

Список вопросов из билетов для экзамена по органической химии в редакции от 28 декабря 2022 г. Зимняя сессия 2022-23 гг.

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. Примеры соединений с осью хиральности. Понятие о диастереомерах, мезо-, трео- и эритро-формах.

Электронные эффекты заместителей в насыщенных алифатических, непредельных и ароматических соединениях.

Конформации этана, бутана, проекционные формулы Ньюмена. Химические свойства алканов. Галогенирование алканов. Механизм реакции. Регионаправленность галогенирования разветвленных алканов. Термический и каталитический крекинг. Опыт Панета по наблюдению образования свободных радикалов. Понятие об электрофильных реакциях алканов. Относительный ряд стабильности алкильных радикалов. Методы синтеза алканов из алкенов, алкинов, алкилгалогенидов, металлоорганических соединений, альдегидов, кетонов и карбоновых кислот.

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.

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. Побочные реакции при электрофильном присоединении. Гидратация алкенов. Гидроксимеркурирование алкенов как метод синтеза спиртов (механизм и стереохимия). 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 в органическом синтезе.

Радикальные реакции алкенов. Радикальное присоединение бромистого водорода (механизм). Аллильное галогенирование по Циглеру. Механизм реакции.

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. 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. Рассмотрение реакции Дильса-Альдера с точки зрения энергии граничных молекулярных орбиталей. Экзо-эндо правило. Синтез бициклических и полициклических соединений с

помощью реакций Дильса-Альдера. Циклоприсоединение алкинов и 1,3-диенов. Методы синтеза диенов. Понятие о еновой реакции.

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. 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).

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 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. Методы создания хорошей уходящей группы при нуклеофильном замещении. Перегруппировка Арбузова. Реакция Мицунобу. Участие соседних групп в нуклеофильном замещении.

Реакции β -элиминирования. Классификация механизмов β -элиминирования. Направление E2 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.

Магнийорганические соединения. Строение реактивов Гриньяра. Особенности синтеза магнийорганических соединений из разных органогалогенидов. Магнийорганические соединения в синтезе алканов, первичных, вторичных и третичных спиртов, кетонов, карбоновых кислот. 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.

Методы синтеза спиртов. 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. Защита гидроксильной группы. 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. Ансолькокислоты.

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. 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). 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. Перегруппировка Бекмана.

C-H кислотность карбонильных соединений. 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. Направление енолизации несимметричных кетонов. 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 -непредельных 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. Условия этих реакций. Методы синтеза альдегидов и кетонов (лабораторные и промышленные).

Аминометилование альдегидов и кетонов по Манниху. Бензоиновая конденсация ароматических альдегидов, область применения и механизм реакции. Нитрозирование кетонов. Сопряженное присоединение енолятов к α,β -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.

α,β -Непредельные 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).

Важнейшие свойства карбоновых кислот: 1) кислотность; 2) замещение гидроксила, синтез производных; 3) восстановление; 4) декарбоксилирование: а) термическое, б) по Кольбе, в) реакция Бородина-Хундиккера, г) кетонизация; 5) реакции по α -С-атому (Гелль-Фольгард-Зелинский). Радикальное галогенирование кислот. Способы синтеза карбоновых кислот (окисление спиртов, карбонильных соединений, алкилароматических соединений, с использованием металлоорганических соединений, галоформная реакция, реакция Байера-Виллигера, Канниццаро, метод Арндта-Эйстерта, синтеза с использованием малонового и ацетоуксусного эфира.). Промышленное получение муравьиной и уксусной кислот.

Галогенангидриды карбоновых кислот. Синтез, механизм нуклеофильного замещения при sp^2 -углеродном атоме в карбоксильной группе. Взаимодействие с нуклеофильными реагентами и использование галогенангидридов в синтезе других производных карбоновых кислот. Ацилирование в присутствии пиридина. Восстановление галогенангидридов, реакции с металлоорганическими соединениями. Синтез ангидридов карбоновых кислот и кетенов. Их важнейшие свойства. Ряд ацилирующих агентов по убыванию электрофильности. Реакция Перкина. Синтез сложных эфиров (ацилирование спиртов, алкилирование карбоксилат анионов, использование диазометана, алкоголиз нитрилов). Образование лактонов. Жиры. Использование сложных эфиров в качестве ацилирующих реагентов (гидролиз, аммонолиз, переэтерификация), реакции с металлоорганическими реагентами, восстановление.

Синтез амидов. Лактамы. Гидролиз амидов (механизм). Восстановление амидов: до аминов или альдегидов. Реакция реактивов Гриньяра с амидами. Дегидратация амидов, перегруппировки – Гофмана, Курциуса, механизм.

Нитрилы. Синтез из алкилгалогенидов, амидов карбоновых кислот. Свойства: гидролиз, алкоголиз нитрилов. Восстановление нитрилов (в амины, в альдегиды). Реакция с магнием- и литийорганическими соединениями.

Непредельные кислоты. Особенности свойств в зависимости от положения двойной связи. Сопряженные непредельные кислоты и их эфиры в реакциях с нуклеофилами. Синтез эфиров сопряженных непредельных кислот с помощью реакций Кневенагеля, Виттига-Хорнера, Перкина, Хека, элиминирования. Понятие о незаменимых жирных кислотах. Двухосновные кислоты, синтез. Диэтилоксалат в синтезе. Малоновый эфир в синтезе карбоновых кислот, реакции Михаэля и Кневенагеля. Адипиновая кислота. Конденсация Дикмана. Ацилоиновая конденсация эфиров дикарбоновых кислот.

Сложноэфирная конденсация. Механизм реакции. Самоконденсация этилацетата и других енолизуемых сложных эфиров. Перекрестная конденсация енолизуемых и неенолизуемых сложных эфиров. Направленная перекрестная конденсация двух разных енолизуемых сложных эфиров. Конденсация сложного эфира и енолизуемого кетона. Внутримолекулярная сложноэфирная конденсация Дикмана. Реакция Реформатского. Таутомерия бета-кетоэфиров и 1,3-дикарбонильных соединений на примере ацетоуксусного эфира и ацетилацетона. Кислотность этих соединений, структура и свойства енолятов. Применение принципа ЖМКО для объяснения реакционной способности енолятов Дианион АУЭ, его генерация и последовательное алкилирование двумя разными алкилирующими агентами. Кетонное и кислотное расщепление производных ацетоуксусного эфира и других кетоэфиров как метод синтеза кетенов и карбоновых кислот.