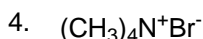
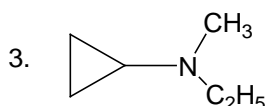
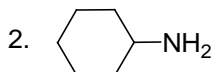
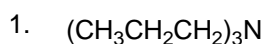


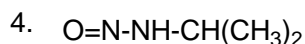
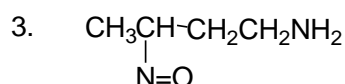
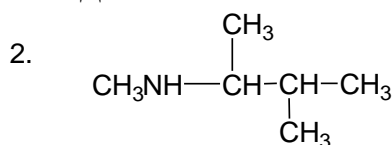
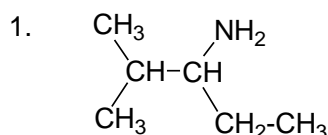
АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

Раздел А. Изомерия и номенклатура

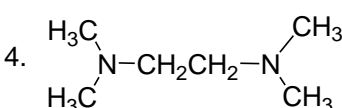
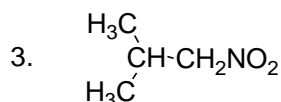
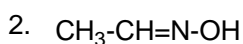
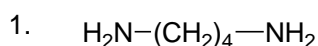
А-1. Назовите следующие соединения:



А-2. Назовите следующие соединения:



А-3. Назовите следующие соединения:



А-4. Напишите структурные формулы следующих соединений:

а) 3-амино-2-метилпентан;

б) циклогексиламин;

в) 1-нитро-2-метилпропан;

г) α -аминопропионовая кислота.

А-5. Напишите структурные формулы следующих соединений:

а) N-метил- α -аминопропионовая кислота;

б) 1-амино-2-нитро-2-метилпропан;

в) тетраэтиламмоний-гидросульфат;

г) моноамид α -аминоянтарной кислоты.

A-6. Напишите структуры четырех изомеров, отвечающих составу $C_3H_7NO_2$: все изомеры должны принадлежать к классу аминокислот или их производных. Назовите все соединения.

A-7. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) N,N-диметил-1-аминопропан;
- б) N-пропил-1-амино-2-метилпропан;
- в) метиламмоний-сульфат;
- г) 2-нитрозо-2-нитробутан.

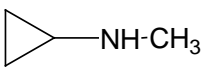
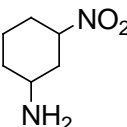
A-8. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) метилдиэтилаллиламмоний-иодид;
- б) амид аланина;
- в) N,N,N,N-тетраметилэтилендиамин;
- г) N-нитрозо-1-аминопропан.

A-9. Назовите следующие соединения:

- 1. $NO_2-CH_2-NO_2$
- 2. $CH_3CH=NH$
- 3. $H_2N-(CH_2)_3-C(=O)NH_2$
- 4. $H_2N-(CH_2)_3-N(CH_3)_2$

A-10. Назовите следующие соединения:

- 1. 
- 2. $NH_2-CH_2-C(=O)ONH_4$
- 3. 
- 4. $CH_3-CH_2-CH(NO_2)-CH_2NO_2$

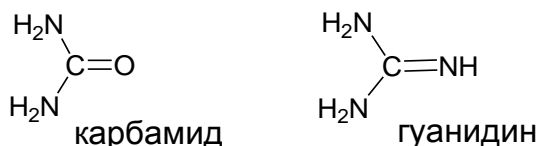
A-11. Назовите следующие соединения:

- 1. $[(CH_3)_2CH]_2NH$
- 2. $H_2N-CH_2-\overset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-NO_2$
- 3. $NH_2(CH_2)_6COOH$
- 4. $\begin{matrix} H_3C \\ | \\ H_3C-N-CH_2COOH \end{matrix}$

A-12. Приведите структурные формулы следующих соединений:

- а) метилдициклопропиламин;
- б) аммонийная соль аминоэтановой кислоты;

Б-4. Объясните причины практически полного отсутствия основных свойств в карбамиде (мочевине) и проявление очень сильной основности в азамочевине – гуанидине. Аргументируйте свой ответ, учитывая не только эффекты заместителей в исходном соединении, но и в образующемся катионе.



Б-5. В кислой среде аминокислота – *аланин* (α -аминопропионовая кислота) имеет два кислотных центра: $\text{pK}_{\text{a}1} = 2,34$ и $\text{pK}_{\text{a}2} = 9,69$. Для дипептида, образованного из аланина значения pK_{a} изменяются в противоположных направлениях: $\text{pK}_{\text{a}1}=3,12$ и $\text{pK}_{\text{a}2} = 8,30$. Напишите структуры аланина и дипептида – аланилаланина, укажите центры кислотности, определите, каким центрам соответствуют приведенные значения pK_{a} . Дайте объяснения наблюдаемым изменениям pK_{a} .

Б-6. Расположите следующие соединения по убыванию их кислотных свойств:

- а) пропин;
- б) пропионовая кислота;
- в) пропанол;
- г) нитрометан.

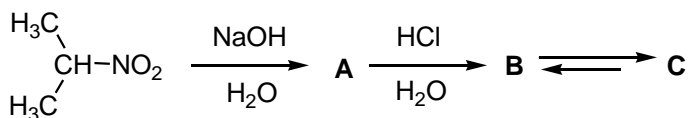
Аргументируйте свой ответ. Подтвердите уравнением соответствующей реакции наличие кислотных свойств у нитроэтана.

Б-7. Укажите, с какими реагентами нитроэтан будет реагировать как кислота:

- а) $\text{NaHCO}_3 (\text{H}_2\text{O})$;
- б) $\text{NaOH} (\text{H}_2\text{O})$;
- в) ацетиленид натрия;
- г) этилат натрия.

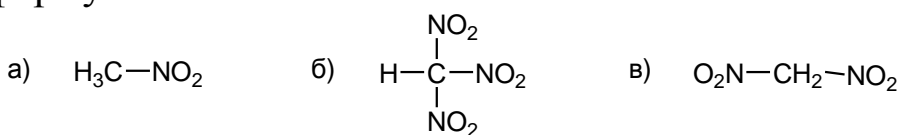
Аргументируйте Ваш ответ. Приведите уравнения соответствующих реакций.

Б-8. Напишите уравнения реакций, которые происходят в результате следующих взаимодействий:



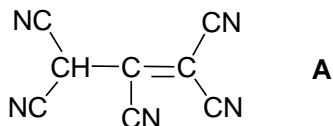
Будет ли изменяться рН среды при переходе от **В** к **С**, дайте объяснение.

Б-9. Среди приведенных ниже нитросоединений укажите обладающее наибольшей кислотностью (диссоциирует даже в воде), аргументируйте свой выбор, напишите для него возможную *аци*-форму.



Какой продукт получится при взаимодействии этого соединения с формальдегидом в присутствии основания?

Б-10. Объясните высокую кислотность соединения **А** (сравнимую с кислотностью серной кислоты).



Аргументируйте свой ответ, учитывая не только эффекты заместителей в исходном соединении, но и в образующемся анионе.

Б-11. Укажите более сильное основание в приведенных ниже парах соединений:

- а) N,N-диметилформамид и диметиламин;
- б) *n*-пропиламин и *n*-пропанол;
- в) ацетонитрил и этиламин;
- г) оксим ацетона и изопропиламин.

Аргументируйте свой ответ, учитывая не только эффекты заместителей в исходном соединении, но и в образующемся анионе.

Б-12. В кислой среде 2-аминобутандиовая (аспарагиновая) кислота существует в полностью протонированной форме. Сколько центров кислотности у этой формы аспарагиновой кислоты? В какой последовательности они будут депротонироваться при добавлении щелочного раствора? Прокомментируйте Ваш ответ.

Б-13. Основность аминов в воде уменьшается в ряду:

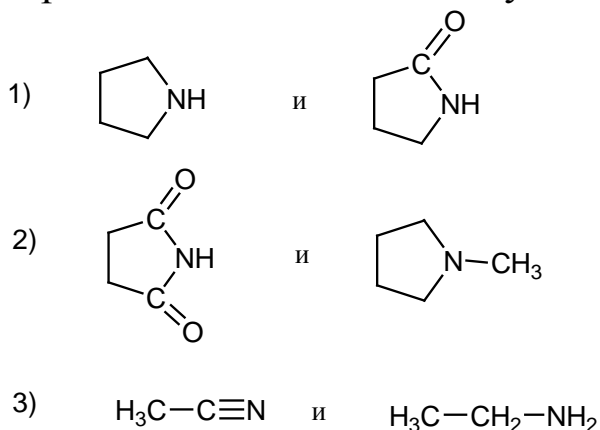


В газовой фазе основность аминов понижается в другой последовательности:



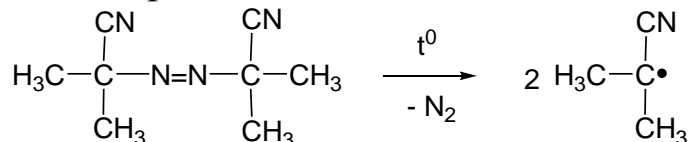
Приведите Ваши объяснения относительно изменения основности аминов в различных условиях.

Б-14. Сравните основность следующих пар соединений:



Аргументируйте свой ответ. Укажите, какие из приведенных соединений могут проявлять кислотные свойства под действием сильных оснований. Напишите уравнения соответствующих реакций.

Б-15. Алифатические азосоединения $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}$ при нагревании разлагаются с образованием радикалов R^\bullet и выделением азота, так α,α' -азо-бис-изобутиронитрил используется как удобный источник радикалов, необходимых для инициирования полимеризации винильных производных.

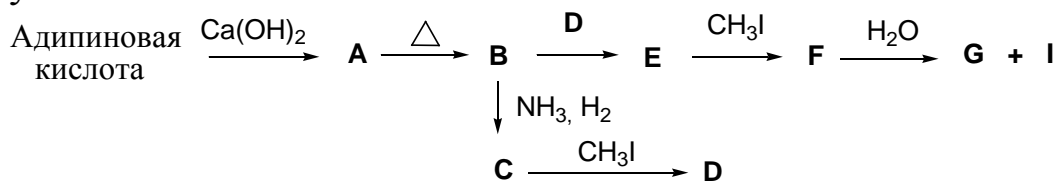


Расположите приведенные ниже азосоединения в порядке возрастания скоростей их термического разложения с выделением азота. Аргументируйте свой ответ.

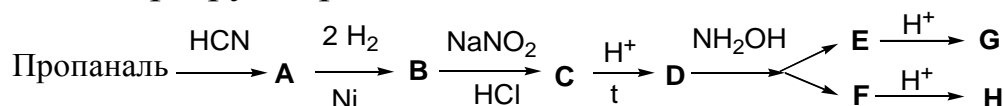
1. $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 2. $\text{CH}_3-\text{N}=\text{N}-\text{CH}_3$
3. 4.

Раздел В. Химические свойства и способы получения

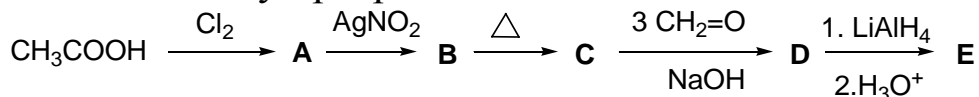
В-1. Выполните схему превращений. Укажите, на какой стадии образуется енамин.



В-2. Выполните схему превращений, укажите, на какой стадии происходит перегруппировка Бекмана.

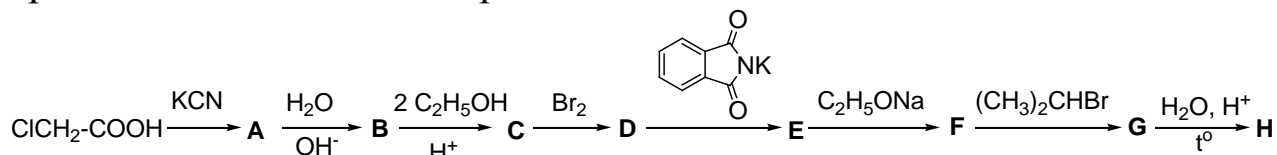


В-3. Выполните схему превращений:

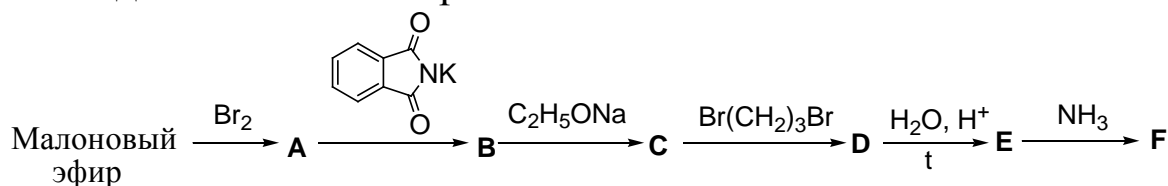


Укажите, на какой стадии происходит реакция, напоминающая по типу альдольно-кетоновую конденсацию.

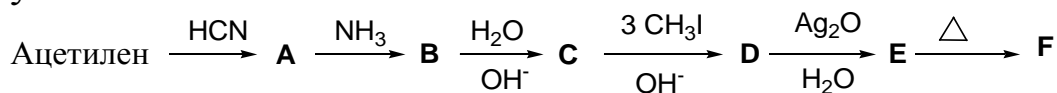
В-4. Выполните схему превращений, укажите на какой стадии происходит синтез по Габриэлю.



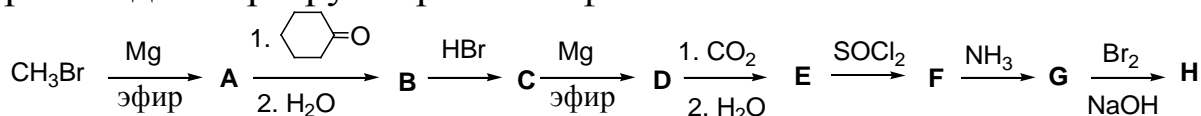
В-5. Выполните схему превращений. Укажите, на какой стадии происходит синтез по Габриэлю.



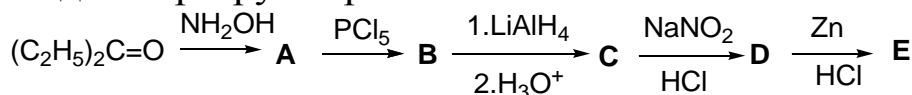
В-6. Выполните схему превращений, укажите, на какой стадии образуется бетаин:



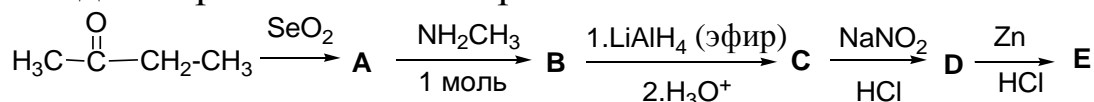
В-7. Выполните схему превращений, укажите, на какой стадии происходит перегруппировка Гофмана:



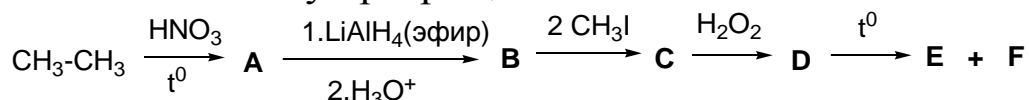
В-8. Выполните схему превращений, укажите, на какой стадии происходит перегруппировка Бекмана.



В-9. Выполните схему превращений, укажите, на какой стадии происходит образование N-нитрозоамина:

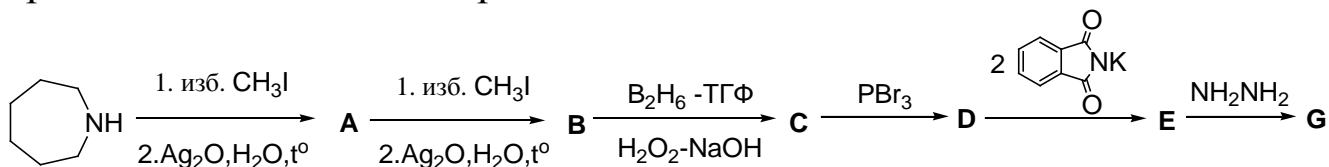


В-10. Выполните схему превращений:

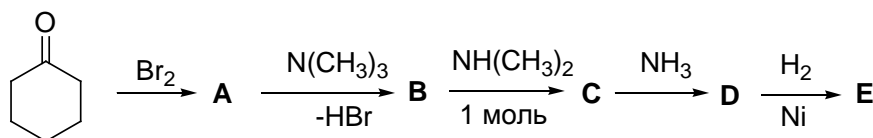


Укажите, на какой стадии происходит расщепление по Коупу.

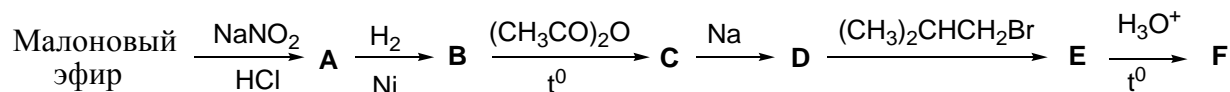
В-11. Выполните схему превращений, укажите, на какой стадии происходит синтез по Габриэлю:



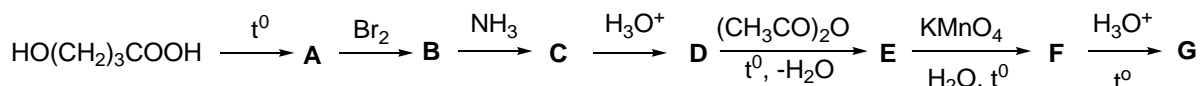
В-12. Выполните схему превращений, назовите конечный продукт:



В-13. Выполните схему превращений, укажите, на какой стадии происходит реакция нитрозирования.

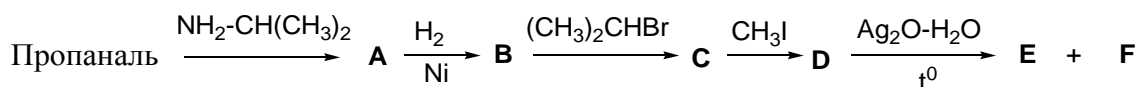


В-14. Выполните схему превращений:



Укажите, на какой стадии осуществляется «защита» амино-группы, объясните, для чего она необходима.

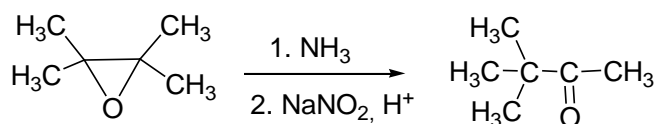
В-15. Выполните схему превращений:



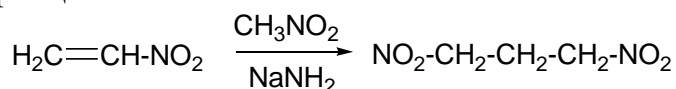
Укажите, на какой стадии осуществляется расщепление по Гофману.

Раздел Г. Механизмы реакций

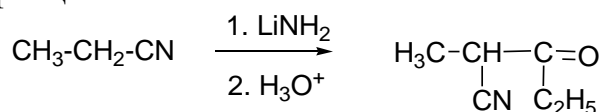
Г-1. Предложите механизм, объясняющий приведенное ниже превращение:



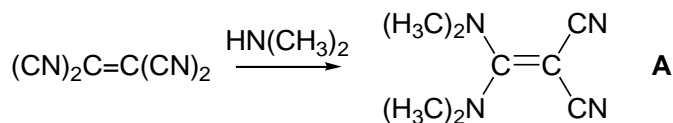
Г-2. Предложите механизм, объясняющий приведенное ниже превращение:



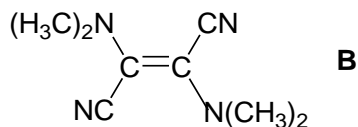
Г-3. Предложите механизм, объясняющий приведенное ниже превращение:



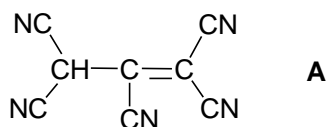
Г-4. Диметиламин, взаимодействуя с тетрацианэтиленом, образует только соединение **A**.



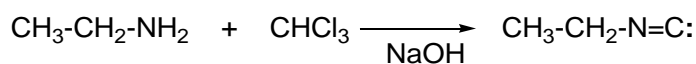
Предложите механизм этой реакции, объясните, почему не образуется соединение **B**.



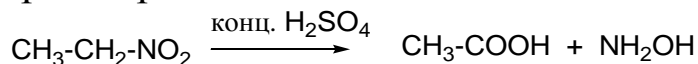
Г-5. Малонитрил $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ взаимодействует с тетрацианэтиленом в присутствии основания, образуя соединение **A** – $\text{HC}_3(\text{CN})_5$, которое является очень сильной кислотой. Напишите механизм образования этого вещества.



Г-6. Предложите механизм образования изонитрила при взаимодействии этиламина с хлороформом в присутствии щелочи, какой продукт образуется при гидролизе изонитрила?



Г-7. При нагревании в концентрированной кислоте первичные нитросоединения разлагаются, образуя гидроксилламин и карбоновую кислоту. Предложите механизм этой реакции на примере нитроэтана.

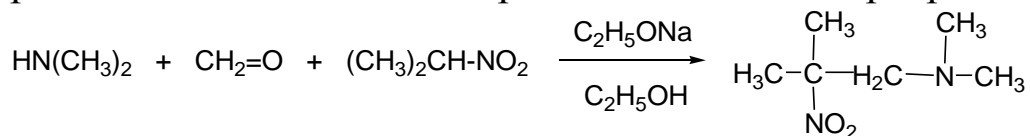


(Подсказка! Промежуточным продуктом в этом превращении является гидроксамовая кислота: R-CO-NH-OH). Какой продукт образуется в этих условиях из 1,2-динитроэтана?

Г-8. Изоцианаты $\text{R-N}=\text{C}=\text{O}$ являются неустойчивыми промежуточными продуктами для целого ряда перегруппировок,

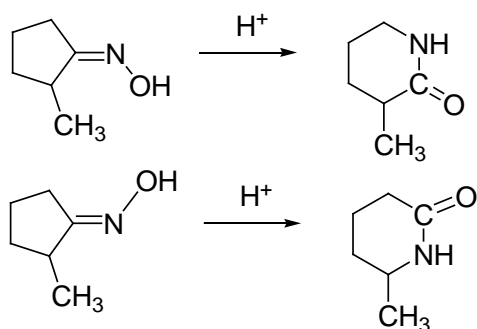
происходящих с азотсодержащими производными карбоновых кислот (укажите каких?). При взаимодействии с водой они легко превращаются в амины, выделяя углекислый газ. Рассмотрите механизм этого превращения на примере этилизоцианата. Какие продукты образуются, если разложение изоцианата будет осуществляться в метаноле? В этилаmine?

Г-9. Предложите механизм для приведенного ниже превращения:



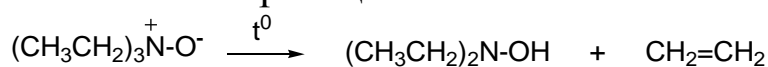
(Подсказка! Используйте аналогию с реакцией Манниха).

Г-10. Предложите механизм для приведенных ниже превращений:

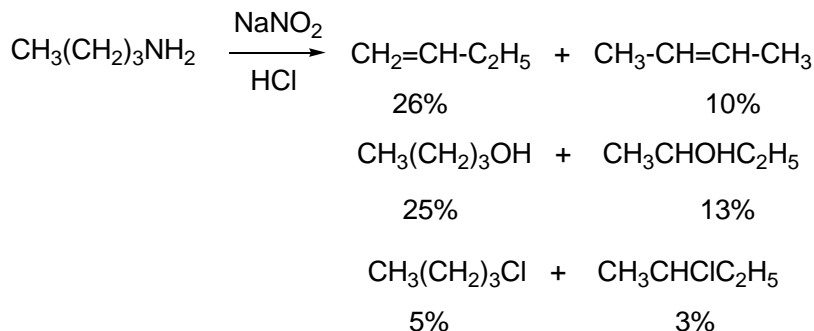


Укажите, для синтеза какого важного в промышленном отношении продукта, используется подобное превращение.

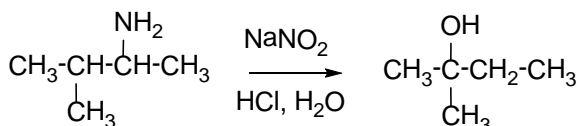
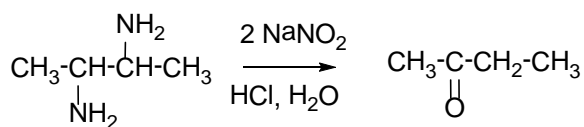
Г-11. Приведите механизм расщепления N-оксида триэтиламина, как называется эта реакция?



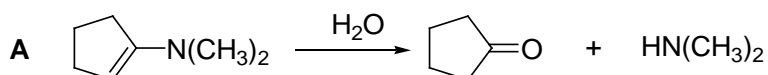
Г-12. Используя представления о механизме реакции, объясните образование смеси продуктов при диазотировании амина:



Г-13. Предложите механизм, объясняющий превращения приведенных ниже аминов при диазотировании:

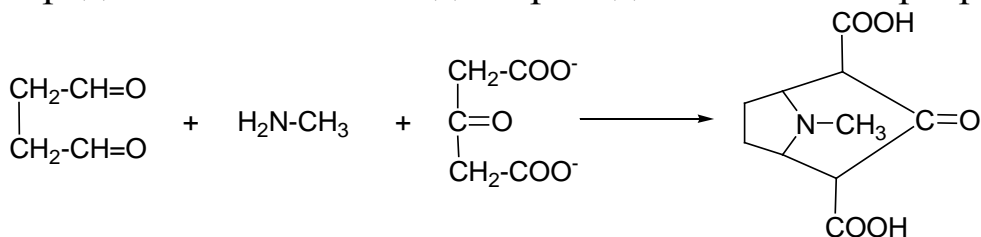


Г-14. Предложите механизм гидролиза енамина **A**, в результате которого образуются циклопентанон и диметиламин.



Каким образом может быть получен данный енамин?

Г-15. Предложите механизм для приведенного ниже превращения:



(Подсказка! Используйте аналогию с реакцией Манниха).

Раздел Д. Целевые синтезы

Д-1. Предложите последовательность превращений, для того, чтобы синтезировать из янтарной кислоты следующие вещества:

- β-аминопропионовую кислоту;
- этилендиамин;
- аспарагиновую (2-аминобутандиовую) кислоту.

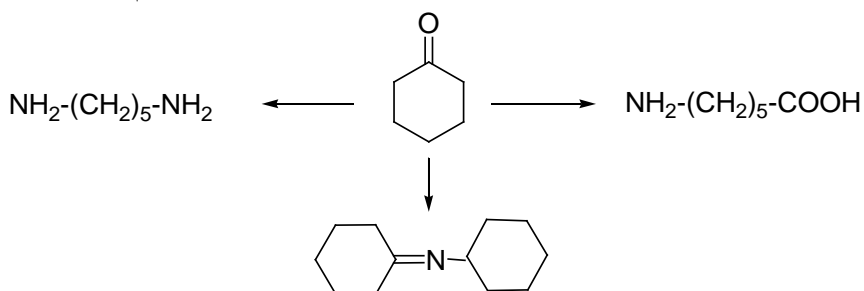
Д-2. Предложите путь синтеза следующих веществ из этилена:

- пропиламина;
- диэтиламина;
- амида пропионовой кислоты.

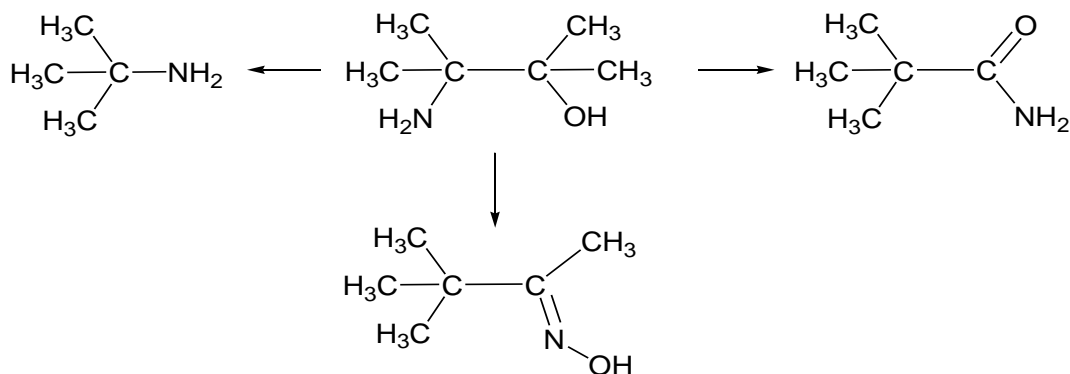
Д-3. Укажите, каким образом можно синтезировать следующие соединения из ацетона:

- изопропиламина;
- неопентиламина;
- 3-амино-2-метилпропановой кислоты.

Д-4. Укажите, каким образом можно осуществить следующие синтезы из циклогексанона:



Д-5. Предложите путь для следующих превращений:



Д-6. Предложите пути синтеза следующих веществ из этиламина:

- триэтиламина;
- аланина (α -аминопропионовой кислоты);
- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

Д-7. Укажите, каким образом можно синтезировать следующие соединения из адипиновой кислоты:

- найлон (полиамидное волокно)
 $-\text{[CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO-NH}-(\text{CH}_2)_4\text{NH-}]_n-$;
- оксим циклопентанона;
- ω -аминокапроновую кислоту.

Д-8. Осуществите синтез перечисленных ниже соединений, исходя из этилена:

- а) 3-амино-1-пропанол;
- б) аланин (α -аминопропионовая кислота);
- в) O-ацетил-N,N,N-триметилэтаноламин (холин – нейромедиатор).

Д-9. Осуществите синтез перечисленных ниже соединений, исходя из пропилена:

- а) *n*-бутиламин;
- б) изобутиламин;
- в) α -аминопропионовая кислота.

Д-10. Предложите пути синтеза следующих веществ из малонового эфира:

- а) 3-аминопентан;
- б) β -аминопропионовая кислота;
- в) нитроуксусная кислота.

Д-11. Исходя из этанола предложите пути синтеза следующих соединений:

- а) 2-нитробутен-2;
- б) 2-амино-3-N-этиламинобутан;
- в) N-этиламид уксусной кислоты.

Д-12. Используйте хлористый этил в качестве исходного вещества для синтеза следующих соединений:

- а) тетраметилендиамина;
- б) полиакрилонитрила;
- в) полиэтиленамина.

Д-13. Используйте уксусную кислоту в качестве исходного соединения для получения следующих веществ:

- а) 2-аминопропана;
- б) оксима пропанона;
- в) нитрометана.

Д-14. Синтезируйте следующие вещества из ацетамида:

- а) этиламин;
- б) метиламин;
- в) глицин (аминоуксусная кислота).

Д-15. Синтезируйте следующие вещества из пропаналя:

- а) нитроэтан;
- б) этилпропиламин;
- в) пропионитрил.

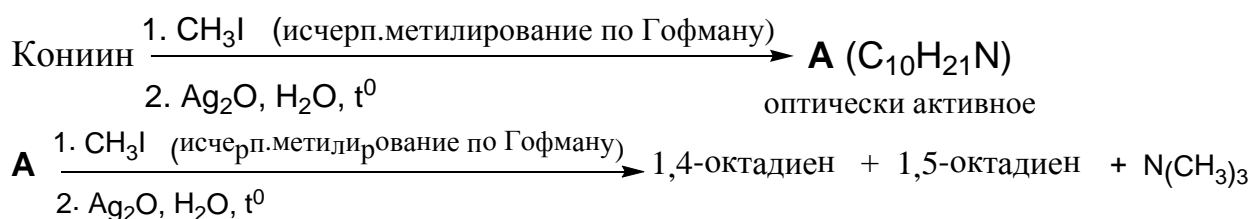
Раздел Е. Определение структуры по свойствам

Е-1. Соединение **А** ($C_5H_{13}N$) подвергли исчерпывающему метилированию избытком иодистого метила, обработали влажным оксидом серебра и нагрели, При этом образовался триметиламин и алкен **В**. Озонолиз соединения **В** привел к образованию формальдегида и изомасляного альдегида.

Определите структуры соединений **А** и **В**, напишите уравнения реакций.

Е-2. *Кониин* – алколоид, физиологическое действие которого известно с давних времен. *Кониин* содержится в растении *Conium maculatum*, называемом в народной медицине «*болиголов*». От его сока умер, приговоренный к смертной казни, Сократ.

Расшифруйте строение *кониина* на основе приведенных ниже схем превращений:



Е-3. При исчерпывающем метилировании аминокислоты иодистым метилом и последующем действии щелочи образуется кристаллическое вещество – *бетаин*. Бетаин обладает большим дипольным моментом, хорошо растворяется в воде и практически не летуч.

При нагревании бетаин превращается в изомерное соединение, которое в отличие от бетаина обладает небольшим дипольным моментом, практически не растворимо в воде и в щелочи, но растворяется в кислотах.

Напишите структуру бетаина, и его изомера, объясните их свойства.

Е-4. При диазотировании 3-амино-4-гидрокси-3,4-диметилгексана образуются два изомерных соединения **A** и **B** ($C_8H_{16}O$). Соединение **A** дает положительную иодоформную реакцию, а соединение **B** – нет.

Определите структуры этих соединений, напишите уравнения всех реакций.

Е-5. Определите строение соединения **A** ($C_6H_8N_2$), которое практически лишено основных свойств, под действием избытка $LiAlH_4$ превращается в соединение **B** ($C_6H_{16}N_2$), легко образующее соли с кислотами. Соединение **A** при нагревании в присутствии этилата натрия и последующем гидролизе превращается в циклическое производное **C** ($C_6H_8O_3$), выделяя аммиак.

Определите структуру соединений **A** – **C**, напишите уравнения всех реакций, если соединений **C** реагирует с раствором соды с выделением газа.

Е-6. При нагревании вещества C_5H_9Br с нитритом серебра в эфире образуется смесь двух изомерных продуктов состава $C_5H_9O_2N$. Одно из них растворяется в щелочи, а при подкислении снова выделяется без изменения, другое в тех же условиях превращается в циклопентанол.

Напишите уравнения всех реакций и установите строение исходного вещества. Укажите, как, изменив условия реакции, добиться преимущественного образования одного продукта.

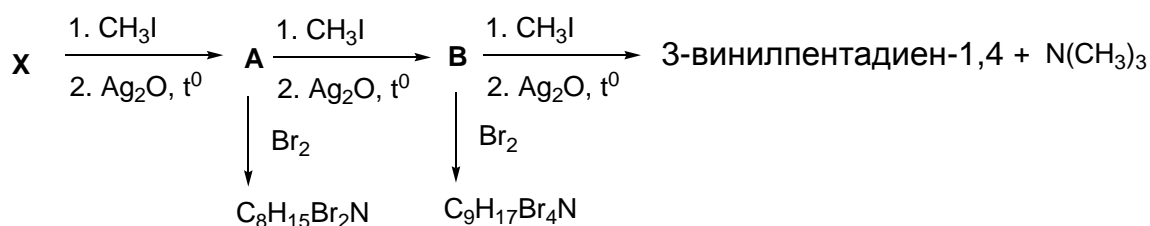
Е-7. Определите структуру азотсодержащего соединения состава $C_4H_{11}N$, если оно растворяется в водных кислотах, не реагирует с азотистой кислотой, а под действием перекиси водорода превращается в продукт $C_4H_{11}NO$, который при нагревании образует *N,N*-диметилгидроксиламин и выделяет газ, обесцвечивающий бромную воду.

Е-8. Определите структуру соединения **A** состава $C_7H_{11}NO$, которое при нагревании в кислой среде претерпевает превращение в изомерный продукт **B**. Последний, подвергаясь щелочному гидролизу, образует смесь: соль циклопропилкарбоновой кислоты и циклопропиламина.

Е-9. Три изомерных амина (**A**, **B** и **C**) имеют состав C_3H_9N . Амины **A** и **B** с азотистой кислотой образуют изомеры **D** и **E** состава C_3H_8O , дающие при окислении: **D** - ацетон; **E** - пропионовую кислоту. Амин **C** не реагирует с азотистой кислотой.

Определите структуры всех указанных соединений. Напишите уравнения реакций.

Е-10. Определите строение соединения **X** и продуктов его превращения **A**, **B** на основе приведенной ниже схемы. Соединения **X**, **A** и **B** не взаимодействуют с азотистой кислотой и растворяются в кислотах с образованием солей.



Е-11. Соединение **A** состава $C_4H_8N_2O_2$ нерастворимо в разбавленных кислотах и щелочах и реагирует с азотистой кислотой, образуя соединение **B** состава $C_4H_6O_4$, которое при нагревании легко теряет воду и превращается в соединение **C** ($C_4H_4O_3$); соединение **A** реагирует с раствором брома и едкого натра в воде, образуя соединение **D** ($C_2H_8N_2$), которое под действием азотистой кислоты в присутствии хлорной кислоты образует этаналь.

Напишите структуры, соответствующие соединениям **A – D**, напишите уравнения всех упомянутых в условиях задачи реакций.

Е-12. Оптически активное соединение **A** ($C_5H_{11}NO_2$), являющееся функциональным производным важного в биологическом отношении вещества, не растворяется в щелочах, образует соли с минеральными кислотами, при действии азотистой кислоты выделяет газ, превращаясь в соединение **B** ($C_5H_{10}O_3$), которое также может существовать в оптически активной форме, а при нагревании с водной кислотой соединение **B** расщепляется с образованием двух продуктов – **C** (C_2H_6O) и **D** ($C_3H_6O_3$), как **C**, так и **D** реагируют с металлическим натрием, выделяя газ.

Определите структуры соединений **A – D**, напишите уравнения всех реакций.

Е-13. Определите структуру соединения **A** ($C_4H_5NO_2$), которое не реагирует с кислотами, но образует соли с щелочными металлами. При нагревании с избытком брома в щелочном растворе соединение **A** выделяет газ и превращается в продукт **B** ($C_3H_7NO_2$), проявляющий амфотерные свойства. При нагревании соединение **B** образует продукт **C** ($C_3H_4O_2$), обесцвечивающий бромную воду и реагирующий с раствором бикарбоната натрия с выделением газа.

Определите структуры соединений **A–C**, напишите уравнения всех реакций.

Е-14. Три изомерных амина **A**, **B** и **C** имеют состав C_3H_9N . Амин **A** при взаимодействии с тозилхлоридом образует осадок, который растворяется в концентрированной щелочи; амин **B** также реагирует с тозилхлоридом образуя осадок, который не растворяется в щелочи; амин **C** не вступает во взаимодействие с тозилхлоридом.

Определите структуры аминов **A–C**, напишите уравнения всех реакций.

Е-15. Соединение **A** (C_4H_7N) легко гидролизуется в кислой среде, расщепляясь на соединения **B** (C_3H_9N) и соединение **C**, дающее реакцию серебряного зеркала. При взаимодействии соединения **A** с водородом оно превращается в продукт **D** (C_4H_9N), обладающий свойствами основания, а под действием азотистой кислоты превращающийся в *N*-нитрозометилизопропиламин.

Определите структуры соединений **A–D**, напишите уравнения всех реакций.