

Программа экзамена по органической химии. Весна 2010 г. Общий поток.

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. Реакции кросс-сочетания, катализируемые комплексами переходных металлов, и реакция Хека в синтезе аренов.

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. Пяти- и шестичленные гетероциклические соединения и их бензопроизводные. Относительная шкала ароматичности гетероциклов и относительная термодинамическая стабильность.

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. Арениевые 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. Введение фтора в ароматические соединения.

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. Региоселективность ацилирования в о- и п-положения. Электрофильное формилирование аренов: реагенты формилирования, механизм реакции и применений в органическом синтезе.

Каталитическое гидрирование аренов. Восстановление бензола и его производных по Бёрчу, восстановление по Бёрчу 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. Иницирование ион-радикальной цепи.

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

Методы получения фенолов из аренсульфокислот, арилгалогенидов, ионов арендиазония. Получение фенола в промышленности из кумола (изопропилбензола). Фенолы как О-Н кислоты, влияние заместителей на кислотность фенолов. Получение простых и сложных эфиров фенолов. Окисление фенолов.

Многоатомные фенолы (пирокатехин, резорцин, гидрохинон). Окисление фенолов. Хиноны. Синтез 1,4-бензохинона, 1,4-нафтохинона. Свойства хинонов как окислителей, как ненасыщенных кетонов (реакции с HNaI , HCN), диенофилов в реакции Дильса-Альдера. Ароксильные радикалы.

Реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце фенолов: галогенирование, нитрование, сульфирование, нитрозирование, алкилирование, ацилирование, формилирование. Фенолфталеин. Карбоксилирование щелочных солей фенолов по Кольбе.

Реакция Реймера-Тимана для фенолов. Перегруппировка Кляйзена

Алифатические и ароматические нитросоединения. Получение. Свойства. Восстановление нитроаренов в кислой и щелочной среде. Промежуточные продукты восстановления нитрогруппы (нитрозосоединения, арилгидроксиламины, азокси-, азо-, гидразосоединения). Бензидиновая перегруппировка. Селективное восстановление нитрогруппы в динитроаренах.

Амины как основания. Классификация аминов. Методы получения: алкилирование аммиака и аминов по Гофману, фталимида калия (Габриэль), восстановление азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, нитросоединений, нитрилов. Перегруппировки Гофмана и Курциуса. Восстановительное аминирование карбонильных соединений. Взаимодействие альдегидов и кетонов с формиатом аммония (Лейкарт). Реакция Риттера. Аминирование по Ульману. Палладий-катализируемое аминирование арилгалогенидов.

Сравнение основных свойств алифатических и ароматических аминов. Влияние на основность аминов заместителей в ароматическом ядре. Алкилирование и ацилирование аминов. Термическое разложение гидроксидов тетраалкиламмония по Гофману. Идентификация и разделение первичных, вторичных и третичных аминов с помощью бензолсульфохлорида (проба Хинсберга). Взаимодействие первичных, вторичных и третичных аминов с азотистой кислотой. Окисление и галогенирование аминов.

Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце ароматических аминов: галогенирование, сульфирование, нитрование, ацилирование, формилирование. Защита аминогруппы.

Ароматические diazosоединения. Реакции diaзотирования первичных ароматических аминов. Условия diaзотирования в зависимости от строения амина. Механизм, природа нитрозирующего агента. Строение и устойчивость солей diaзония. Стабильные ковалентные формы diazosоединений. Кислотно-основные равновесия с участием катиона арендиазония.

Реакции ароматических diazosоединений с выделением азота (замена diaзогруппы на гидроксил-, галоген-, циано-, нитрогруппу и водород. Реакции diazosоединений без выделения азота: восстановление до арилгидразинов, азосочетание. Азосочетание как реакция электрофильного замещения. Азо- и diaзосоставляющие, условия сочетания с аминами и фенолами. Азокрасители и индикаторы. Производные поливалентного иода.

Диазометан. Реакция с кислотами и кетонами. Реакции ароматических diazosоединений с выделением азота (замена diaзогруппы на гидроксил-, галоген-, циано-, нитрогруппу и водород). ~~Синтез биариллов по Гембергу.~~ Реакции diazosоединений без выделения азота: восстановление до арилгидразинов, азосочетание. Азосочетание как реакция электрофильного замещения. Азо- и diaзосоставляющие, условия сочетания с аминами и фенолами. Азокрасители и индикаторы.

Алициклические углеводороды. Энергия напряжения, типы напряжения в циклоалканах. Классификация алициклов. Конформации циклогексана и их взаимные переходы. Конформации

моно- и дизамещенных производных циклогексана. Влияние конформационного положения у функциональных групп на реакционную способность на примере реакций замещения, отщепления, окисления. Особенности свойств соединений со средним размером цикла.

Методы синтеза циклопропана, циклобутана и их производных. Особенности химических свойств соединений с трехчленным циклом. Синтез соединений ряда циклопентана и циклогексана. Реакции расширения и сужения цикла при дезаминировании первичных аминов (Демьянов). Специальные методы синтеза соединений со средним размером цикла и синтез макроциклов.

Фуран, тиофен, пиррол. Синтез из 1,4-дикарбонильных соединений (Пааль-Кнорр). Синтез пирролов по Кнорру. Другие методы синтеза. Ароматичность. Ориентация электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование и др. Индол. Синтез производных индола из арилгидразина и кетонов по Фишеру. Механизм реакции. Реакции электрофильного замещения для индола и его производных. Гидроксииндолы в природе. Индиго.

Пиридин. Ароматический характер пиридина, сравнение с пирролом и бензолом. Пиридин как основание. Реакции с галоидными алкилами. Реакции электрофильного замещения в пиридине: нитрование, сульфирование, галогенирование. N-Окись пиридина и ее использование в нитровании. Реакции нуклеофильного замещения в пиридине.

Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилина по Скраупу и Дебнеру-Миллеру. Пиридин и хинолин как основания. Реакции пиридина и хинолина с алкилгалогенидами. Реакции электрофильного замещения в хинолине и пиридине: нитрование, сульфирование и галогенирование. Нуклеофильное замещение атомов водорода в хинолине и пиридине в реакциях с амидом натрия и литийорганическими соединениями.

Имидазол, таутомерия, амфотерность, нуклеофильный катализ гидролиза ацилхлоридов. Гистидин. Пиримидин. ~~Нуклеофильное замещение в хлорпиримидинах.~~ Синтез пиримидина из малонового эфира и мочевины через барбитуровую кислоту. ~~Пуриин. Азотистые основания нуклеиновых кислот. Нуклеозиды. Нуклеотиды. Строение ДНК и РНК. Отличия между ними. Важнейшие функции ДНК и РНК. Репликация — транскрипция — трансляция. Минорные основания. Комплементарные основания. Дефекты цепи ДНК. Репарация. Принцип использования полимеразно-цепной реакции и секвенирования для анализа ДНК и диагностики заболеваний.~~

Аминокислоты. Классификация (незаменимые, заменимые, гидрофильные, гидрофобные). Кислотно-основные свойства. Амфотерность, изоэлектрическая точка, подтверждение цвиттер-ионного строения, электрофорез. Химические свойства (свойства карбоксильной и amino-групп, хелаты, бетаины, поведение при нагревании, синтез сложных эфиров и N-ацилирование – путь к пептидному синтезу). Синтез из галогенкарбоновых кислот (2 способа, включая фталимидный), синтез Штреккера. Энантиоселективный синтез аминокислот (ферментативное разделение, синтез с использованием хиральных катализаторов). Определение N-концевой аминокислоты.

Углеводы. Что такое D-ряд углеводов? Классификация углеводов: а) по количеству атомов С; б) по наличию С=О или СНО групп; в) по количеству циклических фрагментов. Синтез углеводов из D-глицеринового альдегида по методу Килиани-Фишера. Строение глюкозы. Открытая и циклическая формулы глюкозы, маннозы, галактозы, рибозы. Формулы Хеурса. Пиранозы и фуранозы. Переход от открытой формулы к циклической по Хеурсу. Конформации глюкозы. Эпимеры, аномеры, мутаротация. Аномерный эффект.

Химические свойства глюкозы как альдегидоспирта: а) хелаты с ионами металлов, получение гликозидов, полных простых и сложных эфиров, изопропилиденовая защита; б) окисление СНО группы ионами металлов, бромной водой, HNO₃. Расщепление по Волю. Реакция с аминами и получение озазонов. Важнейшие принципы и приёмы избирательного алкилирования различных гидроксильных групп в глюкозе. D-фруктоза как представитель кетоз. Открытая и циклическая формулы. ~~Реакция серебряного зеркала для фруктозы.~~

Реакции, катализируемые комплексами переходных металлов (кросс-сочетание и реакция Хека в синтезе аренов, реакция Соногаширы, реакция метатезиса в синтезе циклоалкенов, палладий-катализируемое аминирование).