



Докторска програма „Органична химия“

КОНСПЕКТ

за кандидат-докторантски изпит
в рамките на проект ИНТЕРДОК BG05SFPR001-3.004-0004-C01

Химична връзка

1. Електронна теория на химичните връзки (електронни формули). Основни типове връзки (йонни, ковалентни, водородни връзки). Метод на валентните връзки за описание на прости и изолирани сложни връзки. Хибридизация, хибридни орбитали и насоченост на химичните връзки. Основни характеристики на ковалентните връзки (енергия, дължина, валентни ъгли). Полярност и поляризуемост на връзките. Електронни ефекти в органичните молекули (индукционен и мезомерен ефект) и тяхното влияние върху стабилността на радикали, карбениеви йони и карбаниони.
2. Метод на резонанса (описание на молекули с делокализирани електрони). Гранични структури и резонансна енергия. Метод на молекулните орбитали – свързващи и антисвързващи орбитали (НОМО и LUMO орбитали). Орбитален модел на етен и 1,3-бутадиен.
3. Структура и стабилност на бензеновото ядро – формули на Кекуле, молекулно-орбитален модел. Ароматност и правило на Хюкел. Съединения със затворени спрегнати системи (анулени). Метод на Цимерман–Фрост за извеждане относителната енергия на π -МО на анулени и ароматни йони. Ароматни хетероциклени съединения – пирол, пиридин, имидазол.

Киселинност и основност на органичните съединения

4. Брьонстедови и Люисови киселини и основи. Спрегнати киселини и основи. Константа на киселинност (pK_a). Влияние на електронни и стерични ефекти на заместителите върху киселинността/базичността на заместени феноли, карбоксилни киселини, мастни и ароматни амини. СН-киселини – киселинно-основни взаимодействия. Киселинност/базичност на азотсъдържащи хетероцикли – пирол, имидазол, пиридин.

Пространствен строеж на органичните съединения



5. Перспективни и проекционни стереоформули. Видове стереоизомерия. Конфигурация и конформация. Молекулна симетрия и хиралност. Енантиомерия. Въглероден атом в хирално обкръжение (стереоцентър). Конфигурационна номенклатура (правила на Кан–Инголд–Прелог). Абсолютна конфигурация. Оптична активност. Рацемична смес.
6. Диастереоизомерия. π -Диастереоизомерия. *E/Z*- номенклатура. σ -Диастереоизомерия при молекули с два стереоцентъра. *Цис-транс* изомерия при алициклени съединения. Молекулна хиралност.
7. Конформационна изомерия. Конформация на етан и бутан. Конформация на малки, нормални и средни пръстени. Конформационно равновесие при моно- и дизаместени циклохексани (екваториални и аксиални заместители, конформационни енантиомери и диастереомери). *s-Цис*- и *s-транс*-изомерия при 1,3-диени. Конформация на *цис*- и *транс*-декалин.

Видове реагенти и органични реакции

8. Нуклеофилни и електрофилни реагенти. Нуклеофилност и основност. Органични реакции – класификация. Механизъм на органичните реакции, енергетичен профил, преходно състояние. Постулат на Хемонд. Кинетично уравнение (порядък и молекулност на реакциите). Термодинамичен и кинетичен контрол.

Алкени и алкини

9. Реакции на електрофилно присъединяване на халогени, халогеноводороди и хидратация – механизъм, региоселективност и стереохимичен ход. Структура и стабилност на карбокатионите. Съпътстващи процеси на хидридна и алкилна миграция. Алтернативни методи за получаване на „антимарковникови“ продукти – реакция на хидробориране/окисление, реакция на Харащ. СН-кисели свойства на алкини – алкилиране.
10. **1,3-диени** Реакции на 1,2- и 1,4-присъединяване при диени – енергетичен профил, кинетичен и термодинамичен контрол. Реакция на Дилс–Алдер (диенов синтез) – ефекти на заместителите в диена и диенофила, стереоспецифичност, *екзо/ендо*-стереоселективност.

Ароматни въглеводороди

11. Реакции на електрофилно заместване в ароматното ядро. Ориентиращ ефект на заместителите при реакциите на електрофилно заместване на бензени, нафталени и бифенили (влияние на електронните ефекти върху стабилността на σ -комплексите). Алкил-/алкениларени – реакции на радикалово заместване и електрофилно присъединяване в страничната верига (стабилност на радикали и карбокатиони в бензилово положение).

Халогенопроизводни и хидроксилни производни на въглеводородите



12. Механизъм на моно- и бимолекулно заместване при алкилхалогениди (зависимост на скоростта и механизма на реакцията от структурата на субстрата, от нуклеофилността на атакуващия реагент, от природата на напускащата група, от разтворителя). Стереохимичен ход на реакциите на нуклеофилно заместване. Сравняване реакционната способност на алкил-, винил-, бензил- и алилхалогениди. Превръщане на алкилхалогенидите в алкохоли, етери, амини, нитроалкани, нитрили, сулфиди. Участие на съседни групи.
13. Реакции на нуклеофилно заместване в халогеноарени - механизъм на елиминирание-присъединяване и на присъединяване-елиминирание (активиращо влияние на електроноакцепторни заместители, комплекси на Мейзенхаймер). Нуклеофилно заместване при хлоропиридини.
14. Реакции на елиминирание при алкилхалогениди и алкохоли – α - и β -елиминирание. Механизъм E1, E2. Механизъм E1cB при дехидратацията на алдоли. Региоселективност на елиминирането (правила на Зайцев и Хофман). Стереоспецифичност на β -елиминирането – *анти*-елиминирание. Конкуренция на реакциите на нуклеофилно заместване и на β -елиминирание.

Карбонилни съединения

15. Реакции на нуклеофилно присъединяване към карбонилна група – влияние на електронните и стерични ефекти върху реактивоспособността на различни карбонилни съединения. Киселинен и основен катализ. Реакции с кислородни и серни нуклеофили – образуване на хидрати, полуацетали, ацетали и тиоацетали; бисулфитни съединения. Приложение на ацеталите и тиоацеталите като защитна група за алдехиди и кетони. Синтетично приложение на тиоацеталите – алкилиране и редукция. Реакции с азотни нуклеофили – влияние на нуклеофилността на азотната база и на рН на средата. Получаване на имини, хидразони, оксими, енамини.
16. Реакции с въглеродни нуклеофили – гринярови реагенти, нуклеофили с *sp*-хибридизиран въглероден атом (цианиден анион, соли на алкини). Последващи трансформации на цианогрупата и алкиновия фрагмент. Реакции с фосфорни илиди – реакция на Витиг като метод за синтез на алкени.
17. Заместване при алфа-въглероден атом на алдехиди и кетони. Енолизация – киселинен и основен катализ. Стабилност на енолите в зависимост от структурата на карбонилното съединение. Алдолна реакция – механизъм при киселинен и основен катализ. Примери за алдолни реакции: смесена алдолна реакция, насочена алдолна реакция, вътрешно-молекулна алдолна реакция за получаване на карбоцикли. Реакция на Маних и приложението ѝ за получаване на винилкетони.



Карбоксилни киселини и техни функционални производни

18. Ацилно нуклеофилно заместване при карбоксилни киселини и техни функционални производни (хлориди, анхидриди, естери, амиди, нитрили). Сравнение на реакционната способност на функционалните производни на киселините – влияние на структурата на субстрата и вида на нуклеофила. Доказване на механизма с помощта на белязани атоми. Мономолекулен механизъм за хидролиза на *трет*-бутилови естери и на естери на стерично запречени карбоксилни киселини. Взаимно превръщане на функционалните производни.
19. Алкилиране и ацилиране на естерни енолатни аниони – Клайзенова кондензация, синтези с малонов и ацетоцетов естер, пряко алкилиране на естери. Реакции от алдолов тип – на Кньовенагел, на Перкин, на Реформатски, на Иванов.
20. Нуклеофилно присъединяване към електронодефицитни алкени (кетони, естери, нитрили) – реакция на Михаел. Анелиране по Робинсън. Региоселективност на присъединяването на азотни, серни и въглеродни нуклеофили към α,β -ненаситени карбонилни съединения.

Моно- и дизахариди

21. Класификация на монозахаридите. Относителна конфигурация, *D*-стеричен ред. Циклични полуацетали на глюкоза, фруктоза и рибоза – пиранози и фуранози, α - и β - аномери. Тавтомерия на цикличните и нециклични форми – мутаротация на глюкозата. Енолизация. Формули на Хауърт, конформационни формули.
22. Класификация на дизахаридите. Видове свързване на монозахаридните остатъци в дизахаридите – захароза, малтоза, лактоза. Химични доказателства за мястото на свързване. Окисление и редукция на моно- и дизахариди. Образуване на гликозиди, етери и естери. Синтез и разграждане на монозахариди (метод на Килиани–Фишер, разграждане по Руф и по Воол).

Ароматни хетероцикленни съединения

23. Хетероцикленни съединения с един хетероатом. Петчленни пръстени – фуран, пирол и тиофен. Шестчленен пръстен – пиридин. Сравнително разглеждане на реакциите на електрофилно заместване в ароматното ядро на хетероциклите. Реакции на нуклеофилно заместване в ароматното ядро в пиридин.

Библиография:

1. Ф. Кери, Р. Сандберг; Углубленный курс органической химии, 1981.
2. Дж. Марч, Органическая химия, 1988.
3. Г. Петров, Органична химия, 2006.
4. J. McMurry, Organic Chemistry, 2008 (в електронен вид).
5. F. Carey, Organic Chemistry, 2000 (в електронен вид).



Дата:

Съставил(и):