

## Список вопросов из билетов для экзамена по органической химии в редакции от 18 декабря 2021 г. Зимняя сессия 2021-22 гг.

Молекулы, не имеющие элементов симметрии. Связь с гибридизацией углерода. Энантиомеры. Рацематы. Рацемизация. Различия в свойствах энантиомеров. Изображение тетраэдрического атома углерода в проекции на плоскости. Клиновидные проекции, «лесопильные козлы», проекции Ньюмена. Формулы Фишера. Правила обращения с формулами Фишера. Абсолютная конфигурация. R/S-номенклатура Кана-Ингольда-Прелого. Случай нескольких асимметрических атомов. Диастереомерные и энантиомерные пары на примере винных кислот. Мезо-, трео- и эритро- изомеры. Оптически активные соединения с хиральной осью. Алканы. Гомология, изомерия. Строение, природа C–C и C–H связей, геометрия молекулы, Вращение вокруг C–C связей. Конформации бутана. Энергетические диаграммы. Механизм радикального галогенирования алканов. Хлорирование этана, изобутана. Строение алкильных радикалов, их стабильность. Гиперконъюгация. Чем отличается крекинг термический и каталитический? Электронное строение двойной связи C=C. Энергия  $\pi$ - и  $\sigma$ -связи в этилене. Геометрическая изомерия. Отличие конформеров (алканы) и геометрических изомеров. Относительная термодинамическая стабильность бутена-1 и цис- и транс- изомеров бутена-2. Гетерогенное и гомогенное гидрирование алкенов. Стереохимия гидрирования. Электрофильное присоединение к алкенам. Общее представление о механизме реакций,  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексы, ониевые ионы. Стереоселективность процесса.  $Ad_E2$  и  $Ad_E3$  механизмы. Присоединение хлора и брома к алкенам. Методы синтеза алкенов из алкилгалогенидов и спиртов. Стереоселективное восстановление алкинов. Реакции Гофмана, Виттига и Хорнера (на примере использования триэтилового эфира фосфонуксусной кислоты). Гетерогенное и гомогенное гидрирование алкенов. Гидроборирование алкенов. Механизм и стереохимия. Селективные гидроборирующие агенты. Синтез алканов, спиртов, алкилгалогенидов с помощью бороорганических соединений. Гидроборирование алкинов и превращение алкенилборанов в алкены и карбонильные соединения. Региоселективность электрофильного присоединения к алкенам. Гидрогалогенирование алкенов. Правило Марковникова. Влияние заместителей при двойной связи на скорость присоединения. Присоединение галогеноводородов к стиrolу, виниловым эфирам и винилхлориду, к электронодефицитным алкенам. Присоединение боранов, радикальное присоединение. Побочные реакции при электрофильном присоединении к алкенам. Кислотно-катализируемая гидратация алкенов. Гидроксимеркурирование. Алкоксимеркурирование. Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора (боранов). Региоспецифические гидроборирующие агенты. Какие заместители препятствуют селективному гидроборированию олефиновой двойной связи. Превращение бороорганических соединений в алканы, спирты, алкилгалогениды син-Гидроксилирование алкенов до диолов. Реагенты гидроксилирования. Механизм син-гидроксилирования. Эпоксидирование алкенов перекислотами. Кислотный и основной катализ гидролиза эпоксидов (оксиранов). Озонолиз алкенов. Окислительное и восстановительное расщепление озонидов. Гидроксилирование алкенов по Вагнеру, Криге, Прилежаеву. Стереохимия этих

реакций. Промежуточные продукты при *син*- и *анти*- гидроксировании. Свободнорадикальные реакции: присоединение бромистого водорода по Хараши, инициаторы реакции, механизм. Аллильное галогенирование: в газовой фазе, по Воллю-Циглеру. Карбены. Методы генерирования. Понятие о синглетных и триплетных карбенах, их строение. Стереохимия присоединения карбенов к алкенам. Карбеноиды. Реагент Симмонса-Смита. 1,3- Диены. 1,2- и 1,4-присоединение к сопряженным диенам, кинетический и термодинамический контроль. Реакция Дильса-Альдера. Диены и диенофилы. Понятие о механизме реакции. Реакция с циклическими диенами (циклопентадиеном, циклогексадиеном). Образование экзо- и эндо- аддуктов. Циклоприсоединение алкинов и 1,3-диенов. Методы синтеза диенов. Понятие о еновой реакции. Строение тройной связи  $C\equiv C$ . Химические свойства алкинов. Гидрирование, С-Н кислотность. Ацетилениды щелочных металлов и меди. Их применение для синтеза высших алкинов. Кросс-сочетание ароматических иодпроизводных с ацетиленидами меди (без механизма). Электрофильное присоединение к алкинам. Сравнение реакционной способности алкенов и алкинов. Общее представление о механизме реакций. Нуклеофильное присоединение к алкинам. Гидратация алкинов (реакция Кучерова). Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора. Гидроалюминирование алкинов с ДИБАЛ-Н. Региоспецифические гидроборирующие агенты (дисиамилборан, 9-ББН). Превращение борорганических производных в алкены, карбонильные соединения. Ацетилен-алленовая изомеризация. Окислительная димеризация терминальных алкинов. Синтез алкинов: реакциями элиминирования, из ацетиленидов щелочных металлов или магния, использование ацетиленида меди, реакция Соногасиры (без механизма), ацетилен-алленовая перегруппировка, реакция Фаворского-Реппе. Окислительная конденсация терминальных алкинов.

Получение литиевых, натриевых, магниевых и медных производных алкинов-1. Конденсация алкинов-1 с альдегидами и кетонами по Фаворскому. Получение пропаргилового спирта и бутин-2-диола-1,4 по Реппе. Ацетилен-алленовая перегруппировка. Смещение тройной связи в концевое положение алкина. Перегруппировка Фаворского. Нуклеофильное присоединение к алкинам. Окислительная конденсация терминальных алкинов в присутствии солей меди. Кросс-сочетание ароматических иодпроизводных с ацетиленидами меди. (Реакция Соногасиры без механизма). Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду. Сравнение механизмов  $S_N1$  и  $S_N2$ , кинетическое уравнение, энергетический профиль реакции, стереохимия, влияние растворителя, влияние структуры субстрата и нуклеофила. Винил-, фенил-, аллил- и бензил- галогениды,  $\alpha$ -галогенкарбонильные соединения в реакциях нуклеофильного замещения. Влияние растворителя на  $S_N1$  и  $S_N2$  реакции. Роль уходящих групп в нуклеофильном замещении. Методы создания хорошей уходящей группы в химии спиртов: протонирование, эфиры сильных неорганических кислот, использование фосфорорганических соединений ( $Ph_3P/CCl_4$ ,  $Ph_3P/Br_2$ ,  $Ph_3P/ROOCN=NCOOR$ ). Перегруппировка Арбузова. Методы синтеза алкилгалогенидов с помощью нуклеофильного замещения, синтез алкилфторидов. Нуклеофильность и основность. Влияние природы уходящей группы и природы нуклеофила на легкость протекания реакции нуклеофильного замещения.  $\alpha$ -Эффект.

Амбидентность нуклеофилов. Конкуренция нуклеофильного замещения и элиминирования. Межфазный катализ. Методы синтеза алкилгалогенидов (алкилхлоридов, бромидов, иодидов и фторидов) из спиртов, алкенов, алканов, самих алкилгалогенидов, алкилсульфонатов и др. Методы создания хорошей уходящей группы при нуклеофильном замещении. Участие соседних групп в нуклеофильном замещении.  $\beta$ - Элиминирование. Конкуренция нуклеофильного замещения и элиминирования, влияние температуры. Механизмы элиминирования: E1, E2, E1cB. Основные закономерности. Кинетическое уравнение, правила Зайцева и Гофмана. Стереохимия E1 и E2 элиминирования. Влияние природы уходящей группы и основания на направление элиминирования. Факторы, определяющие направление элиминирования. Стереохимия E2 элиминирования. Конкуренция E1 и S<sub>N</sub>1 реакций. Конкуренция E2 и S<sub>N</sub>2 реакций. Факторы, влияющие на эту конкуренцию. Использование E1- и E2-элиминирования в синтетической практике для получения алкенов, алкинов и диенов. Реактивы Гриньяра. Получение. Особенности реакции Гриньяра для аллил-, винилгалогенидов, 1,2-дигалогенидов. Влияние природы галогена на возможность получения алкилмагнийгалогенида. Понятие о механизме образования. Равновесие Шленка. Реакции реактивов Гриньяра с соединениями, имеющими подвижный водород, окислителями (соли металлов и неметаллы), с альдегидами, кетонами, сложными эфирами, нитрилами, диоксидом углерода, окисью этилена. Литийорганические соединения. Получение из алкилгалогенидов. Строение. Другие методы синтеза: а) обмен, б) о-лителирование. Реакции литийорганических соединений с молекулами, имеющими подвижный водород, окислителями (соли металлов и неметаллы), с альдегидами, кетонами, сложными эфирами, нитрилами, диоксидом углерода, окисью этилена. Медьорганические соединения (купраты). Получение. Особенности реакционной способности. Важнейшие примеры использования в синтезе. Диалкил- и диарилкупраты, использование в синтезе. Синтез дизамещенных алкинов из алкинов-1. Методы получения одноатомных спиртов из алкенов, алкилгалогенидов, карбонильных соединений, карбоновых кислот, сложных эфиров, оксиранов. Особенности синтеза литийорганических соединений. Реакция Mg- и Li-органических соединений с элементгалогенидами и окислителями. Способы синтеза одноатомных спиртов из алкенов, алкилгалогенидов, оксиранов. Гидролиз производных спиртов. Синтезы на основе реактива Гриньяра. Восстановление карбонильных соединений в спирты. Промышленные способы синтеза метанола, этанола. Спирты как OH кислоты. Замещение гидроксильной группы спиртов на галоген под действием галогеноводородов, галогенидов и оксогалогенидов фосфора и серы. Дегидратация спиртов, образование алкенов и простых эфиров. Механизм дегидратации E1 и E2. Окисление первичных и вторичных спиртов. Реагенты окисления, механизм реакции. Дегидратация спиртов как метод получения простых эфиров. Защита гидроксильной группы в спиртах (тетрагидропиранильная, бензильная, тритильная, триметилсилильная). Окисление спиртов. Синтез 1,4-диоксана и тетрагидрофурана из диолов. Двухатомные спирты. Методы получения. Особенности химических свойств вицинальных диолов. Пинакон-пинаколиновая перегруппировка, дегидратация до

диенов, ансолькокислоты. Окислительное расщепление 1,2-диолюв периодатом натрия или тетраацетатом свинца. Глицерин. Простые эфиры. Синтез, свойства (взаимодействие с кислотами Льюиса, расщепление протонными кислотами, бутиллитием), аутоокисление, образование перекисей. Краун-эфиры и их применение. Оксираны. Реакции с нуклеофилами. Связь механизма и направления реакции для несимметричных оксиранов. Химия тиолов: синтез, кислотность, нуклеофильность, окисление. Оксираны. Методы их получения. Нуклеофильное замещение в оксиранах. Взаимодействие карбонильных соединений с илидами серы. Раскрытие цикла под действием нуклеофильных реагентов. (Механизм реакций, кислотный и основной катализ). Строение и реакционная способность карбонильной группы в альдегидах и кетонах. Механизм присоединения нуклеофилов к карбонильной группе в условиях кислого и щелочного катализа. Гидратация карбонильных соединений. Образование полуацеталей и ацеталей. Циклические ацетали (кетали). Защита карбонильной группы и примеры использования в синтезе. Способы синтеза альдегидов и кетонов (из спиртов, алкенов, алкинов, с помощью магниийорганических соединений, реакция Кучерова, пинакон-пинаколиновая перегруппировка, восстановление производных карбоновых кислот, гидроформилирование, Вакер-процесс, из гем-дигалогенидов. Пиролиз солей карбоновых кислот. Гидроформилирование алкенов. Промышленное получение уксусного альдегида и формальдегида. Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе воды, спиртов и тиолов. (Кислотный и основной катализ). Защита карбонильной группы. 1,3-Дитианы. СН-кислотность. Реакция с бутиллитием. Использование анионов 1,3-дитианов в синтезе (реакция с алкил- и ацилгалогенидами, оксиранами, альдегидами, восстановление). Что такое *Umpolung*? Бензоиновая конденсация, механизм. Присоединение нуклеофилов по карбонильной группе. Механизм. Гидросульфит натрия, цианистый водород, использование циангидринов в синтезе. Присоединение ацетиленов. Присоединение азотистых нуклеофилов. Имины и енамины. Уротропин. Гидразоны. 2,4-ДНФГ, оксимы. Перегруппировка Бекмана. Механизм. Енамины и их использование в синтезе. Реакция Манниха и её сравнение с альдольной конденсацией. Нитрозирование кетонов. Бензоиновая конденсация. Оксимы, гидразоны, арилгидразоны. Реакции карбонильных соединений с металлоорганическими реагентами. Перегруппировка Бекмана. Влияние карбонильной группы на кислотность  $\alpha$ -С-Н связей в карбонильных соединениях. Сравнение кислотности карбонильных соединений и спиртов. Дейтерообмен. Енолизация, катализируемая кислотами и основаниями. Механизм. Галогенирование карбонильных соединений. Влияние условий галогенирования на его направление. Галоформная реакция. Кето-енольная таутомерия кетонов. Енолят-ионы, методы их генерирования. Двойственная реакционная способность енолят-ионов. Принцип ЖМКО. Алкилирование и ацилирование енолят-ионов. Направление енолизации несимметричных кетонов. Синтез илидов фосфора из фосфинов. Реакция Виттига. Понятие о механизме реакции. Реакция Хорнера на примере фосфонуксусного эфира. Реакция карбонильных соединений с илидами серы. Альдольно-котоновая конденсация пропионового альдегида в щелочной и

кислой среде. Понятие «метиленовой» и «карбонильной» компоненты. Перекрестная альдольно-кетоновая конденсация двух разных карбонильных соединений – селективность реакции в зависимости от природы реагентов, направленная конденсация. Влияние условий реакции на соотношение продуктов альдольной и кетоновой конденсации. Синтез пентаэритрита, диацетонового спирта и окиси мезитила. Направленная альдольная конденсация. Восстановление альдегидов, кетонов и  $\alpha,\beta$ -непредельных карбонильных соединений. Альдольная конденсация альдегидов и кетонов в кислой и щелочной среде. Механизм реакции. Дегидратация альдолей как метод синтеза  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений. Перекрестная альдольная конденсация ароматических альдегидов или формальдегида с алифатическими альдегидами и кетонами. Направленная альдольная конденсация с использованием литиевых и кремниевых енолятов. Условия этих реакций. Методы синтеза альдегидов и кетонов (лабораторные и промышленные). Аминометилирование альдегидов и кетонов по Манниху. Бензоиновая конденсация ароматических альдегидов, область применения и механизм реакции. Нитрозирование кетонов. Сопряженное присоединение енолятов к  $\alpha,\beta$ -енонам (реакция Михаэля). Реакция Перкина. Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов и алканов. Реакции Кижнера-Вольфа и Клемменсена. Восстановительная димеризация кетонов до вицинальных диолов. Реакции гидридного переноса. Диспропорционирование альдегидов по Канниццаро (механизм). Перекрестная реакция Канниццаро. Реакция Байера-Виллигера (механизм). Аннелирование по Робинсону. Восстановление карбонильных соединений комплексными гидридами, по Кижнеру-Вольфу, по Клемменсену, через дитианы. Реакция Меервейна-Понндорфа-Оппенауэра-Верлея. Реакция Канниццаро. Перекрестная реакция Канниццаро. Анион-радикальная димеризация альдегидов и кетонов. Механизм. Окисление альдегидов, аутоокисление. Реакция Байера-Виллигера. Методы синтеза  $\alpha,\beta$ -непредельных альдегидов и кетонов. 1,2- и 1,4-присоединение к  $\alpha,\beta$ -непредельным карбонильным соединениям (амины, HCN, RLi, R<sub>2</sub>CuLi, RMgX, R<sub>3</sub>B). Присоединение енолятов, енаминов, аннелирование по Робинсону. Что влияет на соотношение продуктов 1,2- и 1,4-присоединения к  $\alpha,\beta$ -непредельным карбонильным соединениям? Промышленные и лабораторные методы получения ароматических углеводородов. Лабораторные методы: тримеризация моно- и дизамещенных алкинов, конденсации карбонильных соединений. Алкилирование бензола и других аренов по Фриделю-Крафтсу, особенности реакции, осложнения реакции. Восстановление жирноароматических кетонов по Клемменсену и Кижнеру-Вольфу. Алкилирование бензола и других аренов по Фриделю-Крафтсу. Строение бензола. Формула Кекуле. Современные представления о строении бензола. Молекулярные орбитали бензола. Аннулены. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля для моноциклических аннуленов. Конденсированные ароматические углеводороды. Признаки и критерии ароматичности (термодинамический, квантовомеханический, структурный и магнитный). Понятие об антиароматичности. Ароматические катионы и анионы C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> и

простейшие методы генерирования этих ионов. Антиароматические ионы и оценка возможности их получения. Применимость критериев ароматичности (термодинамического, квантовомеханического, структурного и магнитного) к циклическим катионам и анионам. Общие представления о механизме реакций ароматического электрофильного замещения, кинетический изотопный эффект. Представление о  $\sigma$ - и  $\pi$ - комплексах. Изотопный обмен водорода как простейшая реакция электрофильного замещения. Аренониевые ионы в реакциях электрофильного замещения. Влияние заместителя на скорость и направление электрофильного замещения. Факторы парциальных скоростей. Согласованная и несогласованная ориентация. Нитрование ароматических соединений. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и замещенных бензолов. Нитрование нафталина и замещенных аренов. Получение полинитросоединений. Понятие об ипсо-атаке и ипсо-замещении в реакции нитрования. Сульфирование ароматических соединений. Сульфирующие агенты. Механизм реакции. Кинетический и термодинамический контроль в реакциях сульфирования на примере сульфирования фенола и нафталина. Использование сульфозамещенных аренов в синтезе. Галогенирование (хлорирование и бромирование) бензола и замещенных производных бензола. Галогенирование конденсированных аренов (нафталина, антрацена) и бифенила. Механизм реакции и типы галогенирующих агентов. Иодирование аренов. Алкилирование и ацилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Агенты, особенности каждой реакции, механизм реакции. Электрофильное формилирование аренов: реагенты формилирования, механизм реакции. Применение реакций алкилирования и ацилирования в органическом синтезе. Электрофильное формилирование аренов: реагенты формилирования, механизм реакции и применений в органическом синтезе. Особенности электрофильного замещения в ароматических аминах. Каталитическое гидрирование аренов. Восстановление бензола и его производных по Бёрчу, восстановление нафталина по Берчу. Окисление алкилбензолов и конденсированных аренов (нафталина, антрацена, фенантрена). Свободно-радикальное галогенирование алкилбензолов. Механизм присоединения-отщепления в реакциях ароматического нуклеофильного замещения. Примеры  $S_NAr$  реакций и активирующее влияние электроноакцепторных заместителей. Анионные  $\sigma$ -комплексы Мейзенгеймера и их строение. Использование  $S_NAr$  реакций в органическом синтезе. Механизм  $S_{RN}1$  в ароматическом ряду и область его применения. Нуклеофильное замещение в ароматическом ряду по механизму отщепления-присоединения на примере превращения галогенбензолов в фенолы и ароматические амины. Альтернативные методы генерации дегидробензола и доказательства его образования. Строение дегидробензола. Особенности нуклеофильного замещения в арилгалогенидах в присутствии солей меди.