

Список вопросов из билетов для экзамена по органической химии в редакции от 24 декабря 2016 г. Зимняя сессия.

Понятие об оптической активности и хиральности на примере органических соединений с одним асимметрическим атомом углерода. Понятие об энантиомерах и рацематах. R,S-номенклатура. Проекционные формулы Фишера и правила их использования. Соединения с двумя хиральными центрами. Понятие о диастереомерах, мезо-, трео- и эритро-формах. Методы синтеза алканов из алкенов, алкинов, алкилгалогенидов, металлоорганических соединений, альдегидов, кетонов и карбоновых кислот.

Конформации этана, бутана, проекционные формулы Ньюмена. Химические свойства алканов. Галогенирование алканов. Механизм реакции. Регионаправленность галогенирования разветвленных алканов. Сульфохлорирование алканов. Термический и каталитический крекинг.

Относительный ряд стабильности алкильных радикалов.

Природа двойной связи в алкенах. Геометрическая изомерия алкенов (цис-, транс- и Z-, E-номенклатура). Ряд стабильности алкенов, выведенный на основе теплот гидрирования. 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, восстановление диимидом.

Гидрирование алкенов и алкинов. 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.

Электрофильное присоединение к алкенам галогенов, галогеноводородов. Механизм реакции. Стереохимия и региоселективность присоединения. Правило Марковникова. Реакции сопряженного присоединения. Гидратация алкенов. Гидроксимеркурирование алкенов как метод синтеза спиртов (механизм и стереохимия). син-Гидроксилирование алкенов до диолов. Реагенты гидроксилирования. Механизм син-гидроксилирования. Эпоксидирование алкенов перкислотами. Кислотный и основной катализ гидролиза эпоксидов (оксиранов). Озонолиз алкенов. Механизм озонолиза. Окислительное и восстановительное расщепление озонидов в органическом синтезе.

Радикальные реакции алкенов. Присоединение бромистого водорода, сероводорода и тиолов по кратной связи (механизм). Аллильное галогенирование по Циглеру. Механизм реакции. Гидроборирование алкенов, региоспецифические гидроборирующие агенты и синтез алканов, спиртов и алкилгалогенидов на основе алкилборанов.

Карбены. Методы генерации карбенов и дигалокарбенов. Строение синглетных и триплетных карбенов. Присоединение карбенов к алкенам. Стереохимия присоединения. 1,3-Алкадиены. Методы синтеза сопряженных диенов. Крекинг алканов, дегидратация диолов. Кросс-сочетание, как метод синтеза 1,3-диенов. Строение бутадиена-1,3, сопряжение двойных связей. 1,2 и 1,4- присоединение электрофильных агентов к 1,3-диенам. Аллильное участие, аллил-катион. Понятие о кинетическом и термодинамическом контроле реакций электрофильного присоединения к 1,3- диенам. Сравнение свойств и строения аллена и 1,3-диенов. Реакция 1,3-диенов с алкенами (реакция Дильса-Альдера). Область применения и стереохимия реакции. Синтез бициклических и полициклических соединений с помощью реакций Дильса-Альдера. Циклоприсоединение алкинов и 1,3-диенов.

Природа тройной связи. Методы синтеза алкинов. Электрофильное присоединение к алкинам. Галогенирование и гидрогалогенирование алкинов. Механизм и стереохимия реакции. Восстановление алкинов до цис- и транс- алкенов. Гидратация алкинов. Сравнение реакционной способности алкинов и алкенов в реакциях электрофильного присоединения.

СН кислотность алкинов-1. Получение литиевых, натриевых, магниевых и медных производных алкинов-1. Их применение для синтеза высших алкинов. 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. Окислительная конденсация терминальных алкинов в присутствии солей меди. Кросс-сочетание ароматических иодпроизводных с ацетиленидами меди. (Реакция Соногасиры без механизма).

Классификация механизмов нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода (S_N1 - и S_N2 -механизмы). Основные характеристики бимолекулярного и мономолекулярного механизма. Зависимость механизма реакции от структурных факторов в исходном соединении. Понятие нуклеофильности и факторы, определяющие нуклеофильность. Роль растворителя в S_N1 - и S_N2 -процессах. Реакции нуклеофильного замещения S_N2 - типа, примеры реакций (получение аминов, нитрилов, эфиров карбоновых кислот, простых эфиров, тиоэфиров, алкилгалогенидов, нитросоединений и других классов органических соединений). Кинетика и стереохимия S_N2 - реакций. Влияние строения радикала и уходящей группы исходного субстрата на скорость реакции. Понятие о нуклеофильности реагента и факторы, определяющие реакционную способность нуклеофильного реагента, роль растворителя. Межфазный катализ в S_N2 -процессах.

Методы синтеза алкилгалогенидов (алкилхлоридов, бромидов, иодидов и фторидов) из спиртов, алкенов, алканов, самих алкилгалогенидов, алкилсульфонатов и др.

Реакции β -элиминирования. Классификация механизмов β -элиминирования. Направление E-2 элиминирования. Правила Зайцева и Гофмана. Факторы определяющие направление элиминирования. Стереохимия E2 элиминирования. Конкуренция E1 и S_N1 реакций. Конкуренция E2 и S_N2 реакций. Факторы влияющие на эту конкуренцию. Использование E1- и E2- элиминирования в синтетической практике для получения алкенов, алкинов и диенов.

Методы синтеза литий- и магниорганических соединений. Синтез диалкил- и диарилкупратов. Строение реактива Гриньяра. Литий-, магниорганические соединения и купраты в синтезе алканов, первичных, вторичных и третичных спиртов, кетонов, карбоновых кислот. Синтез дизамещенных алкинов из алкинов-1. Методы получения одноатомных спиртов из алкенов, алкилгалогенидов, карбонильных соединений, карбоновых кислот, сложных эфиров, оксиранов. Взаимодействие оптически активных вторичных спиртов с хлористым тиоилом.

Спирты как ОН 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. Синтез 1,4-диоксана и тетрагидрофурана из диолов.

Двухатомные спирты. Методы получения. Свойства вицинальных диолов. Дегидратация до диенов. Пинакон-пинаколиновая перегруппировка. Окислительное расщепление вицинальных диолов.

Простые эфиры. Методы синтеза. Синтез краун-эфиров. Кислотное расщепление простых эфиров. Образование гидроксипероксидов простых эфиров. Комплексы простых эфиров с жесткими и мягкими кислотами Льюиса, оксониевые соли.

Оксираны. Методы их получения. Взаимодействие карбонильных соединений с илидами серы. Раскрытие цикла под действием нуклеофильных реагентов. (Механизм реакций, кислотный и основной катализ). Методы синтеза альдегидов и кетонов из алкенов, алкинов, спиртов и производных карбоновых кислот. 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 и их применение в синтезе альдегидов и кетонов. Обращение полярности карбонильного углерода. Получение бисульфитных производных, циангидринов (оксинитрилов) и ацетиленовых спиртов. Взаимодействие карбонильных соединений с первичными и вторичными аминами. Енамины и их использование в синтезе. Оксимы, гидразоны, арилгидразоны. Реакции карбонильных соединений с металлоорганическими реагентами.

Кето-енольная таутомерия кетонов. Енолы кетонов в реакциях галогенирования, изотопного обмена и рацемизации. Кислотный и основной катализ этих реакций. Енолят-ионы, методы их генерирования. Двойственная реакционная способность енолят-ионов. Принцип ЖМКО. Алкилирование и ацилирование енолят-ионов. Кето-енольная таутомерия 1,3-дикетонов на примере ацетилацетона. Взаимодействие карбонильных соединений с илидами фосфора (реакция Виттига). Область применения реакции Виттига в органическом синтезе. Механизм реакции. Методы генерации илидов фосфора. Реакция Хорнера на примере использования триэтилового эфира фосфонуксусной кислоты. Восстановление альдегидов, кетонов и α,β -ненасыщенных карбонильных соединений. Альдольная конденсация альдегидов и кетонов в кислой и щелочной среде. Механизм реакции. Дегидратация альдолей как метод синтеза α,β -ненасыщенных карбонильных соединений. Перекрестная альдольная конденсация ароматических альдегидов или формальдегида с алифатическими альдегидами и кетонами. Направленная альдольная конденсация с использованием литиевых и кремниевых енолятов.

Аминотетилирование альдегидов и кетонов по Манниху. Бензоиновая конденсация ароматических альдегидов, область применения и механизм реакции. Сопряженное присоединение енолятов к α,β -енонам (реакция Михаэля).

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.

α,β -Ненасыщенные альдегиды и кетоны. Методы получения (3-4 способа). Сопряжение карбонильной группы с двойной углерод-углеродной связью. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения литийорганических соединений, триалкилборанов, диалкил- и диарилкупратов, аминов, цианистого водорода, галогенородов. Сопряженное присоединение енолятов (Михаэль).

Промышленные и лабораторные методы получения ароматических углеводородов. Каталитический риформинг нефтяного сырья и выделение аренов из продуктов коксования каменного угля. Лабораторные методы: реакция Вюрца-Фиттига, тримеризация моно- и дизамещенных алкинов. Восстановление жирноароматических кетонов по Клемменсену. Алкилирование бензола и других аренов по Фриделю-Крафтсу.

Строение бензола. Формула Кекуле. Современные представления о строении бензола. Молекулярные орбитали бензола. Аннулены ароматические и неароматические. 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_3-C_9 и методы генерирования этих ионов. Концепция ароматичности для заряженных частиц. Общие представления о механизме реакций ароматического электрофильного замещения, кинетический изотопный эффект. Представление о σ - и π -комплексах. Изотопный обмен водорода как простейшая реакция

электрофильного замещения. Аренониевые ионы в реакциях электрофильного замещения как модель переходного состояния всей реакции. 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 бифенила, нафталина и других аренов. Получение полинитросоединений. Понятие об ипсо-атаке и ипсо-замещении в реакции нитрования.

Сульфирование ароматических соединений. Сульфлирующие агенты. Механизм реакции. Кинетический и термодинамический контроль в реакциях сульфирования на примере сульфирования фенола и нафталина. Превращение сульфогруппы.

Галогенирование (хлорирование и бромирование) бензола и замещенных производных бензола. Галогенирование конденсированных аренов и бифенила. Механизм реакции и природа электрофильного агента галогенирования. Иодирование аренов.

Реакции алкилирования аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты, механизм реакции. Полиалкилирование. Реакции изомеризации в процессах алкилирования по Фриделю-Крафтсу. Синтез диарилметанов и триарилметанов. Триарилметановые красители. Ацилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Электрофильное формилирование аренов: реагенты формилирования, механизм реакции и применений в органическом синтезе.

Каталитическое гидрирование аренов. Восстановление бензола и его производных по Бёрчу, восстановление по Берчу нафталина. Окисление алкилбензолов и конденсированных аренов. Свободно-радикальное галогенирование алкилбензолов.

Механизм присоединения-отщепления в реакциях ароматического нуклеофильного замещения. Примеры S_NAr реакций и активирующее влияние электроноакцепторных заместителей. Анионные σ -комплексы Мейзенгеймера и их строение. Использование S_NAr реакций в органическом синтезе. Механизм $S_{RN}1$ в ароматическом ряду и область его применения. Инициирование ион-радикальной цепи.

Механизм отщепления-присоединения на примере превращения галогенбензолов в фенолы и ароматические амины. Методы генерации и фиксации дегидробензола. Строение дегидробензола.