

Вопросы экзамена по органической химии; 311 группа, осень 2003.

Пространственное строение органических соединений. Геометрические, конформационные и оптические изомеры. Хиральность. Энантиомерные и диастереомерные молекулы. Виды энантиомерии: центровая, планарная, аксиальная, спиральная. R,S-Номенклатура для энантиомерных молекул. Соединения с двумя и большим числом хиральных элементов. Проекционные формулы разных типов и правила пользования ими. Общие представления о методах получения и разделения энантиомеров.

Динамические аспекты стереохимии. Барьеры вращения и кривые потенциальной энергии для соединений с открытой цепью. Конформации и динамическое поведение четырех-, пяти- и шестичленных карбоциклов.

Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. Магнитные моменты атомных ядер. Расщепление уровней энергии ядра во внешнем магнитном поле. Условие ЯМР. Общие принципы устройства современных импульсных спектрометров ЯМР. Условия наблюдения спектров ЯМР высокого разрешения в жидкостях и газах. Химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия в спектрах ЯМР-¹H и ЯМР-¹³C органических соединений. Связь этих параметров со строением молекул. Правила интерпретации спектров ЯМР первого порядка.

Электронные спектры поглощения органических соединений в УФ- и видимой областях спектра. Фотоэлектронная спектроскопия. Основное и электронно-возбужденные состояния молекул. Разрешенные и запрещенные переходы. Хромофоры и ауксохромы. Связь положения максимумов поглощения и интенсивностей со строением органических соединений. Качественный и количественный анализ с помощью УФ-спектроскопии.

ИК- и КР- Спектры органических соединений. Колебательная спектроскопия в ИК-области. Правила отбора в ИК- и КР-спектроскопии. Интенсивность сигналов поглощения. Экспериментальные методы измерения ИК- и КР-спектров. Характеристические частоты функциональных групп в органических молекулах.

Масс-спектрометрия. Методы ионизации молекул в газовой фазе. Масс-спектры положительных и отрицательных ионов. Молекулярный ион и точное определение молекулярной массы. Влияние изотопного состава на вид масс-спектра. Структурный анализ по данным масс-спектрометрии.

Алканы. Структурная и оптическая изомерия. Конформации алканов. Природные источники углеводородного сырья - нефть и газ. Метаногенез в природе. Методы получения алканов в промышленности (термический и каталитический крекинг углеводородов нефти, алкилирование олефинов, процесс Фишера-Тропша) и в лаборатории (восстановление карбонильных соединений, гидрирование непредельных соединений, синтезы с использованием галоидных алкилов и другие реакции).

Реакции радикального замещения в алканах. Галоидирование, сульфохлорирование и нитрование. Окисление алканов. Алкильные радикалы и факторы, определяющие их относительную устойчивость и реакционную способность. Ионные реакции алканов в суперкислых средах.

Циклоалканы. Классификация и номенклатура циклоалканов. Изомерия и конформационные особенности. Типы напряжений в циклических молекулах. Циклопропаны. Особенности электронной структуры. Общие методы синтеза циклопропанов. Присоединение карбенов по кратным связям. Реакционная способность циклопропанов. Циклобутаны. Спектральные характеристики. Методы синтеза циклобутанов. Реакции [2+2] циклоприсоединения.

Циклопентаны и циклогексаны. Методы построения пяти- и шестичленных циклов. Конформационный анализ и динамическая стереохимия циклоалканов. Связь стереохимии и реакционной способности. Циклы среднего размера. Методы получения цикланов C₇-C₁₅. Ацилоиновая конденсация. Восстановление по МакМарри. Трансаннулярные взаимодействия и трансаннулярные реакции.

Алкены. Структурная и геометрическая изомерия. Относительная устойчивость изомеров. Спектральные характеристики алкенов. Методы синтеза алкенов. Реакции элиминирования в ряду спиртов, галоидных алкилов, четвертичных аммониевых оснований. Региоселективность, правила Зайцева и Гофмана. Стереоселективное восстановление алкинов. Реакция Виттига. Реакция МакМарри.

Реакции присоединения к алкенам (A_dE). Механизмы электрофильного и радикального присоединения галогенов, галогеноводородов, воды, солей ртути (II), бороводородов (Браун). Правило Марковникова и перекисный эффект Хараша. Процессы, сопутствующие A_dE – реакциям: сопряженное присоединение, гидридные и алкильные миграции. Реакции по аллильному положению. Вакер-процесс.

Окисление алкенов: гидроксилирование (Вагнер), эпоксирирование (Прилежаев), озонолиз. Окислительное расщепление $KMnO_4$ и $Na_2Cr_2O_7$. Присоединение карбенов к алкенам. Алкены в реакциях 1,3-диполярного присоединения. π -Комплексы алкенов с переходными металлами. Метатезис алкенов. Карбонилирование алкенов. Радикальная и ионная полимеризация и теломеризация алкенов. Стереоселективная полимеризация на металлокомплексных катализаторах Циглера-Натта.

Номенклатура, классификация и изомерия диенов. Кумулены, сопряженные и изолированные диены. Относительная стабильность изомерных диенов. Спектральные характеристики диенов. Методы синтеза кумуленов и диенов-1,3. Стереохимия 1,3-дизамещенных алкенов. Особенности строения и молекулярные орбитали диенов-1,3.

Реакции 1,2- и 1,4-присоединения к диенам-1,3. Кинетический и термодинамический контроль в реакциях присоединения. Специфические свойства 1,4- и 1,5-диенов. Перегруппировка Коупа. Полимеризация диенов-1,3. Строение каучуков.

Диеновый синтез. Диены и диенофилы. Роль ВЗМО и НВМО в переходном состоянии. Влияние структуры диена и диенофила на регио- и стереонаправленность процесса. Использование диенового синтеза в синтетических целях. Ретродиеновый распад.

Номенклатура и изомерия алкинов. Спектральные характеристики алкинов. Методы синтеза алкинов. Кислотность терминальных алкинов. Методы получения металлоорганических производных алкинов и их использование в органическом синтезе. Изомеризация алкинов под действием оснований. Ацетилен-алленовая изомеризация. Смещение тройной связи в терминальное положение. Реакции присоединения к алкинам. Регио- и стереоселективность в реакциях гидрирования, галогенирования, гидратации, гидрогалогенирования, присоединения спиртов и тиолов.

Гидроборирование алкинов. Конденсации алкинов с альдегидами и кетонами (Фаворский). Карбонилирование алкинов. Ди-, три- и тетрамеризация ацетиленов. Комплексы алкинов с переходными металлами. Окислительная конденсация терминальных алкинов под действием солей меди. Алкины в реакции Дильса-Альдера.

Номенклатура, изомерия и классификация аренов: моно- и полиядерные соединения. Электронное строение и МО бензола, нафталина, антрацена, фенантрена. Спектральные характеристики (ЯМР, УФ-, ИК-, масс-спектры) аренов.

Номенклатура, изомерия и классификация аренов: моно- и полиядерные соединения. Электронное строение и МО бензола, нафталина, антрацена, фенантрена. Спектральные характеристики аренов. Ароматичность, правило Хюккеля. Небензоидные ароматические системы - циклопропенильный катион, циклопентадиенильный анион, катион тропилия, дианион циклооктатетраена. Ароматические аннулены. Фогелевские аннулены. Азулен. Магнитный критерий ароматичности. Энергии стабилизации ароматических соединений.

Методы получения углеводородов бензольного ряда в лаборатории и промышленности. Методы получения нафталинов, антраценов, фенантронов. Реакции бензола, нафталина, антрацена и фенантрена, сопровождающиеся нарушением ароматической системы: гидрирование, хлорирование, окисление, озонолиз, фотоизомеризация. Реакции циклоприсоединения. Восстановление аренов по Берчу.

Влияние ароматической системы на соседний карбокатионный, радикальный и анионный центры. Реакции с участием боковых цепей аренов: нитрование, галогенирование, окисление, дегидрирование. Ди- и триарилметаны, синтез и свойства.

Электрофильное замещение в ароматическом ряду. Обобщенный механизм реакции. π - и σ -Комплексы. Методы установления механизма. Кинетические изотопные эффекты. Протонирование аренов и H/D-изотопный обмен в них. Арениевые ионы и их перегруппировки. Влияние заместителей на направление и скорости реакций электрофильного замещения в бензольном и нафталиновом рядах. Согласованная и несогласованная ориентация. Нитрование, галогенирование, сульфирование бензола.

Нуклеофильное замещение галогена в арилгалогенидах. Замещение активированного галогена по механизму присоединения-отщепления. Анионные σ -комплексы Мейзенгеймера, их строение и факторы, определяющие устойчивость.

Методы получения галогеналканов, -алкенов, и -аренов. Реакции нуклеофильного замещения галоида как методы синтеза соединений различных классов (спиртов, фенолов, эфиров, тиолов, тиоэфиров, нитросоединений, аминов, нитрилов, роданидов, аммониевых и сульфониевых солей, а также других и функциональных производных).

Реакции S_N1 в алифатическом ряду. Кинетика, стереохимия. Образование интермедиатов карбокатионной природы. Тесные и разделенные растворителем ионные пары. Перегруппировки скелета, сопровождающие реакции S_N1 .

Основные характеристики S_N1 и S_N2 механизмов реакций в алифатическом ряду. Кинетика и стереохимия реакций S_N2 . Влияние строения радикалов и уходящих групп в субстратах. Влияние нуклеофилов и природы растворителя. Принцип ЖМКО.

Реакции E_1 и E_2 элиминирования в алифатическом ряду. Правила Зайцева и Гофмана. Стереохимия элиминирования. Син- и анти-элиминирование в соединениях с открытой цепью и алициклах. Влияние природы основания и уходящей группы. Использование в синтезе алкенов, диенов и алкинов.

Общие методы синтеза спиртов и фенолов. Основность, нуклеофильность и кислотность спиртов и фенолов. Влияние структурных факторов. Водородная связь. Протонные кислоты и кислоты Льюиса как активирующие реагенты при нуклеофильном замещении гидроксильной группы и в реакциях дегидратации в алифатическом ряду. Реагенты регио- и стереоспецифического замещения гидроксильной группы на галоген. Эфиры неорганических кислот: алкилсульфаты, тозилаты и трифлаты. Реакция Мицунобу.

Общие методы получения диалкиловых, алкилвиниловых и арилалкиловых эфиров (из алкилгалогенидов и арилгалогенидов, спиртов, алкоксимеркурированием и т. д.). Свойства простых эфиров. Участие неподеленных пар кислорода в комплексообразовании. Соли оксония. Реакции расщепления связей C-O.

Гомолитические реакции по α -C-H-связям простых эфиров: галогенирование, образование гидроперекисей. Нуклеофильные атаки по α -положению. Оксираны. Методы получения. Реакции с электрофильными и нуклеофильными реагентами с раскрытием трехчленного цикла.

Дегидрирование и окисление спиртов. 1,2-Диолы. Методы синтеза и химические свойства. Пинаколиновая и ретропинаколиновая перегруппировки. Окислительное расщепление диолов тетраацетатом свинца и иодной кислотой.

Фенолы. Окислительные превращения фенолов. Ароксильные радикалы. Многоатомные фенолы: пирокатехин, резорцин, гидрохинон, флороглюцин. 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.

Литий- и магнийорганические соединения. Методы синтеза органических производных лития и магния. Типы связей металл-углерод. Строение реактивов Гриньяра. Равновесие Шленка. Литий- и магнийорганические соединения в синтезе углеводов, спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот. Реакция Реформатского. Диалкил- и диарилкупраты, их синтетическое использование.

Общие методы получения альдегидов и кетонов окислением спиртов, из производных карбоновых кислот, из алкенов, алкинов, металлоорганическим синтезом. Промышленное получение формальдегида, ацетальдегида (Вакер-процесс), гидроформилирование как метод получения высших альдегидов.

Реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе альдегидов и кетонов: получение бисульфитных производных, циангидринов, оксимов, гидразонов, оснований Шиффа, гем-дигалогеналканов. Присоединение воды, получение ацеталей и кеталей и их тиоаналогов. Реакция Принса. Получение енаминов. Реакции Бекмана и Шмидта для циклических кетонов.

Строение карбонильной группы. Полярность и поляризуемость связи C=O. Реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе: получение бисульфитных производных, циангидринов, оксимов, гидразонов, оснований Шиффа, гем-дигалогеналканов. Присоединение воды, получение ацеталей и кеталей и их тиоаналогов. Реакция Принса. Получение енаминов. Реакции Бекмана и Шмидта для циклических кетонов.

Реакции альдегидов и кетонов с литий- и магнийорганическими соединениями. Восстановление комплексными гидридами металлов. Реакция Виттига. Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов и углеводов: реакция Тищенко, восстановление по Кижнеру-Вольфу, равновесие Меервейна-Пондорфа-Верлея-Оппенауэра. Восстановление по Клеменсену. Восстановление по Мак Марри. Восстановительное аминирование по Лейкарту. Окисление альдегидов и кетонов. Реакция Байера-Виллигера

Кето-енольная таутомерия. Кислотно-основной катализ в реакциях по карбонильной группе и α -C-H-связям в альдегидах и кетонах. Реакции енольных форм: галогенирование, нитрозирование, окисление.

Альдольно-кетоновая конденсация альдегидов и кетонов в кислой и щелочной среде, механизм реакций. Направленная альдольная конденсация разноименных альдегидов с использованием литиевых и кремниевых эфиров енолов. Конденсация альдегидов и кетонов с малоновым эфиром и другими соединениями с активной метиленовой группой.

Три типовые задачи на экзамене.

1. Соединение **A** ($C_6H_{11}O$) было получено из 1-бромпентана в две стадии 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, ν , cm^{-1}): 2980-2880, 2260 (инт.) 1475, 1375.

ЯМР- ^{13}C – 6 сигналов.

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

ЯМР- 1H (δ , 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).

2. Исходя из фенола и неорганических реагентов, получите 5-бром-2-гидроксибензойную кислоту и предложите метод селективного метилирования гидроксильных групп в ней. Опишите спектр ЯМР- 1H этого соединения, указав тип спиновой системы, примерные значения КССВ и химических сдвигов.

3. Определите строение соединения, для которого ниже приведены ИК-спектр (записан для чистой жидкости) и спектр ЯМР- 1H (раствор в CCl_4) 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%.



