

Список вопросов из билетов для экзамена по органической химии. Зимняя сессия 2013-2014 г.

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-, treo- 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, галогенводородов.

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 - частицы с двухкоординированным углеродом. Методы генерации карбенов и дигалокарбенов. Строение синглетных и триплетных карбенов. Присоединение этих частиц 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. МО -1,3-бутадиена. 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).

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 E-2 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 магнийорганических соединений. Синтез диалкил- и диарилкупратов. Строение реактива Гриньяра. Литий-, магнийорганические соединения и купраты в синтезе алканов, первичных, вторичных и третичных спиртов, кетонов, карбоновых кислот. Синтез дизамещенных алкинов из алкинов-1. Побочные реакции при взаимодействии магнийорганических соединений с карбонильными соединениями. Методы получения одноатомных спиртов из алкенов, алкилгалогенидов, карбонильных соединений, карбоновых кислот, сложных эфиров, оксиранов. Взаимодействие оптически активных вторичных спиртов с хлористым тиоилом.

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. Спирты как ОН кислоты.

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

Простые эфиры. Методы синтеза. Синтез краун-эфиров. Кислотное расщепление простых эфиров. Образование гидропероксидов 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 и 1,3-кетозэфиров на примере ацетилацетона и ацетоуксусного эфира. 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. Ограничения в использовании литиевых енолятов альдегидов. Конденсация альдегидов (кетонов) и соединений с "активной метиленовой группой" (конденсация Кневенагеля).

Аминометилирование альдегидов и кетонов по Манниху. Реакция альдегидов и кетонов с α -галогензамещенными сложными эфирами (реакция Реформатского). 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. Восстановление по Меервейну-Понндорфу-Верлею. Диспропорционирование альдегидов по Канниццаро (механизм). Перекрестная реакция Канниццаро. Окисление кетонов перекислотами по Байеру-Виллигеру.

α,β -Непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, окисление аллиловых спиртов, и др. 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).

Получение карбоновых кислот окислением спиртов, альдегидов, алкенов, алкилбензолов. Гидролиз производных карбоновых кислот. Синтез на основе металлоорганических соединений. Синтезы на основе малонового эфира.

Промышленное получение муравьиной и уксусной кислот. Галогенирование карбоновых кислот по Геллю-Фольгарду-Зелинскому. Электролиз солей карбоновых кислот по Кольбе, декарбоксилирование солей по Хунсдикеру, пиролиз солей щелочноземельных металлов карбоновых и дикарбоновых кислот. Непредельные карбоновые кислоты. Незаменимые жирные кислоты. Галогенангидриды. Получение с помощью галогенидов фосфора, тионилхлорида, оксалилхлорида. Свойства: взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, гидразин, металлоорганические соединения и др.) Восстановление до альдегидов (по Розенмунду и комплексными гидридами металлов). Взаимодействие галогенангидридов с диазометаном (реакция Арндта-Эйстера).

Сложные эфиры. Методы получения (в равновесных и неравновесных условиях): этерификация карбоновых кислот (механизм), ацилирование спиртов и алкоголятов ацилгалогенидами и ангидридами, алкилирование карбоксилат-анионов, реакции кислот с диазометаном, алкоголиз нитрилов и др. Методы синтеза лактонов. Синтез ортоэфиров. Реакции сложных эфиров: гидролиз (механизм кислотного и основного катализа), аммонолиз, переэтерификация, реакции с металлоорганическими соединениями, восстановление до спиртов и альдегидов. Ангидриды. Методы получения: дегидратация кислот с помощью P_2O_5 и фталевого ангидрида; ацилирование солей карбоновых кислот хлорангидридами. Реакции ангидридов кислот. Кетен. Получение и свойства. Сложноэфирная конденсация Кляйзена. Механизм реакции. Перекрестная конденсация сложных эфиров с эфирами щавелевой, угольной кислот или с эфирами ароматических кислот. Внутримолекулярная конденсация сложных эфиров двухосновных кислот по Дикману. Конденсация кетонов со сложными эфирами как метод синтеза 1,3-дикетонов. Синтезы с ацетоуксусным эфиром. Ацилоиновая конденсация сложных эфиров. Синтезы с малоновым и ацетоуксусными эфирами. Получение кислот и кетонов. Нитрилы. Методы получения: дегидратация амидов кислот, алкилирование амбидентного цианид-иона, использование межфазного катализа. Свойства: гидролиз, восстановление комплексными гидридами металлов до аминов и альдегидов, взаимодействие с магний- и литийорганическими соединениями, реакция нитрилов со спиртами и HCl . Амиды. Методы получения: ацилирование аммиака и аминов, пиролиз карбоксилатов аммония, синтез из нитрилов, изомеризация оксимов по Бекману. Синтез циклических амидов - лактамов. Свойства: гидролиз, восстановление до аминов. Дегидратация амидов. Перегруппировки Гофмана и Курциуса. Понятие о секстетных перегруппировках.

Двухосновные кислоты, синтез, поведение дикарбоновых кислот при нагревании. Диэтилоксалат в синтезе. Малоновый эфир в синтезе, в реакции Михаэля и Кневенагеля. Адипиновая кислота. Конденсация Дикмана. Ацилоиновая конденсация эфиров дикарбоновых кислот. Непредельные кислоты. Синтез эфиров – реакции Кневенагеля, Виттига, Перкина, Хека, из β-оксикислот. Особенности свойств в зависимости от положения двойной связи:

1) Присоединение бромистого водорода, нуклеофилов, 2) миграция двойной связи. Ненасыщенные жирные кислоты в организме. Понятие о незаменимых жирных кислотах.

Реакции, катализируемые комплексами переходных металлов в органической химии. Понятие о каталитическом цикле. Кросс-сочетание, катализируемое комплексами палладия, в синтезе дифенилов и диенов. Реакция Хека, применение для арилирования алкенов. Реакция Соногасиры - кросс-сочетание с терминальными ацетиленами в синтезе алкинов.