

Zagadnienia do egzaminu z chemii organicznej w roku akademickim 2024/2025

1. Charakterystyka związków metaloorganicznych i ich zastosowanie w syntezie chemicznej
 1. sodoorganiczne
 2. miedzioorganiczne
 3. zw. Grignarda
2. Reakcje rodnikowe
 1. Substytucja (S_R):
 1. etapy S_R :
 1. inicjacja – warunki w zależności od halogenu;
 2. propagowanie – etapy reakcji 2a i 2b;
 3. terminacja
 2. Regioselektywność reakcji S_R – na konkretnych przykładach czy reakcja jest czy nie jest regioselektywna (osobno dla Cl_2 i Br_2)
 3. Stereoselektywność – czy reakcja S_R jest czy nie jest stereoselektywna – omówić na konkretnym przykładzie.
 4. Budowa rodnika alkilowego:
 1. Szereg trwałości rodników alkilowych w zależności od rzędowości
 2. Jaki efekt wpływa na trwałość rodnika alkilowego?
 3. Czy rodniki alkilowe ulegają przegrupowaniu – tak/nie? Wyjaśnienie na podstawie konkretnej reakcji.
 5. Substytucja rodnikowa na alilowym atomie węgla – reakcja Wohla-Zieglera
 6. Substytucja rodnikowa na benzylovym atomie węgla
 7. Addycja rodnikowa HBr – reakcja Kharasha – mechanizm i regioselektywność.

3. Analiza konformacyjna

1. Proszę przeprowadzić analizę konformacyjną dla etanu, propanu i n-butanu (wskazać konformacje charakterystyczne oraz najniżej energetyczne)
2. Proszę wymienić (trzy) naprężenia w cykloalkanach i wyjaśnić przyczynę ich występowania.
3. Proszę szczegółowo omówić stabilność konformerów dipodstawionego cykloheksanu dla izomeru:
 1. *cis-/trans*-1,2-dimetylocykloheksanu (geometria przed i po inwersji pierścienia)
 2. *cis-/trans*-1,3-dimetylocykloheksanu (geometria przed i po inwersji pierścienia)
 3. *cis-/trans*-1,4-dimetylocykloheksanu (geometria przed i po inwersji pierścienia)

W zadaniu tym należy wskazać:

1. konformację aa/ae/ea/ee;
2. stabilniejszy konformer (strzałka z przesuniętą równowagą po inwersji pierścienia) + krótki komentarz dlaczego jest on stabilniejszy (w oparciu o dostępną z wykładu tabelkę z wartościami oddziaływania 1,3-diakksjalnego)

4. Stereoizomeria

1. Reguła Cahn-Ingolda-Preloga
2. Konfiguracja R/S
3. enancjomery/diastereoizomery/formy mezo
 1. do omówienia np. dla kwasu winowego
4. Przejście z wzoru przestrzennego na projekcję Fischera i odwrotnie (zagadnienia z ćwiczeń)
5. Wzajemne przejścia z wzorów przestrzennych, na projekcje Fischera i Newmanna. Każda w każdą (zagadnienia z ćwiczeń).
6. Izomeria *cis/trans* oraz *E/Z* w cyklozwiązkach i ich pochodnych (zagadnienia z ćwiczeń).

7. Centra symetrii na atomach azotu, tlenu i fosforu
8. Co nazywamy czynnością optyczną?
9. Mieszanina racemiczna i sposoby jej rozdzielania.
5. Reakcja addycji elektrofilowej (A_E) dla związków nienasyconych (alkeny, alkiny)
 1. Proszę szczegółowo omówić mechanizm addycji elektrofilowej (A_E), w tym:
 1. Scharakteryzować poszczególne etapy reakcji
 2. Wskazać elektrofil i nukleofil oraz narysować profil energetyczny reakcji (ze wskazaniem produktu/stanu przejściowego)
 3. Omówić profil energetyczny (stan przejściowy, produkt przejściowy na krzywej energii potencjalnej)
 4. Addycja elektrofilowa w rozpuszczalniku obojętnym:
 1. Regioselektywność;
 2. Reguła Markownikowa
 3. Przegrupowanie karbokationów
 1. migracja jonu wodorkowego. Odpowiedź należy uzasadnić w oparciu o przedstawienie przebiegu reakcji A_E w konkretnym przypadku.
 2. migracja grupy alkilowej (np. metylowej). Odpowiedź należy uzasadnić w oparciu o przedstawienie przebiegu reakcji A_E w konkretnym przypadku.
 4. Stereoselektywność
 5. Addycja elektrofilowa X_2 , $X=Br, Cl$ w H_2O
 6. Omówić przebieg stereochemiczny
 7. Reakcje alkenów z HX , H_2O , H_2SO_4 , R (alkilowanie), BH_3/OH^- , $(CH_3COO)_2Hg/NaBH_4$ - mechanizmy
 8. Reakcje alkinów z Ag^+/Cu^+ , $NaNH_2/(-33^\circ C)$, H_2 (w zależności od katalizatora – produkt E/Z), BH_3/OH^- , - bez mechanizmu, główne produkty

2. Trwałość alkenów – redukcja H_2
3. Addycje alektrofilowa
 1. Produkt z jednym C^*
 2. Produkt z dwoma C^*
 1. *syn*-addycje
 2. *anti*-addycje
 3. Alkeny – reakcje rozszczepienia
 1. Ozonoliza
 2. Manganian(VII) potasu w zależności od warunków
6. Reakcja substytucji elektrofilowej (S_E)
 1. Proszę szczegółowo omówić mechanizm substytucji elektrofilowej (S_E), w tym pochodzenie elektrofilu dla reakcji:
 1. nitrowania (mechanizm)
 2. sulfonowania (mechanizm)
 3. alkiłowania Friedla-Craftsa (mechanizm)
 4. acylowania Friedla-Craftsa (mechanizm)
 5. halogenowania $X_2 = Br_2, Cl_2$ i I_2 , (mechanizm)
 2. Wskaż i omów „ograniczenia” w reakcji alkiłowania metodą Friedla-Craftsa, w szczególności omów:
 1. izomeryzację elektrofilu
 2. polialkiłowanie
 3. reaktywność pierścienia (dla jakich podstawników i dlaczego reakcja ta nie będzie zachodziła)
 3. Na dowolnym przykładzie podstawnika w pierścieniu aromatycznym omów:
 - a) efekt +I, b) efekt -I, c) efekt +M, d) efekt -M
 1. charakter aktywacyjny:

2. charakter dezaktywacyjny:

Uwaga. W zagadnieniach 1,2 w większości przypadków należy narysować poszczególne struktury mezomeryczne, zaznaczyć wypadkowy efekt mezomeryczny, następnie rozważyć efekt indukcyjny i na koniec w odpowiedzi powinno znaleźć się sumaryczne omówienie wpływu obu efektów: mezomerycznego i indukcyjnego. Dla struktur rezonansowych należy zaznaczyć ładunek formalny w przypadku kiedy jest on różny od zera.

4. Spośród podanych podstawników wybierze te które:

1. kierują w pozycję orto/para i meta
2. są silnie aktywujące, umiarkowanie aktywujące, słabo aktywujące, silnie dezaktywujące umiarkowanie dezaktywujące i słabo dezaktywujące.

Podstawniki: SO_3H , C(O)OR , C(O)OH , CCl_3 , C(O)R , NH_2 , OR , NH-CO-R , NO_2 , NR_2 , CH_3 , CN , NR_3^+ , OH , CF_3 , NHR , C(O)NH_2 , X(F, Br, Cl, I) , OCOR , C(O)H ,

Uwaga. W zadaniu 4.1 na pewno pojawi się pytanie o uzasadnienie danego wyboru. Stąd podobnie jak w zadaniu 3 należy odpowiedź uzasadnić w oparciu o mechanizm S_E i możliwe podstawienie podstawnika w pozycjach orto, meta i para (struktury rezonansowe dla każdego możliwego kierunku i wskazanie najbardziej preferowanego/-preferowanych).

7. Reakcje substytucji nukleofilowej

1. Proszę szczegółowo omówić mechanizm substytucji nukleofilowej $\text{S}_\text{N}1$, w tym: wymienić i omówić czynniki (cztery) od jakich zależy mechanizm reakcji
2. Proszę szczegółowo omówić mechanizm substytucji nukleofilowej $\text{S}_\text{N}2$, w tym: wymienić i omówić czynniki (cztery) od jakich zależy mechanizm reakcji
3. Wyjaśnij pojęcie inwersja/retencja konfiguracji w kontekście reakcji substytucji nukleofilowej na przykładzie rozważania mechanizmów reakcji $\text{S}_\text{N}1$ i $\text{S}_\text{N}2$.

8. Reakcje eliminacji

1. Proszę omówić mechanizm reakcji $\text{E}1$
2. Proszę omówić mechanizm reakcji $\text{E}2$

9. Reakcje addycji nukleofilowej (A_N)

1. Aldehydy i ketony

1. Porównanie budowy grupy karbonylowej $C=O$ (w aldehydach i ketonach) i wiązania podwójnego $C=C$ (w alkenach)
2. Charakterystyka grupy karbonylowej
3. Porównanie reaktywności aldehydów i ketonów pod kątem przyczynka:
 1. Sterycznego
 2. Elektronowego
 3. Względna reaktywność aldehydów i ketonów
4. Reakcje aldehydów i ketonów z odczynnikami Grignarda
5. Addycja nukleofilowa, przyłączenie:
 1. H_2O
 2. HCN
 3. Hydrydu
 4. Wodorków metali
 5. $R-OH$ (hemiacetale i acetale)
 6. $R-NH_2$, ($R=H$, OH lub NH_2)
 7. Ylidów fosforowych
 8. Redukcja grupy $C=O$ do CH_2 :
 1. Clemmensen
 2. Wolffa-Kiznera
 9. Utlenianie Baera-Villigera
 10. Reakcja dysproporcjonowania – reakcja Cannizzaro

10. Reakcja addycji-eliminacji. Reakcje kwasów karboksylowych i ich pochodnych

1. Moc kwasów karboksylowych w zależności od:

1. Grupy „G” elektronoakceptorowej/elektronodonorowej połączonej z atomem C grupy karboksylowej;
2. Długości łańcucha
3. Atomu halogenu
 1. Typu atomu
 2. Ilości atomów
 3. Pozycji w łańcuchu
4. Obecności pierścienia aromatycznego
 1. Obecności podstawników aktywacyjnych/dezaktywacyjnych w pierścieniu aromatycznym
2. Właściwości fizyczne kwasów karboksylowych i ich pochodnych
3. Wzajemne przekształcanie kwasów karboksylowych i ich pochodnych
 1. Reakcje kwasów karboksylowych
 2. Reakcje chlorków kwasowych
 3. Reakcje bezwodników kwasowych
 4. Reakcje estrów (podatność na hydrolizę w zależności od warunków: kwasowe/zasadowe)
 5. Reakcje amidów
 6. Reakcje nitryli
4. Kwasy dikarboksylowe – wpływ podstawnika na moc kwasu w porównaniu do kwasu monokarboksylowego o identycznej liczbie atomów węgla
11. Reakcje związków karbonylowych z udziałem węgla α (C- α)
 1. Kwasowość wodorów α struktury rezonansowe jonu enolanowego
 2. Uwodornienie jonu enolanowego
 1. Forma enolowa i ketonowa – tautomeria
 2. Tautomeria ketonowo – enolowa

1. Warunki zasadowe
2. Warunki kwasowe
3. Halogenowanie atomu C^α ;
4. Reakcja haloformowa
5. Reakcja Hella, Volharda i Zielińskiego
6. Enolany litu

1. Enolan termodynamiczny
2. Enolan kinetyczny
3. Alkilowanie ketonów i estrów
4. Synteza enamin
5. Reakcja enaminowa Storka
6. Reakcja Mannicha

7. Enolany związków β -dikarboksylowych
8. Synteza z ketonów metylowych z acetylooctanu etylu
9. Synteza podstawionych kwasów octowych z estrów malonowych

12. Reakcja aldolowa i reakcje kondensacji

1. Reakcja aldolowa – etapy
2. Reakcja retro-aldolowa
3. Krzyżowa reakcja aldolowa z OH^- w roli zasady
4. Krzyżowa reakcja aldolowa z LDA w roli zasady
5. Kondensacja Claisena
 1. Mechanizm
 2. Tautomeria keto-enolowa w produktach kondensacji (na przykładzie reakcji)
6. Krzyżowa kondensacja Claisena w zależności od środowiska: słaba/mocna zasada
7. Kondensacja Dieckmanna – schemat reakcji (substraty, warunki i produkty)

8. Kondensacja Koevenagla – schemat reakcji (substraty, warunki i produkty)

13. Addycja nukleofilowa do α,β -nienasyconych aldehydów, ketonów i estrów

1. Schemat ogólny (substraty, warunki produktu)

2. Addycja do grupy karbonylowej: addycja-1,2

3. Addycja do grupy karbonylowej: addycja-1,4

4. Addycja:

1. Amin

2. HCN

3. zw. Grignarda

4. wodoru

5. Michaela

5. Annelacja Robinsoa

14. Reakcje amin

1. Zasadowość amin/sole amoniowe (pK_a jonów amoniowych)

2. Aminy jako czynniki rozdzielające (enantjodyskryminujące)

3. Reakcje amin z kwasem azotowym(III)

1. 1° alifatyczne – diazoniowanie

2. 1° aryloaminy – diazoniowanie (mechanizm)

3. 2° aryloamin

4. 3° aryloamin

5. Reakcje wymiany soli diazoniowych

1. Reakcja Sandmeyer

2. Zastąpienie grupy diazoniowej przez -I (schemat: substraty, warunki, produkt)

3. Zastąpienie grupy diazoniowej przez -F (schemat: substraty, warunki, produkt)
4. Zastąpienie grupy diazoniowej przez -OH - synteza fenoli (schemat: substraty, warunki, produkt)
6. Reakcje sprzęgania soli diazoniowych
 1. Fenole/jony fenolanowe
 2. Aminy aromatyczne/jony amoniowe