

ПЕРЕЧЕНЬ ВОПРОСОВ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЭКЗАМЕНУ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ДЛЯ БАКАЛАВРОВ II-ХТ-1,1а,2,3

(осенний семестр)

лектор – профессор Климович Ю.Н.

Тема 1.1. Предмет органической химии. Классификация органических соединений и реакций, природа ковалентной связи, основы номенклатуры.

- Введение. Предмет органической химии и основные этапы ее развития. Основные сырьевые источники органических соединений. Теория химического строения А.М. Бутлерова. Эмпирические, молекулярные и структурные формулы органических соединений. Виды представления структурных формул. Изомерия органических соединений и ее типы. Понятие гомологии. Классификация органических соединений. Ациклические, циклические и гетероциклические соединения. Понятие функциональной группы. Основные классы органических соединений Номенклатура органических соединений (заместительная, ИЮПАК). Названия и старшинство функциональных групп. Составление названий органических соединений.
- Основы электронной теории строения органических соединений. Понятие атомной и молекулярной орбитали. Квантовые числа, правило Гунда, принцип Паули. Правило октетов, формулы Льюиса. Резонансные структуры, правила их построения. Типы химической связи. Способы образования и параметры ковалентной связи: длина, валентные углы, энергия, полярность, поляризуемость. Дипольный момент. Гибридизация атома углерода в органических соединениях. Типы гибридизации. Характеристики связей углерод-углерод. Взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений. Эффекты заместителей. Индуктивный и мезомерный эффекты. Примеры и ряды групп с +I, -I, +M и -M-эффектами. Эффект гиперконъюгации (сверхсопряжения). Эффект поля. Стерический (пространственный) эффект.
- Классификация и номенклатура органических реакций (по направлению, механизму, молекулярности). По направлению. Без изменения углеродного скелета: реакции замещения, присоединения, отщепления, перегруппировки, окисления и восстановления. С изменением углеродного скелета: изомеризация, циклизация, раскрытие цикла, изменение размера цикла и длины углеродной цепи. Понятие механизма химической реакции, переходное состояние, энергия активации, интермедиат, лимитирующая стадия. Классификация реакций по механизму. Гомолитические реакции, строение и устойчивость радикалов. Гетеролитические реакции (нуклеофильные и электрофильные реакции и реагенты). Строение и устойчивость карбокатионов и карбанионов. Синхронные (электроциклические) реакции. Образование циклов, перегруппировки, фрагментации. Понятие об иных промежуточных частицах: катион-радикалы, анион-радикалы. Одноэлектронный перенос, потенциал ионизации, сродство к электрону. Карбены, нитрены. По молекулярности, примеры реакций.
- Кислоты и основания. Сопряженные кислоты и сопряженные основания. Теория Бренстеда. Константы кислотности pK_a и основности pK_b . Кислотно-основные равновесия на примере спиртов, карбоновых кислот и аминов. Относительная сила OH^- , NH^- , SH^- и CH^- -кислот. Теория Льюиса. Апротонные кислоты. Типы оснований в органической химии. Влияние заместителей в молекуле на кислотность и основность органических соединений.

- Пространственная изомерия органических соединений. Способы изображения пространственного строения молекул: клиновидные проекции, "лесопильные козлы", проекции Ньюмена. Конформации, конформеры. Заслоненная, заторможенная конформации. Асимметрический атом углерода. Понятие хиральности. Конфигурация. Оптическая изомерия, оптическая активность. Энантиомеры. Рацематы. Абсолютная и относительная конфигурации. R,S-Номенклатура. Правила старшинства заместителей. D,L-Номенклатура. Проекционные формулы Фишера. Построение проекций Фишера. Геометрическая изомерия соединений с двойной связью. Цис-, транс- и Z,E-номенклатуры.

Тема 2.1. Насыщенные или предельные углеводороды (парафины, алканы).

- Гомологический ряд, изомерия и номенклатура. Промышленные способы получения: из природных источников, крекинг, синтез Фишера-Тропша. Методы синтеза: гидрирование непредельных углеводородов, восстановление галогенпроизводных, протолиз реактивов Гриньяра, реакция Вюрца (механизм), анодный синтез Кольбе (механизм), декарбоксилирование карбоновых кислот. Физические свойства алканов.
- Характеристика связей С-С и С-Н в алканах. Химические свойства. Реакции замещения: галогенирование, нитрование, сульфохлорирование и сульфюокисление. Радикальный механизм реакций. Понятие о цепных реакциях. Селективность радикальных реакций. Полное и неполное окисление алканов. Распад первичных, вторичных и третичных гидроперекисей. Реакции с серой и озоном. Пиролиз и крекинг алканов (механизм). Дегидрирование, дегидроциклизация и изомеризация алканов. Моторные топлива.

Тема 2.2. Этиленовые углеводороды (алкены, олефины).

- Гомологический ряд. Изомерия и номенклатура. Способы получения олефинов: дегидрирование, пиролиз и крекинг алканов, дегидратация спиртов (механизм), дегидрогалогенирование алкилгалогенидов (механизм). Правило Зайцева. Дегалогенирование виц-дигалогенпроизводных. Реакции Гофмана, Виттига, Хека, селективное восстановление алкинов. Физические свойства олефинов. Природа двойной связи. Химические свойства алкенов. Реакции присоединения. Гидрирование алкенов. Правило Лебедева. Электрофильное присоединение (Ad_E). Правило Марковникова. Реакции с галогенами (механизм, стереохимия), галогеноводородами (би- и тримолекулярный механизм). Гидратация алкенов (механизм). Промышленный метод синтеза этанола. Присоединение хлорноватистой кислоты, нитрозилхлорида.
- Радикальные реакции: присоединение галогенов, бромистого водорода по Харашу (механизмы). Гидроборирование алкенов. Гидроформилирование олефинов. Метатезис алкенов. Реакции присоединения карбенов. Окисление алкенов до оксиранов и до диолов по Вагнеру. Вакер-процесс. Озонолиз алкенов. Исчерпывающее окисление алкенов. Аллильное галогенирование и окисление. Аллильный радикал. Окислительный аммонолиз алкенов. Изомеризация алкенов. Полимеризация. Понятия полимер, олигомер, мономер, элементарное звено, степень полимеризации. Теломеризация и сополимеризация. Радикальная, катионная, анионная и координационная (механизмы) полимеризация алкенов. Стереорегулярные полимеры.

Тема 2.3. Углеводороды с двумя этиленовыми связями (алкадиены).

- Гомологический ряд, номенклатура, изомерия. Классификация диеновых углеводородов. Диены с кумулированными двойными связями. Аллен. Строение кумуленов. Способы получения. Химические свойства. Реакция присоединения к алленам: галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация, димеризация, изомеризация. Диены с сопряженными двойными связями. Способы получения дивинила (дегидрирование бутан-бутиленовой фракции, по Лебедеву, конденсация нефтяных газов) и изопрена (из ацетона и ацетилену по Фаворскому, из изобутилена и формальдегида по Принсу). Физические свойства сопряженных диенов. Особенности строения (π,π -сопряжение, резонансные структуры, S-цис- и S-транс-конформации). Химические свойства 1,3-диенов. Каталитическое гидрирование и восстановление химическими восстановителями. Галогенирование и гидрогалогенирование 1,3-диенов.

Аллильный катион. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения, механизм, направление реакции в условиях термодинамического и кинетического контроля. Присоединение гипогалогенидов. Окисление и озонлиз. Реакция Дильса-Альдера. Димеризация диенов. Полимеризация и сополимеризация диенов. Натуральный и синтетический каучуки.

Тема 2.4. Ацетиленовые углеводороды (алкины).

- Гомологический ряд, номенклатура, изомерия. Природа тройной связи. Промышленные способы получения ацетилена: из карбида кальция, пиролизом и неполным окислением метана, из оксида углерода. Методы синтеза алкинов: из галогенпроизводных, алкилированием ацетилена. Физические свойства алкинов. Строение и химические свойства. С-Н кислотность алкинов. Сравнение реакционной способности алкинов и алкенов. Восстановление алкинов до цис- и транс-алкенов. Реакция электрофильного присоединения галогенов и галогенводородов. Реакция Кучерова. Реакции нуклеофильного присоединения спиртов (механизм реакции), синильной и уксусной кислот. Образование ацетиленидов, реактивы Иощича, их применение в органическом синтезе. Реакция терминальных алкинов с кетонами, альдегидами (реакция Фаворского) и гипохлоритом натрия. Изомеризация алкинов. Карбонилирование алкинов. Окислительная димеризация терминальных алкинов в присутствии солей меди. Окисление алкинов. Типы олигомеризации и полимеризации ацетилена и его гомологов.

Тема 2.5. Ациклические соединения (циклоалканы, циклоалкены).

- Классификация ациклических углеводородов. Номенклатура. Изомерия. Способы получения циклоалканов: из природных источников, гидрированием аренов и дегидроциклизацией алканов., из дигалогенпроизводных, из солей дикарбоновых кислот, реакциями [2+1], [2+2] и [4+2] циклоприсоединения, конденсацией Дикмана, ацилоиновой конденсацией.
Энергия напряжения циклоалканов и ее количественная оценка на основе теплот образования и теплот сгорания циклоалканов и соответствующих алканов. Типы напряжения в циклоалканах. Строение циклопропана, циклобутана, циклопентана, циклогексана. Конформационный анализ циклогексана. Аксиальные и экваториальные связи в конформации "кресло" циклогексана. Инверсия цикла.
Химические свойства циклоалканов. Особенности реакций гидрирования, галогенирования и гидрогалогенирования. Гидратация циклопропанов. Реакции расширения и сужения циклов. Дезаминирование по Демьянову.
Представления о природных циклических системах терпенов, стероидов, простагландинов. Каркасные соединения. (самостоятельно)

Тема 2.6. Ароматические соединения.

- Классификация аренов. Ароматичность. Строение бензола. Развитие представлений о строении бензола. Формула Кекуле. Правило Хюккеля. Ароматические катионы и анионы. Конденсированные ароматические углеводороды, нафталин, азулен и т.д.). Гетероциклические ароматические соединения. Критерии ароматичности: энергетический, магнитный, структурный.
Одноядерные ароматические углеводороды. Гомологический ряд. Изомерия. Номенклатура. Способы получения аренов: из каменноугольной смолы, нефти. Ароматизация нефти, дегидроциклизация алканов. Лабораторные методы синтеза: реакция Вюрца-Фиттига, алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу, восстановление жирноароматических кетонов, протолиз арилмагнийгалогенидов, из циклоалканов и алкинов. Физические свойства аренов.
- Химические свойства аренов. Реакции электрофильного замещения. Общие представления о механизме реакций, понятие о π - и σ -комплексах. Энергетическая диаграмма. Влияние природы заместителя на ориентацию и скорость реакции электрофильного замещения. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители. Факторы парциальных скоростей. Согласованная и несогласованная ориентация заместителей в ароматическом кольце. Галогенирование. Механизм реакции галогенирования аренов. Сульфирование. Механизм реакции. Обратимость реакции сульфирования. Нитрование. Механизм реакции нитрования. Получение

полинитросоединений. Понятие об ипсо-замещении. Алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Механизм реакции. Побочные процессы: изомеризация алкилирующего агента и конечных продуктов. Ацилирование аренов по Фриделю Крафтсу. Механизм реакции. Формилирование по Гаттерману-Коху, Губену-Гешу и другие родственные реакции.

Реакции нуклеофильного и радикального замещения в бензольном кольце.

Каталитическое гидрирование, восстановление аренов по Бёрчу, фотохлорирование бензола. Реакции замещения водорода в боковой цепи алкилбензолов на галоген, нитрогруппу. Окисление бензола. Окисление алкилбензолов до карбоновых кислот. Окислительный аммонолиз толуола.

Полициклические ароматические углеводороды с изолированными ядрами. Дифенил, способы получения, строение. Атропоизомерия в ряду дифенила. Реакции электрофильного замещения, ориентация в этих реакциях и влияние на нее заместителей. Дифенил- и трифенилметан, их получение и свойства. Кислотные свойства трифенилметана, факторы, определяющие стабильность трифенилметильного катиона, аниона и радикала. Стилбен. ДДТ.

- Ароматические углеводороды с конденсированными ядрами. Нафталин. Номенклатура и изомерия производных нафталина, его электронное строение и ароматичность. Химические свойства нафталина: восстановление, окисление. Реакции электрофильного замещения. Кинетический и термодинамический контроль в реакции сульфирования на примере нафталина.

Антрацен. Номенклатура и изомерия производных. Синтез антрацена. Реакции гидрирования, окисления, электрофильного присоединения и замещения. Антрацен в диеновом синтезе.

Фенантрен, изомерия и номенклатура производных. Реакции гидрирования, окисления, электрофильного присоединения и замещения. Понятие о высших конденсированных ароматических углеводородах.

Тема 3.1. Галогенпроизводные углеводородов.

- Классификация галогенпроизводных. Три типа галогенидов. Галогеналканы. Изомерия. Номенклатура. Способы получения из спиртов, алканов, алкенов; замещением атома одного галогена атомом другого. Характеристика связей углерод-галоген. Физические свойства. Химические свойства. Взаимодействие с металлами. Восстановление. Реакции нуклеофильного замещения в алкилгалогенидах (получение спиртов, тиолов, простых эфиров, нитросоединений, аминов, нитрилов, сложных эфиров и др.). Механизмы S_N1 , S_N2 реакций нуклеофильного замещения. Энергетический профиль реакций. Реакции S_N2 типа. Кинетика, стереохимия. Понятие о нуклеофильности. Реакции S_N1 типа. Кинетика, стереохимия. Реакции элиминирования. Направление элиминирования. Правило Зайцева. Влияние различных факторов на конкуренцию процессов $E2$ и S_N2 , $E1$ и S_N1 . Реакции 1,1-элиминирования. Генерирование карбенов. Полигалогеналканы. Способы получения, физические и химические свойства. Фреоны. Номенклатура. Способы получения и применение. (самостоятельно)
Галогенпроизводные непредельных углеводородов (галогеналкены). Винилгалогениды. Инертность винилгалогенидов в реакциях нуклеофильного замещения. Аллилгалогениды. Аллильный карбокатион. Повышенная реакционная способность аллилгалогенидов. Арилгалогениды. Общие представления о механизме нуклеофильного замещения. Реакции кросс-сочетания. Реакция Ульмана. Жирноароматические галогенпроизводные. Бензилгалогениды, особенности химического поведения.

Тема 3.2. Элементоорганические соединения.

- Классификация. Номенклатура. Особенности связи углерод–металл. Магнийорганические и литийорганические соединения; способы их получения и реакции с соединениями, содержащими активный атом водорода. Применение магнийорганических соединений в органическом синтезе.

Тема 3.3. Одно- и многоатомные спирты и фенолы

- Классификация. Предельные одноатомные спирты. Гомологический ряд спиртов. Номенклатура. Способы получения: гидролиз галогеналканов и эфиров, гидратация и

гидроборирование алкенов, восстановление карбонильных соединений и сложных эфиров, реакции Гриньяра, дезаминирование первичных аминов. Физические свойства спиртов. Спирты, как слабые ОН-кислоты. Реакции алколюлятов. Спирты, как основания Льюиса. Реакции нуклеофильного замещения гидроксильной группы: взаимодействие с галогенводородами, галогенидами фосфора, хлористым тиоилом. Механизмы S_N1 , S_N2 . Образование сложных эфиров минеральных и карбоновых кислот. Межмолекулярная и внутримолекулярная дегидратация спиртов. Окисление первичных спиртов до альдегидов и карбоновых кислот, вторичных спиртов до кетонов. Дегидрирование спиртов.

Ненасыщенные спирты. Виниловый спирт и его производные. Аллиловый спирт. Методы синтеза, химические свойства. Пропаргиловый спирт.

Жирноароматические спирты. Бензиловый спирт. Методы синтеза и химические свойства.

Многоатомные спирты. Классификация, изомерия, номенклатура. Альфа-гликоли. Получение из эпоксисоединений, окислением алкенов, гидролизом вицинальных дигалогенпроизводных, восстановительной димеризацией кетонов. Химические свойства: обнаружение, образование простых и сложных эфиров. Реакции окисления, дегидратации и замещения гидроксильных групп. Пинаколиновая перегруппировка.

Глицерин. Способы получения. Химические свойства: образование сложных эфиров, дегидратация и окисление. Применение глицерина и его производных.

Пентаэритрит

- Фенолы. Классификация. Способы получения: из арилгалогенидов, из сульфокислот, гидролизом солей арендиазония, окислением изопропилбензола. Кислотность фенолов. Фенолят-анион. Сравнение кислотного характера фенолов и спиртов, влияние заместителей в бензольном кольце на кислотность фенолов. Реакции по гидроксильной группе (образование простых и сложных эфиров). Особенности реакции электрофильного замещения в феноле и фенолят-анионе. Карбоксилирование по Кольбе-Шмидту. Гидрирование и окисление фенолов. Фенолформальдегидные смолы. Двухатомные фенолы. Пирокатехин, резорцин, гидрохинон. Трехатомные фенолы. Флюороглуцин. Пирогаллол. Оксигидрохинон.

Тема 3.4. Простые эфиры.

- Номенклатура, изомерия. Методы получения: реакция Вильямсона, алкоксимеркурирование алкенов, межмолекулярная дегидратация спиртов. Свойства простых эфиров: образование оксониевых солей, расщепление кислотами.

Краун-эфиры.

Органические окиси. Оксираны. Способы получения. Раскрытие оксиранового цикла под действием электрофильных и нуклеофильных агентов. Гидропероксиды. Способы получения и применение. Органические перекиси.

Тиоспирты (меркаптаны). Номенклатура. Способы получения из галогеналканов, из спиртов, сульфокислот. Химические свойства. Кислотность. Образование меркаптидов. Восстановление. Окисление до сульфидов, дисульфидов и сульфокислот. Получение тиоэфиров.

Тиоэфиры (сульфиды). Номенклатура. Способы получения. Иприт. Химические свойства: восстановление, реакция с галогенами, образование сульфониевых солей, окисление до сульфоксидов и сульфонов. Диметилсульфоксид. Сульфолан. Гидроочистка нефтяных фракций.