

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

(весенний семестр)

лектор – профессор Климочкин Ю.Н.

- **Альдегиды и кетоны.**

Классификация. Альдегиды и кетоны жирного ряда. Изомерия. Номенклатура. Способы получения: окисление и дегидрирование спиртов, гидролиз дигалогенпроизводных, из солей карбоновых кислот, окисление алкенов, из алкинов, из металлорганических соединений, окислительным расщеплением гликолей, реакция Роземунда. Промышленное получение формальдегида, ацетальдегида (Вакер-процесс), высших альдегидов (гидроформилирование), ацетона и циклогексанона.

- Общие представления о механизме нуклеофильного присоединения по карбонильной группе. Кислотный и основной катализ. Реакции присоединения кислород- (вода, спирты, карбоновых кислот), серу- (меркаптаны, бисульфит натрия), галогенсодержащих нуклеофилов (галогениды фосфора). Реакции альдегидов и кетонов с аммиаком. Восстановительное аминирование. Реакции присоединения – отщепления аминов, гидросиламина, гидразина и его производных. Присоединение синильной кислоты и реактивов Гриньяра.

Енолизация альдегидов и кетонов. Кето-енольная таутомерия. Альдольно-кетоновая конденсация альдегидов и кетонов в кислотной и щелочной среде, механизм. Окись мезитила, форон. Примеры смешанной конденсации. Конденсации формальдегида по Бутлерову и ацетона до мезитилена. Уротропин. Тримеризация и полимеризация альдегидов. Галогенирование альдегидов и кетонов: хлораль-гидрат, галоформная реакция.

- Непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, дегидратация глицерина, гидратация винилацетилена, окисление алкенов и аллиловых спиртов. Сопряжение связей $C=C$ и $C=O$. Химические свойства. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения водорода, галогеноводородов.

Диальдегиды и дикетоны. Глиоксаль, получение и особые реакции. Диацетил. Синтез из метилэтилкетона. Диметилглиоксим. Ацетилацетон. Ацетонилацетон.

Кетены. Способы получения из ацетона, уксусной кислоты, из галогенангидридов α -галогенкислот. Строение. Реакции присоединения. Дикетен.

Хиноны. Получение *o*- и *n*-бензохинонов. Свойства: хлорирование, хлоранил. присоединение хлористого водорода, реакция с диенами. Сопоставление свойств хинонов и непредельных кетонов. Восстановление хинонов.

- Ароматические альдегиды и кетоны. Способы получения: окисление углеводов, спиртов, и бензилхлорида, гидролиз дигалогенпроизводных, из арилмагнийгалогенидов, реакции Роземунда, Гаттермана-Коха, Фриделя-Крафтса. Влияние заместителей в ароматическом кольце на реакционную способность карбонильной группы. Особые свойства ароматических альдегидов. Галогенирование. Образование оснований Шиффа. Конденсация Кляйзена. Реакция Канниццаро. Реакция Перкина. Бензоиновая конденсация. Особые свойства ароматических кетонов. Окисление. Восстановительная димеризация, реакции

конденсации. Син-, анти-изомерия оксимов. Перегруппировка Бекмана. Капролактамы.

- ***Карбоновые кислоты.***

Классификация. Предельные одноосновные карбоновые кислоты. Гомологический ряд. Изомерия. Номенклатура. Способы получения: окисление первичных спиртов и альдегидов, гидролиз нитрилов и сложных эфиров; синтез на основе металлоорганических соединений; окисление высших парафинов, оксосинтез. Получение муравьиной и уксусной кислот. Строение карбоксильной группы. Физические и химические свойства. Ассоциация и диссоциация. Константа кислотности. Строение карбоксилат-аниона. Влияние заместителей на константу кислотности. Реакции карбоксильной группы: синтез солей, сложных эфиров, ангидридов кислот, галогенангидридов, амидов. Галогенирование и окисление карбоновых кислот. Высшие жирные карбоновые кислоты.

- ***Производные карбоновых кислот.***

Ряд реакционной способности. Галогенангидриды. Получение с помощью галогенидов фосфора, тионилхлорида, из кетена. Свойства: взаимодействие с нуклеофильными реагентами: вода, спирты, аммиак, амины, гидразин, гидроксилламин. Восстановление до альдегидов по Розенмунду и комплексными гидридами металлов. Фосген. Ангидриды. Методы получения: из кетена, дегидратация кислот, ацилирование солей карбоновых кислот хлорангидридами. Реакции ангидридов кислот с нуклеофилами. Сложные эфиры. Методы получения: этерификация карбоновых кислот (механизм), алкилирование карбоксилат-анионов. Реакции сложных эфиров: гидролиз, аммонолиз, переэтерификация; взаимодействие с магниорганическими соединениями, восстановление до спиртов и альдегидов комплексными гидридами металлов; сложноэфирная конденсация Кляйзена. Ортоэфиры и карбонаты. Амиды. Классификация. Методы получения: ацилирование аммиака и аминов, гидролиз нитрилов. Свойства: гидролиз, дегидратация, дезаминирование (реакция Буво). восстановление до аминов. Галогенирование, перегруппировка Гофмана. Карбамид. Нитрилы. Методы получения: дегидратация амидов, алкилирование цианид-иона, окислительный аммонолиз. Свойства: гидролиз, аммонолиз, восстановление до аминов.

- ***α,β -Ненасыщенные карбоновые кислоты.***

Методы синтеза. Сопряжение карбоксильной группы с двойной связью. Реакции присоединения, направление реакции присоединения. Акриловая и метакриловая кислоты. Способы получения, свойства и применение. Полиметилметакрилат. Высшие непредельные карбоновые кислоты. Применение.

- ***Двухосновные карбоновые кислоты.***

Двухосновные предельные карбоновые кислоты. Гомологический ряд. Номенклатура. Методы синтеза: окислением гликолей и омылением динитрилов. Кислотные свойства. Отношение к нагреванию. Щавелевая кислота. Малоновая кислота: получение, синтезы с малоновым эфиром. Янтарная кислота, ее ангидрид, имид, N-бромсукцинимид. Адипиновая кислота, ее получение.

Двухосновные ненасыщенные кислоты – малеиновая, фумаровая, способы получения, физические и химические свойства. Взаимопревращения малеиновой и фумаровой кислот. Различия в химических свойствах. Малеиновый ангидрид, получение, применение.

- ***Замещенные карбоновые кислоты.***

Галогензамещенные кислоты. Классификация. Номенклатура. Способы получения: галогенирование карбоновых кислот, непредельных и гидроксизамещенных карбоновых кислот. Химические свойства. Кислотность галогензамещенных кислот. Зависимость химических свойств от взаимного расположения галогена и карбоксильной группы. Реакции по карбоксильной группе. Нуклеофильное замещение галогена.

Гидроксикислоты. Понятия основности и атомности гидроксикислот. Классификация. Способы получения α - и β -гидроксикислот: окислением гликолей и альдолей, омылением оксинитрилов, из других карбоновых кислот. Реакции по карбоксильной и гидроксильной группам. Отношение α -, β -, и γ -гидроксикислот к нагреванию. Лактоны. Расщепление α -гидроксикислот при нагревании с кислотами. Молочная, винная, яблочная, лимонная кислоты. Применение гидроксикислот.

Альдегидо- и кетокислоты. Классификация, номенклатура, способы получения. Особые химические свойства: декарбоксилирование, декарбонилирование, окисление. Пировиноградная кислота. Ацетоуксусный эфир, способы получения, свойства. Синтезы на основе ацетоуксусного эфира.

- ***Ароматические карбоновые кислоты.***

Классификация. Особые способы получения одноосновных ароматических кислот. Физические свойства. Влияние бензольного кольца, заместителей и пространственных факторов на кислотность. Химические свойства. Орто-эффект. Перекись бензоила. Ненасыщенные карбоновые кислоты. Реакция Перкина. Оксibenзойные кислоты. Способы получения (карбоксилированием фенолятов по Кольбе-Шмидту), химические свойства. Салициловая кислота. Применение гидроксibenзойных кислот и их производных.

Галловая кислота. Танин. Двухосновные ароматические кислоты. Фталевая, изофталевая, терефталевая. Промышленные методы получения. Фталевый ангидрид, фталимид.

- ***Нитросоединения жирного ряда.***

Классификация. Изомерия. Номенклатура. Способы получения: нитрование алканов и нуклеофильное замещение галогена в галогеналканах (амбидентный характер нитрит-аниона), окисление аминов. Строение нитрогруппы. Физические свойства. Химические свойства. Кислотность и таутомерия первичных и вторичных нитросоединений. Нитроновые эфиры. Реакции нитроалканов с концентрированными и разбавленными кислотами, со щелочами, с азотистой кислотой, галогенами, конденсации с карбонильными соединениями. Восстановление нитросоединений. Применение нитросоединений в промышленности.

- ***Ароматические нитросоединения.*** Способы получения: нитрование бензола и его гомологов. Физические свойства. Отличие свойств ароматических нитросоединений от нитросоединений жирного ряда. Восстановление нитроаренов в кислой, нейтральной и щелочной средах. Промежуточные продукты восстановления ароматической нитрогруппы (нитрозосоединения, арилгидроксиламины, азокси-, азо- и гидразосоединения). Влияние нитрогруппы на реакционную способность бензольного кольца и других заместителей в бензольном кольце. Нитробензол. Нитротолуолы. Применение ароматических нитросоединений.

- ***Амины жирного ряда.***

Классификация, изомерия, номенклатура аминов. Способы получения: алкилирование аммиака галогеналканами и спиртами, гидролиз амидов, восстановление азотсодержащих соединений (нитроалканов, оксимов, нитрилов, амидов, органических азидов). Восстановительное аминирование карбонильных соединений. Физические свойства. Химические свойства. Основность. Сравнение основных свойств первичных, вторичных, третичных алифатических аминов. Реакции аминов с минеральными кислотами. Алкилирование аминов галогеналканами. Ацилирование галогенангидридами и ангидридами кислот. Взаимодействие первичных, вторичных и третичных алифатических с азотистой кислотой. Галогенирование аминов. Диамины, свойства и использование в реакциях поликонденсации.

- ***Ароматические амины.***

Номенклатура. Изомерия. Способы получения: из нитросоединений, из галогенбензолов, алкилированием и арилированием анилина, восстановление оснований Шиффа. Физические и химические свойства. Влияние на основность аминов бензольного кольца и заместителей в ароматическом ядре. Реакции алкилирования и ацилирования. Взаимодействие первичных, вторичных и третичных ароматических аминов с азотистой кислотой. Взаимодействие с альдегидами (основания Шиффа). Окисление ароматических аминов. Реакции электрофильного замещения в бензольном ядре, защита аминогруппы. Стрептоцид. Диамины ароматического ряда, получение и применение. Аминофенолы.

- ***Диазо- и азосоединения. Азокрасители.***

Классификация. Общие представления об алифатических диазо- и азосоединениях. Диазометан, диазоуксусный эфир, диазокарбонильные соединения. Способы получения и свойства. Азобисизобутиронитрил.

Реакции диазотирования первичных ароматических аминов. Условия диазотирования в зависимости от строения амина. Механизм, природа нитрозирующего агента. Строение и устойчивость солей диазония. Кислотно-основные равновесия с участием катиона арендиазония.

Реакции азосоединений с выделением азота: замена диазогруппы на галоген, цианогруппу, нитрогруппу, гидроксильную группу и водород. S_N1 -Механизм ароматического нуклеофильного замещения в реакциях катиона арендиазония. Механизм реакции Зандмейера. Реакции азосоединений без выделения азота: восстановление до арилгидразинов, реакции с C-H кислотами азосочетание. Изомерия азосоединений. Азосочетание как реакция электрофильного замещения. Правила азосочетания.

Понятие об азокрасителях. Аукохромные и хромофорные группы.

- ***Гетероциклические соединения.***

Классификация гетероциклов, номенклатура. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Фуран, пиррол, тиофен. Общие способы получения: из 1,4-дикарбонильных соединений, по Ю.К. Юрьеву (взаимные превращения гетероциклов). Особые способы получения фурана, пиррола, тиофена. Строение. Ароматичность пятичленных гетероциклов. Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование. Реакции присоединения. Отношение к действию окислителей и кислот. Реакции, характеризующие фуран как диен.

Пролин. Поливинилпирролидон. Порфирины.

Индол. Способы получения. Строение и химические свойства индола как аналога пиррола. Реакции электрофильного замещения: нитрование, формилирование, галогенирование, азосочетание. Реакции с металлоорганическими соединениями и восстановителями. Реакции по NH-группе (алкилирование, ацилирование).

Понятие об индигоидных красителях и кубовом крашении. Гетероауксин. Триптофан.

- Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин, хинолин. Синтез пиридина. Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилинов по Скраупу. Ароматичность пиридина. Пиридин и хинолин как основания. Реакции пиридина и хинолина с алкилгалогенидами. Окисление и восстановление пиридина и хинолина. Реакции электрофильного замещения в пиридине и хинолине: нитрование, сульфирование, галогенирование. N-Окиси пиридина и хинолина. Нуклеофильное замещение атомов водорода в пиридине и хинолине в реакциях с гидроксидом калия, амидом натрия (Чичибабин). Никотин. Хинин.

- ***Аминокислоты, пептиды и белки.***

Классификация и номенклатура аминокислот. Природные аминокислоты. Заменяемые и незаменимые аминокислоты. Важнейшие физические и химические свойства. Кислотно-основные свойства, амфотерность аминокислот. Изoeлектрическая точка. Синтезы α -аминокислот. Свойства аминокислот: по аминогруппе, карбоксилу, отношение к нагреванию.

Номенклатура и классификация пептидов. Основные принципы синтеза полипептидов; защита аминогруппы и активация карбоксильной группы. Первичная, вторичная и третичная структура белков. Классификация белков. Качественные реакции на белки.

- ***Углеводы.***

Классификация углеводов. Моносахариды. Стереохимия альдоз и кетоз в проекциях Фишера. Циклические полуацетали альдогексоз, глюкопиранозы и глюкофуранозы. α - и β -Аномеры. Формулы Хеуорса для аномерных моносахаридов. Таутомерия циклических и открытых форм в растворах моносахаридов, мутаротация глюкозы. Реакции моносахаридов. Получение гликозидов. Синтез простых и сложных эфиров моносахаридов. Окисление альдоз до альдоновых и сахарных кислот. Восстановление и дегидратация моносахаридов. Образование озаонов при взаимодействии с фенилгидразином. Перегруппировка Лобри де Брюина – Ван Экенштейна. Дезоксирибоза.

Дисахариды (биозы): трегалоза, целлобиоза, лактоза, сахароза. Полисахариды, гликоген, целлюлоза и крахмал. Строение. Физические и химические свойства. Химическая модификация целлюлозы.

- ***Нуклеиновые кислоты.***

Нуклеиновые основания, нуклеозиды и нуклеотиды. Методы создания гликозидной связи. Первичная структура ДНК и РНК. Нуклеотидный состав ДНК и РНК. Вторичная структура ДНК. Биологическая функция ДНК. Виды РНК и ее роль в синтезе белка.