $^1H$  ( $\delta$ , м.д.,  $CDCl_3$ ): 9,73 (т.  $J=1,8$  Гц, 1H), 2,6-2,2 (м.2H), 1,9-1,1 (м.6H), 0,9 (т.  $J=7,8$  Гц, 3H).

14. Соединение **A** (бесцветная жидкость с т. кип.  $56^0$ ) содержит в спектре ЯМР- $^1H$  только один синглет с химическим сдвигом 2,1 м.д. и два сигнала в спектре ЯМР- $^{13}C$ . При взаимодействии с этилацетатом в присутствии сильных оснований (гидрид, амид или алкоголяты натрия) после обработки реакционной смеси разбавленной кислотой **A** образует соединение **B**, спектр ЯМР- $^1H$  которого в растворе  $CCl_4$  приведен на рис. 1.

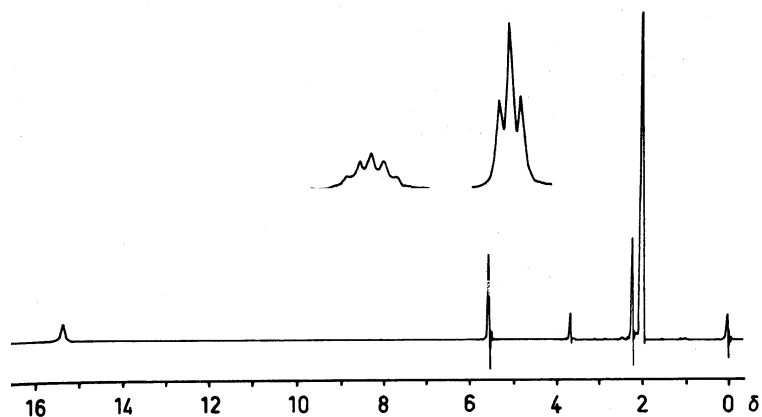


Рис.1. Спектр 5% раствора соединения **B** в  $CCl_4$ . На верхней врезке представлены сигналы с химическими сдвигами 2,16 м.д. (триплет) и 3,46 м.д. (септет) при растяжке шкалы в 10 раз. Расстояние между компонентами мультиплетов составляет 0,96 Гц.

Соотношение интенсивностей сигналов при 1,98 м.д. (синглет) и 2,16 м.д. (триплет) в этом спектре составляет 4.14 : 1. (Стандартная точность интегрирования в ЯМР- $^1H$  составляет около 2%). В спектре ЯМР- $^1H$  **B**, записанном в растворе  $D_2O$ , исчезают все сигналы, кроме синглета при 1,98 м.д. и сигнала при 2,16 м.д., который при этом превращается в синглет, а отношение их интегральных интенсивностей становится равным 1,07 : 4.

1. Определите структуры **A** и **B**.
2. Приведите уравнение реакции получения **B** и ее механизм.
3. Сделайте отнесение сигналов в спектрах ЯМР- $^1H$  **A** и **B**.
4. Объясните, почему в спектре ЯМР- $^1H$  **B**, записанном в растворе  $D_2O$ , исчезла часть сигналов, изменилась мультиплетность и отношение интенсивностей.

15. 4-Метоксибензойная кислота была обработана хлористым тионилем. Образовавшееся соединение **1** действием диазометана было превращено в вещество **2**, которое при нагревании с аммиачным раствором гидроксида серебра дало соединение **3**. Этот продукт был подвергнут нагреванию с водным раствором KOH, что привело к образованию кристаллического белого вещества **4**. Расшифруйте эту цепочку превращений, используя



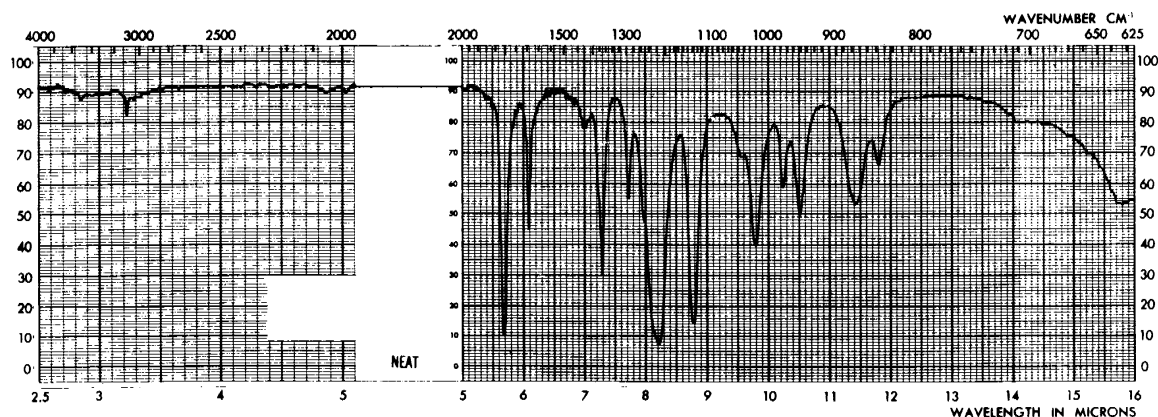
спектральные характеристики **2 – 4**, приведенные в таблице. Сделайте отнесение частот в ИК-спектрах и сигналов в спектрах ЯМР-<sup>1</sup>H.

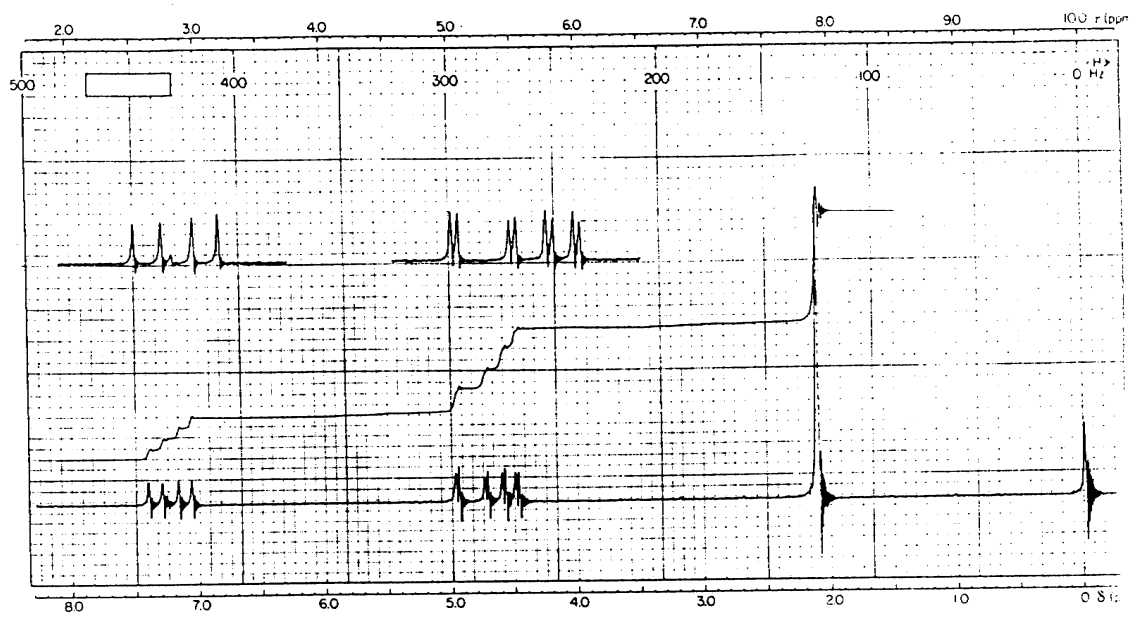
Соединение	Частоты в ИК-спектре (см <sup>-1</sup> )	Химические сдвиги, интенсивности и КССВ ЯМР- <sup>1</sup> H
<b>1</b>	1770;1740.	8,04 м.д. (2H) и 6,92 м.д. (2H), (AA'XX'-мультиплет); 3,90 м.д. (сингл., 3H).
<b>2</b>	2105.	7,70 м.д. (2H) и 6,87 м.д. (2H), (AA'XX'-мультиплет); 5,86 м.д. (1H, сингл.); 3,85 м.д. (сингл., 3H).
<b>3</b>	3340; 3160; 1635.	7,75-6,75 м.д. (2 H, широкий сигнал); 7,19 м.д. (2H) и 6,84 м.д. (2H), (AA'XX'-мультиплет); 3,74 м.д. (3H, сингл.); 3,25 (2H, сингл.).
<b>4</b>	3400-2500 (шир. сильн.); 1710.	11,28 (1H, сингл.); 7,15 м.д. (2H) и 6,80 м.д. (2H), (AA'XX'-мультиплет); 3,71 м.д. (3H, сингл.); 3,50 (2H, сингл.).

16. Предложите путь синтеза 2,4,6- трибромбензойной кислоты из бензойной кислоты. Охарактеризуйте ИК- спектры и спектры ЯМР-<sup>1</sup>H исходного и конечного соединений.

17. Предложите схему синтеза 1,5-дигидрокси-2,4-динитробензола из нитробензола и других необходимых реагентов. Опишите спектры ЯМР-<sup>1</sup>H этого вещества и промежуточных соединений, указав тип спиновых систем, примерные значения КССВ и химических сдвигов.

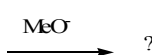
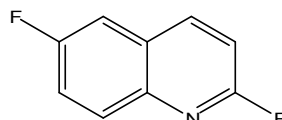
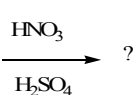
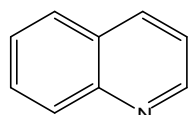
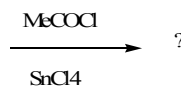
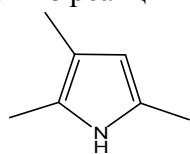
18. Определите строение соединения, для которого ниже приведены ИК-спектр и спектр ЯМР-<sup>1</sup>H ( раствор в ССl<sub>4</sub>) на частоте 60 МГц. В масс-спектре этого вещества (электронный удар, 70 эВ) присутствует достаточно интенсивный пик молекулярного иона с массой 86 Дальтон (51%) , пик M+1 с интенсивностью 2,2% и пик M+2 с интенсивностью 0,2%.



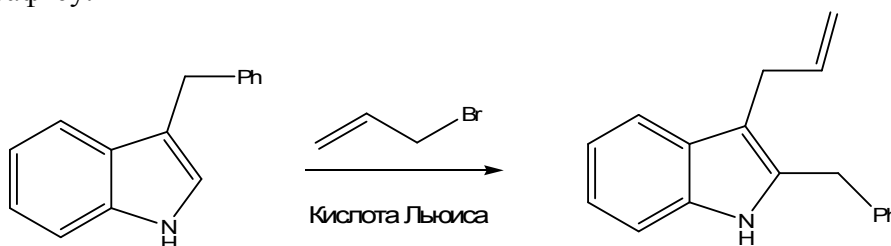


19. Из пиррола, этилового спирта, хлороформа и диметилформамида получите 3-(2-пирролил)акриловую кислоту. Опишите спектр ЯМР-<sup>1</sup>H этого соединения, указав тип спиновых систем, примерные значения КССВ и химических сдвигов.

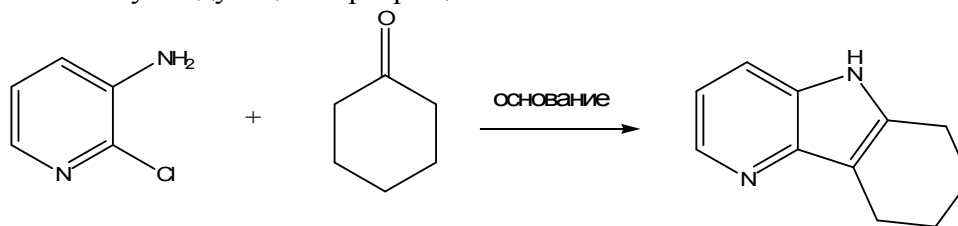
20. Для каждой из реакций напишите продукты монозамещения:



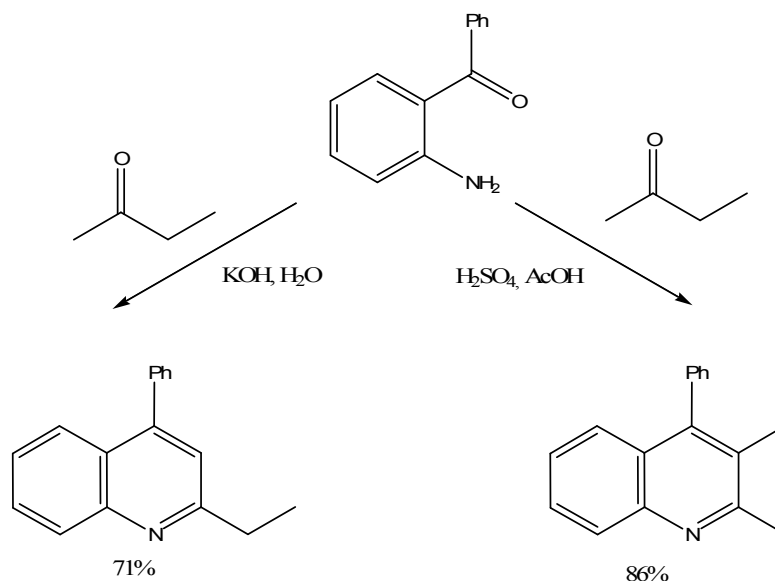
21. Напишите вероятную схему образования этого продукта алкилирования индола по Фриделю-Крафтсу:



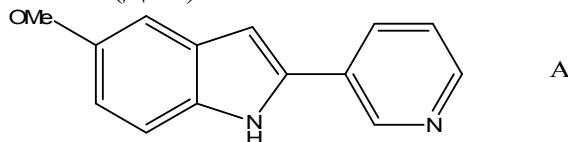
22. Напишите схему следующего превращения:



23. Объясните наблюдаемые различия, приведите схемы реакций :



24. Получите соединение А из пиридина, уксусного ангидрида, *para*-метоксианилина и других необходимых реагентов (ДНР):



25. Из анилина, ацетона, диметилформаида, метилиодида и других необходимых реагентов получите 1,2,3-триметилиндол.

26. Обработка 4-бромпиридина  $\text{NaNH}_2$  в  $\text{NH}_3$  (жидк.) дает два соединения (изомеры  $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2$ ), а реакция с метоксидом приводит только к одному соединению  $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$ . Приведите схемы реакций.

27. При взаимодействии ацетоуксусного эфира с хлорацетоном в присутствии аммиака получен этиловый эфир 2,5-диметилпиррол-3-карбоновой кислоты. Предложите схему протекания реакции.

28. 2-Метил-5-(гексен-3-ил)-фуран был обработан серной кислотой в уксусной кислоте. В результате реакции образовалось соединение, в ИК-спектре которого содержатся интенсивные полосы поглощения при  $1674 \text{ см}^{-1}$  и  $1626 \text{ см}^{-1}$ , а также менее интенсивная полоса при  $1666 \text{ см}^{-1}$ , которая проявляется как плечо на фоне интенсивной полосы при  $1674 \text{ см}^{-1}$ . В спектре ЯМР- $^{13}\text{C}$  этого соединения содержится 11 сигналов, из которых 5

находятся в области химических сдвигов 100 м.д. и выше. В спектре ЯМР- $^1\text{H}$  присутствуют 2 мультиплета в области 4,9-5,2 м.д. (два протона) и триплет 1:2:1 (1 протон) при 6,95 м.д.. Определите структуру полученного соединения и предложите схему его образования.

29. При нагревании оксима метилбензилкетона в растворе ДМСО в присутствии КОН под давлением ацетилена до  $100^0$  получена смесь двух соединений  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}$  и  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}$ . Определите структуру полученных соединений и приведите наиболее вероятную схему их образования.

