

ЗАЛІК

Перелік питань до заліку з дисципліни «Механізми органічних реакцій»

1. Характерна особливість будови органічних сполук - наявність зв'язків між атомами Карбону. Основні типи зв'язків в органічних сполуках; П σ - та π -зв'язки.
2. Взаємодія валентних електронів (кон'югація). Полярність зв'язків.
3. Індуктивний та мезомерний взаємний вплив атомів та груп атомів в молекулах органічних сполук.
4. Поняття про ізомери. Ізомерія. Типи ізомерії органічних сполук: структурна та просторова.
5. Типи хімічних реакцій. Загальні уявлення про механізми органічних реакцій.
6. Будова речовини та основні фактори, що визначають механізм реакції.
7. Енергетика та кінетика реакції.
8. Швидкість реакції та вільна енергія активації. Кінетичний та термодинамічний контроль.
9. Методи дослідження механізмів: ідентифікація проміжних та кінцевих продуктів, кінетичні докази, ізотопні ефекти, стереохімічні докази.
10. Розчинники та їх роль в хімічних реакціях.
11. Загальні уявлення про міжмолекулярні взаємодії в розчинах. Кількісні параметри полярності розчинників.
12. Реакції заміщення. Нуклеофільне заміщення біля насиченого атома вуглецю. Кінетика та механізм реакції. Стереохімія заміщення.
13. Механізми мономолекулярного та бімолекулярного нуклеофільного заміщення (S_N1 та S_N2). Конкуренція механізмів. Вплив природи розчинника, будови субстрату, природи вступних та відхідних груп на механізм реакції. Участь сусідніх груп.
14. Механізм S_N1 . Нуклеофільне заміщення в ароматичних сполуках.
15. Механізм заміщення S_N1 . Механізм заміщення в активованих ароматичних структурах.
16. Комплекси Мейзенгеймера.
17. Заміщення атомів водню. Ариновий механізм заміщення. Іон-радикальний механізм заміщення. Електрофільне заміщення в ароматичних сполуках та комплекси.
18. Приклади електрофільного заміщення водню: нітрування, галогенування, сульфування, ацилювання, алкілювання, гідрокси-, аміно- та хлоралкілювання, нітрузування та азосполучення.
19. Орієнтація реакції замісниками I та II роду.
20. Фактори парціальних швидкостей та селективність реакції. Співвідношення орто- та пара-ізомерів. Іпсо-заміщення. Кінетичний та термодинамічний контроль реакції.
21. Механізми реакцій приєднання. Електрофільне приєднання до кратного зв'язку. Вплив замісників на швидкість приєднання. Орієнтація приєднання. Приклади електрофільного приєднання галогенів, галогеноводнів, гіпогалогенітів, води, карбокатионів. Реакції гідроксилування, гідрогенації та озонолізу.
22. Електрофільне приєднання до супряжених дієнів. Механізм нуклеофільного приєднання до кратного зв'язку. Ціанетилування. Реакція Михаєля.
23. Нуклеофільне приєднання до супряженої системи кратних зв'язків.
24. Реакції по карбонільній групі. Приклади приєднання до карбонільної групи спиртів, тіолів, ціановодню, HSO_3^- , гідрид-іону.
25. Реакція Мейсрвейна-Понндорфа. Реакція Канніцаро.
26. Ацилоїнова конденсація.
27. Приклади реакцій приєднання-відщеплення.
28. Реакції з похідними аміаку.

29. Гідроліз естерів.
30. Приєднання нуклеofilів з вуглецевим центром.
31. Взаємодія з металорганічними сполуками.
32. Приєднання ацетилід-іонів.
33. Альдольна конденсація.
34. Приєднання нітроалканів.
35. Реакція Перкіна. Реакція Кневенагеля та Штоббе.
36. Складнофірна конденсація Клайзена.
37. Бензоїнова конденсація.
38. Бензилове перегрупування.
39. Реакція Віттіга.
40. Стереоселективність реакцій приєднання до карбонільної групи.
41. Реакції елімінації. 1,2-Елімінація: механізми E1, E1cB та E2. Стереохімія процесів елімінації. Орієнтація елімінації за механізмом E2. Правила Зайцева та Гофмана. Приклади реакцій елімінації. Конкуренція реакцій елімінації та заміщення. Вплив активуючих груп.
42. 1,1-Елімінація. Піролітична син-елімінація.
43. Перегрупування карбокатионів та інші секстетні перегрупування.
44. Методи утворення карбокатионів: гетеролітичний розпад, приєднання катионів до нейтральних молекул, утворення шляхом розпаду інших карбокатионів.
45. Стабільність і структура карбокатионів. Перегрупування карбокатионів без зміни вуглецевого скелету. Алільні перегрупування. Перегрупування зі зміною вуглецевого скелету: неопентильне, пінаколінове, перегрупування Вольфа. Секстетні перегрупування азотовмісних та кисневмісних сполук.
46. Реакції Гофмана, Курціуса, Лоссена, Шмідта. Перегрупування Бекмана.
47. Окислення кетонів за Байсром-Вілігером.
48. Перегрупування пероксидів.
49. Реакції карбаніонів. Утворення, конфігурація та стабілізація карбаніонів. Таутомерні перетворення. Реакції приєднання та елімінації: карбоксилювання і декарбоксилювання. Приклади реакцій заміщенняж дейтеро-водневий обмін, реакція Раймера-Тімана.
50. Перегрупування карбаніонів. Реакції окислення.
51. Радикали та їх реакції. Методи утворення вільних радикалів: фотоліз, термоліз, окислювально-відновні реакції. Просторова будова й стабільність радикалів. Приклади реакцій приєднання: взаємодія з галогенами та бромоводнем. Вінільна полімеризація. Реакції заміщенняж галогенування, автоокислення, ароматичне заміщення. Перегрупування вільних радикалів.
52. Реакції, що контролюються симетрією. Симетрія орбіталей. Електроциклічні реакції. Реакції циклоприєднання. Реакція Дільса-Альдера. Реакції 1,3-біполярного приєднання. Сигматропні перегрупування. Зсуви атомів водню. Зсуви замісників, що містять атоми вуглецю. Кількісна оцінка впливу замісників на рівноважні процеси.
53. Загальні уявлення про кореляційний аналіз. Кореляційні рівняння Гаммета. Множинність -констант замісників.
54. Механізми окремих типів біохімічних реакцій.
55. Ферменти та їх комплекси - обов'язкові учасники більшості біохімічних перетворень. Висока ефективність та специфічність ферментативного каталізу, її причини. Принципи ферментативного каталізу.
56. Поняття про активний центр ферменту. Фермент-субстратні комплекси. Кінетика ферментативного каталізу. Модель Міхаеліса-Ментен.