

## Список экзаменационных вопросов по органической химии для 311 группы, весна 2004

1.  $\alpha,\beta$ -непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения в реакциях конденсации и окисления. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения (галогеноводороды, спирты, бисульфит натрия, HCN, металлоорганические соединения, амины). Участие в реакциях диенового синтеза. Селективное восстановление и окисление.

2. Дикарбонильные соединения.  $\alpha$ -дикарбонильные соединения. Глиоксаль, диацетил. Методы получения. Особенности реакционной способности.  $\beta$ -Дикарбонильные соединения. Синтез и свойства. Енольные формы и их металлические хелаты.

3. Методы синтеза карбоновых кислот: окисление первичных спиртов и альдегидов, алкенов, алкинов, алкилбензолов; гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот; синтез на основе металлоорганических соединений; синтезы на основе малонового эфира. Получение муравьиной и уксусной кислот в промышленности. Строение карбоксильной группы. Физико-химические свойства кислот: ассоциация, диссоциация, влияние заместителей на кислотность. Галогенирование кислот по Гелю-Фольгарду-Зелинскому. Пиролизическая кетонизация, электролиз по Кольбе, декарбоксилирование по Хундиккеру. Спектральные характеристики карбоновых кислот и их производных.

4. Галогенангидриды карбоновых кислот. Получение с помощью галогенидов фосфора, тионилхлорида, оксалилхлорида, фосгена, бензоилхлорида. Взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, гидразин, металлоорганические соединения). Восстановление до альдегидов по Розенмунду и комплексными гидридами металлов. Взаимодействие diazometana с галогенангидридами карбоновых кислот (реакция Арндта-Эйстердта). Ангидриды. Методы получения: дегидратация кислот с помощью  $P_2O_5$  и фталевого ангидрида, ацилирование солей карбоновых кислот хлорангидридами. Реакции ангидридов кислот.

5. Сложные эфиры. Методы получения: этерификация карбоновых кислот, ацилирование спиртов и их алкоголятов ацилгалогенидами и ангидридами, алкилирование карбоксилат-ионов, реакции кислот с diazometаном, алкоголиз нитрилов. Методы синтеза циклических сложных эфиров – лактонов. Реакции сложных эфиров: гидролиз (механизм кислотного и основного катализа), аммонолиз, переэтерификация; взаимодействие с магнием- и литийорганическими соединениями, восстановление до спиртов и альдегидов комплексными гидридами металлов.

6. Сложноэфирная и ацилоиновая конденсации. Ацетоуксусный эфир и синтезы на его основе. Кето-енольная таутомерия эфиров  $\beta$ -кетокислот, амбидентный характер енолят-иона.

7. Амиды. Методы получения: ацилирование амиака и аминов, пиролиз карбоксилатов аммония, гидролиз нитрилов, изомеризация оксимов по Бекману. Синтез циклических амидов - лактамов. Гидролиз, восстановление до аминов, дегидратация амидов. Понятие о секстетных перегруппировках. Перегруппировки Гофмана и Курциуса.

8. Нитрилы. Методы получения: дегидратация амидов кислот (с помощью  $P_2O_5$ ,  $SOCl_2$ ,  $POCl_3$ ), алкилирование амбидентного цианид-иона. Гидролиз, аммонолиз, восстановление комплексными гидридами металлов до аминов, взаимодействие с литий- и магниорганическими соединениями.

9. Двухосновные кислоты. Методы синтеза: окислительное расщепление циклоолефинов и циклических кетонов, окисление полиалкилбензолов. Щавелевая кислота, диэтилоксалат в сложноэфирной конденсации. Малоновая кислота, синтезы с малоновым эфиром, реакция Михаэля, конденсации с альдегидами (Кневенагель). Янтарная кислота, ее ангидрид, имид, N-бромсукцинимид. Адипиновая кислота. Конденсация Дикмана. Ацилоиновая конденсация эфиров дикарбоновых кислот как метод синтеза средних макроциклов. Фталевая и терефталевая кислоты. Промышленные методы получения. Фталевый ангидрид, фталимид и его использование в синтезе.

10.  $\alpha,\beta$ -непредельные кислоты. Методы синтеза: дегидратация оксикислот, реакция Кневенегеля, реакция Виттига, Реакция Перкина, синтез коричных кислот. Реакции присоединения по двойной связи. Стереохимия присоединения галогена и гидроксирования перекислотами и по Вагнеру ( $\text{KMnO}_4$ ). Фумаровая и малеиновая кислоты.

11. Нитроалканы. Спектральные характеристики нитроалканов. Методы синтеза из алкилгалогенидов. Строение нитрогруппы. Кислотность и таутомерия нитроалканов. Реакции нитроалканов с азотистой кислотой. Конденсация с карбонильными соединениями. Восстановление в амины.

12. Ароматические нитросоединения. Спектральные характеристики нитроаренов. Получение в реакции нитрования. Восстановление нитроаренов в кислой и щелочной среде. Промежуточные продукты восстановления нитрогруппы (нитрозосоединения, арилгидроксиламины, азокси-, азо- и гидразосоединения). Бензидиновая перегруппировка. Избирательное восстановление одной нитрогруппы в полинитроаренах.

13. Основность алифатических и ароматических аминов и факторы, ее определяющие. Основность в газовой фазе и в растворах. Роль сольватации. Протонные губки. Амины как нуклеофилы, одно- и двухэлектронные доноры. Ацилирование и алкилирование аминов. Защита аминогруппы. Методы разделения и идентификации первичных, вторичных и третичных аминов. Разложение четвертичных аммониевых оснований по Гофману. Четвертичные аммониевые соли как катализаторы межфазного переноса. Перегруппировки Стивенса и Соммле в четвертичных аммониевых солях под действием сильных нуклеофилов.

14. Амины. Спектральные характеристики аминов. Классификация аминов. Общие методы получения. Алкилирование по Гофману, восстановление азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, нитросоединений и азидов. Синтез Габриэля. Перегруппировки Гофмана и Курциуса. Восстановительное аминирование карбонильных соединений. Реакция Манниха.

15. Диазотирование первичных ариламинов. Кислотно-основные превращения солей арилдиазония. Реакции диазосоединений с выделением азота: замена диазогруппы на водород, галогены, гидроксил, циано-группу. Арилдиазониевые соли как предшественники металлоорганических соединений (А. Н. Несмеянов) и реагенты радикального арирования аренов и непредельных соединений. Электрофильный характер арилдиазониевых солей в реакциях без выделения азота: переход к арилгидразинам, азосочетание. Триазены, их таутомерия, превращение в соли диазония. Условия азосочетания, азо- и диазосоставляющие. Азокрасители, зависимость их строения от pH среды. Индикаторы.

16. Особенности реакционной способности аминов ароматического ряда. Влияние заместителей в ароматическом ядре на кислотные и основные свойства ариламинов. Особенности реакций электрофильного замещения (нитрование, сульфирование, галогенирование, нитрозирование).

17. Методы генерирования карбенов фотолизом и каталитическим термолизом диазосоединений, синтез из тозилгидразонов (реакция Бэмфорда-Стивенса), получение в реакциях  $\alpha$ -элиминирования галоидоводородов из полигалогенидов под действием сильных оснований. Строение и свойства карбенов. Триpletные и синглетные карбены. Факторы, определяющие устойчивость. Стабильные карбены. Реакции присоединения по кратным связям и внедрения по C-H-связям.

18. Природа ароматичности пятичленных гетероциклов. Спектральные характеристики. Общие стратегии построения пятичленных гетероциклов (синтез из дикарбонильных соединений, из  $\alpha$ -галоидкарбонильных соединений, 1,3-диполярное присоединение). Синтез фурана, тиофена, пиррола. Пиразол и имидазол. Гистидин.

19. Реакции гидрирования и окисления пятичленных гетероциклов. Диеновый синтез с участием гетероциклов. Реакции электрофильного замещения в ряду пятичленных гетероциклов. Нитрование, сульфирование, галоидирование, ацилирование, формилирование. Металлические производные пиррола и их реакции.

20. Общие синтетические стратегии построения шестичленных гетероциклов. Пиридин. Спектральные характеристики. Электронное строение. Синтез производных пиридина. Реакции с алкилгалогенидами, комплексы с бромом и серным ангидридом. Электрофильное замещение в пиридиновом кольце (нитрование, сульфирование, галогенирование). N-Окись пиридина и ее использование в органическом синтезе. Реакции пиридина с нуклеофилами (реакция Чичибабина, реакция с едким кали, реакция с литийорганическими соединениями). Таутомерия  $\alpha$ - и  $\gamma$ -окси- и  $\alpha$ - и  $\gamma$ -аминопиридинов. C-H-кислотность пиколинов и пиридиниевых солей. Реакции пиридина и пиридиниевых солей с раскрытием цикла.

21. Индол. Синтез индола по Фишеру. Химические свойства. Электрофильное замещение. Реакции металлических производных индола. Оксопроизводные индола. Лактамлактимная таутомерия. Индиго и индигоидные красители. Порфирин, получение, свойства и спектральные характеристики. Металлические комплексы порфиринов. Природные порфирины – хлорофилл и гем. Общие представления об их роли в живой природе.

22. Хинолин и изохинолин. Спектральные характеристики. Основность. Методы синтеза. Окисление и восстановление. Нитрование, сульфирование. Нуклеофильные реакции хинолина. Конденсации с участием  $\alpha$ -метильной группы в хинолиновом ряду.

23. Омыляемые липиды и их классификация. Простые омыляемые липиды - жиры, масла и воска. Сложные омыляемые липиды - фосфолипиды, сфинголипиды, гликолипиды. Основные жирные кислоты, структурные компоненты омыляемых липидов. Свойства омыляемых липидов. Общие представления об их биологических функциях. Биосинтез жирных кислот в организме и биологическое окисление жирных кислот. Перекисное окисление липидов.

24. Классификация терпенов. Ациклические терпены - мирцен, гераниол, цитраль, сквален. Основные моно- и бициклические терпены: стереохимия терпенов. Ментол и камфора. Каротиноиды. Биосинтез терпенов и холестерина. Мевалоновая кислота и изопентилпирофосфат. Стероиды. Строение, стереохимия. Классификация стероидов. Андрогены и эстрогены.

25.  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\omega$ -Аминокислоты. Строение и основные методы синтеза. Свойства аминокислот: кислотные и основные свойства; изоэлектрическая точка; алкилирование и ацилирование аминогруппы; этерификация. Образование оснований Шиффа. Циклические амиды - лактамы и дикетопиперазины. Реакции с азотистой кислотой. Спектральные характеристики аминокислот. Природные заменимые и незаменимые  $\alpha$ -аминокислоты. Стереохимия  $\alpha$ -аминокислот. Реакции  $\alpha$ -аминокислот с 2,4-динитрохлорбензолом, фенилизотиоцианатом, ксантопротеиновая и биуретовая реакции. Качественная цветная реакция с нингидрином. Биологически важные реакции  $\alpha$ -аминокислот с участием пиридоксальфосфата. Общие представления о биосинтезе аминокислот. Окислительное дезаминирование аминокислот.

26. Пептидная связь. Первичная структура пептидов и белков. Химические методы установления аминокислотного состава и последовательности. Ферментативный гидролиз белков. Вторичная структура белков:  $\alpha$ -спираль,  $\beta$ -структура. Фибриллярные и глобулярные белки. Третичная и четвертичная структура белков. Строение и функции глутатиона, окситоцина и вазопрессина, энкефалинов. Инсулин, миоглобин и гемоглобин. Основные принципы функционирования ферментов.

27. Роль углеводов в природе, их классификация и номенклатура. Моносахариды, принципы доказательства строения пиранозы и фуранозы. Конформации пираноз. Формулы Фишера и Хеурта. Гликозидный гидроксил, его специфические свойства. Спектральные характеристики моносахаридов.

28. Селективные реакции моносахаридов: переход к альдоновым и сахарным кислотам, к многоатомным спиртам, примеры изменения конфигурации некоторых хиральных центров моноз, образование гидразонов и озонов, расщепление C-C связей по Руффу, по Волю, с помощью йодной кислоты. Удлинение углеродных цепей углеводов: методы Килиани-Фишера, Кочеткова-Дмитриева. Монозы как хиральные синтоны при получении различных биологически активных соединений (антибиотики).

29. Дисахариды, их основные типы. Сахароза, лактоза, мальтоза, их отношение к окислителям, кислотное и ферментативное расщепление. Полисахариды. Крахмал, целлюлоза, гликоген, их роль в природе и практическое использование (пищевое сырье, искусственные волокна, взрывчатые вещества и т. д.). Биосинтез глюкозы. Метаболизм глюкозы. Спиртовое брожение.