

Дисциплина «**Органическая химия**» относится к базовой части блока химических дисциплин, является обязательным курсом и имеет целью дать учащемуся основные теоретические знания курса органической химии: предмет органической химии, классификацию реагентов и реакций, современные представления о механизмах реакций и оптической изомерии, современные физико-химические методы исследования органических соединений, (ЯМР, масс-, хромасс-спектрометрия, ГЖХ и ЖХ), основные классы соединений: углеводороды (алканы, алкены, алкадиены, алкины, арены), галогенпроизводные, магний- и литийорганические соединения, спирты, простые эфиры, карбонильные соединения, карбоновые кислоты и их производные, нитросоединения, амины, азосоединения, гетероциклические соединения, природные соединения (сахара, аминокислоты, белки, терпены, стероиды). Дисциплина включает курс лекций, семинарские занятия и лабораторные работы.

Цели и задачи освоения дисциплины.

В результате освоения программы студент должен получить представление об основных классах органических соединений, владеть методами идентификации органических соединений, уметь предсказывать свойства органических соединений (соотношение «структура-свойство») и пути их синтеза (манипуляции «структура-структура», а также возможные механизмы превращений. Студент должен приобрести практические навыки химического синтеза и идентификации органических соединений

Требования к результатам освоения содержания дисциплины

В результате освоения дисциплины студент должен

знать

важнейшие классы органических соединений, предсказывать их свойства, механизмы важнейших химических реакций и пути практического использования соединений

уметь

составлять план химического синтеза, и оценивать его реальную осуществимость. владеть практическими навыками химического лабораторного синтеза,

иметь

опыт деятельности по идентификации органических соединений

Структура дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 864 часа, из них 288 ч. – курс «Органическая химия» (144 ч. лекций, 36 ч. семинаров и 108 ч самостоятельной работы), 504 ч. – практикум по органической химии (360 аудиторные занятия и 144 ч. самостоятельной работы), 72 часа отведено на выполнение курсовой работы.

Вид работы	Семестр		Всего
	5	6	
Общая трудоёмкость, акад. часов	396	468	864
Аудиторная работа:	252	288	540
Лекции, акад. часов	72	72	144
Семинары, акад. часов	-	36	36
Сам. работа	72	36	108
Лабораторные работы, акад. часов	180	180	360
Сам. работа	72	72	144
Курсовая работа	-	72	72
Самостоятельная работа, акад. часов	144	180	324
Вид итогового контроля (зачёт, зачёт с оценкой, экзам-мен)	Зачет, экз.	Зачет, экз.	

Содержание лекций

№ раздела	Наименование раздела	Содержание раздела
1	Вводный раздел	Задачи органической химии. Современные методы исследования органических соединений. Электронные и пространственные свойства заместителей, стереохимия.
2	Углеводороды	Химия алканов, алкенов, сопряженных диенов и ацетиленов.
3	Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду	Нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода, реакции элиминирования. Химия алкилгалогенидов, одно- и двухатомных спиртов, простых эфиров и тиолов.
4	Металлоорганические соединения	Магний- и литийорганические соединения. Понятие о литийдиалкилкупратах. Реакции, катализируемые комплексами переходных металлов.
5	Карбонильные соединения	Реакции присоединения по карбонильной группе и конденсации карбонильных соединений.
6	Карбоновые кислоты	Карбоновые кислоты и их производные (галогенангидриды, ангидриды, эфиры, амиды, нитрилы).
7	Ароматические соединения	Ароматичность, электрофильное и нуклеофильное замещение
8	Нитро-, амина-, диазосоединения	Алифатические и ароматические нитросоединения, амины, диазосоединения
9	Фенолы	Фенолы и хиноны. Фенольные соединения в природе.
10	Алициклы	Особенности строения и химических свойств малых циклов, производных циклопентана и циклогексана. Понятие о средних и макроциклах, понятие о полициклических соединениях.
11	Гетероциклы	Химия производных пиррола, фурана, тиофена, индола, пиридина и хинолина. Некоторые особенности свойств имидазола, пиримидина.
12	Природные соединения	Углеводы, терпены и стероиды, аминокислоты и белки, нуклеиновые кислоты.

Семинары (практические занятия)

№ раздела	Тема
1	Современные методы исследования органических соединений. Электронные и пространственные свойства заместителей.
	Сtereохимия
	ЯМР спектроскопия
	Контрольная работа
	Химия алканов
	Химия алкенов

2	Химия сопряженных диенов.
	Химия ацетиленов.
3	Нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода.
	Реакции элиминирования.
	Химия алкилгалогенидов и односпиртов.
	Химия двухатомных спиртов, простых эфиров и тиолов.
4	Магний- и литийорганические соединения. Понятие о литийдиалкилкупратах. Реакции, катализируемые комплексами переходных металлов.
5	Реакции присоединения по карбонильной группе.
	Реакции конденсации карбонильных соединений.
	Решение задач
6	Карбоновые кислоты и их производные (галогенангидриды, ангидриды, эфиры, амиды, нитрилы).
	Решение задач
7	Ароматичность
	Электрофильное замещение
	Нуклеофильное замещение
	Решение задач
8	Алифатические и ароматические нитросоединения
	Алифатические и ароматические амины
	Алифатические и ароматические диазосоединения
	Решение задач
9	Фенолы и хиноны. Фенольные соединения в природе.
	Решение задач
10	Особенности строения и химических свойств малых циклов, производных циклопентана.
	Особенности строения циклогексана. Понятие о средних и макроциклах, понятие о полициклических соединениях.
	Решение задач
11	Химия производных пиррола, фурана, тиофена.
	Химия производных пиридина.
	Химия хинолина. Некоторые особенности свойств имидазола, пиримидина.
12	Углеводы, терпены и стероиды, аминокислоты и белки, нуклеиновые кислоты.

Лабораторные работы

№ раз-дела	№ ЛР	Наименование лабораторных работ
1	1	Сложные эфиры, перегонка
	2	Амиды, перекристаллизация
	3	ТСХ, разделение на колонке
2	4	Химия алкенов
3	5	Химия алкилгалогенидов и односпиртов.

	6	Химия двухатомных спиртов, простых эфиров и тиолов.
4	7	Магнийорганические соединения.
	8	Реакции присоединения по карбонильной группе.
5	9	Реакции конденсации карбонильных соединений и карбоновых кислот.
6	10	Электрофильное замещение
	11	Электрофильное замещение
	12	Нуклеофильное замещение
7	13	Ароматические diazosоединения
8	14	Алициклы
9	12	Ароматические гетероциклы
10	16	Выполнение курсовой работы

Вопросы и задания текущего, промежуточного и итогового контроля

Список вопросов к коллоквиумам по органической химии 5 семестр:

1. Понятие об оптической активности и хиральности на примере органических соединений с одним асимметрическим атомом углерода. Понятие об энантиомерах и рацематах. R,S-номенклатура. Проекционные формулы Фишера и правила их использования. Соединения с двумя хиральными центрами. Понятие о диастереомерах, мезо-, treo- и эритро-формах.
2. Методы синтеза алканов из алкенов, алкинов, алкилгалогенидов, металлоорганических соединений, альдегидов, кетонов и карбоновых кислот. Конформации этана, бутана, проекционные формулы Ньюмена. Химические свойства алканов. Галогенирование алканов. Механизм реакции. Регионаправленность галогенирования разветвленных алканов. Сульфохлорирование алканов. Термический и каталитический крекинг. Относительный ряд стабильности алкильных радикалов.
3. Природа двойной связи в алкенах. Геометрическая изомерия алкенов (цис-, транс- и Z-, E-номенклатура). Ряд стабильности алкенов, выведенный на основе теплот гидрирования. Методы синтеза алкенов из алкилгалогенидов и спиртов. Стереоселективное восстановление алкинов. Реакции Гофмана, Виттига и Хорнера (на примере использования триэтилового эфира фосфонуксусной кислоты). Гетерогенное и гомогенное гидрирование алкенов, восстановление диимидом. Гидрирование алкенов и алкинов. Гидроборирование алкенов.
4. Механизм и стереохимия. Селективные гидроборирующие агенты. Синтез алканов, спиртов, алкилгалогенидов с помощью бороорганических соединений. Гидроборирование алкинов и превращение алкенилборанов в алкены и карбонильные соединения. Электрофильное присоединение к алкенам галогенов, галогенводородов. Механизм реакции. Стереохимия и региоселективность присоединения. Правило Марковникова. Реакции сопряженного присоединения.
5. Гидратация алкенов. Гидроксимеркурирование алкенов как метод синтеза спиртов (механизм и стереохимия). син-Гидроксилирование алкенов до диолов. Реагенты гидроксилирования. Механизм син-гидроксилирования. Эпоксидирование алкенов перкислотами. Кислотный и основной катализ гидролиза эпоксидов (оксиранов). Озонолиз алкенов. Механизм озонолиза. Окислительное и восстановительное расщепление озонидов в органическом синтезе.
6. Радикальные реакции алкенов. Присоединение бромистого водорода, сероводорода и тиолов по кратной связи (механизм). Аллильное галогенирование по Циглеру. Механизм реакции. Гидроборирование алкенов, региоспецифические гидроборирующие агенты и синтез алканов, спиртов и алкилгалогенидов на основе алкилборанов. Карбены - частицы с двухкоординированным углеродом. Методы генерации карбенов и дигалокарбенов.

Строение синглетных и триплетных карбенов. Присоединение этих частиц к алкенам. Стереохимия присоединения.

7. 1,3-Алкадиены. Методы синтеза сопряженных диенов. Крекинг алканов, дегидратация диолов. Кросс-сочетание, как метод синтеза 1,3-диенов. Строение бутадиена-1,3, сопряжение двойных связей. МО -1,3-бутадиена. 1,2 и 1,4-присоединение электрофильных агентов к 1,3-диенам. Аллильное участие, аллил-катион. Понятие о кинетическом и термодинамическом контроле реакций электрофильного присоединения к 1,3-диенам.
8. Сравнение свойств и строения аллена и 1,3-диенов. Реакция 1,3-диенов с алкенами (реакция Дильса-Альдера). Область применения и стереохимия реакции. Синтез бициклических и полициклических соединений с помощью реакций Дильса-Альдера. Циклоприсоединение алкинов и 1,3-диенов.
9. Природа тройной связи. Методы синтеза алкинов. Электрофильное присоединение к алкинам. Галогенирование и гидрогалогенирование алкинов. Механизм и стереохимия реакции. Восстановление алкинов до цис- и транс-алкенов. Гидратация алкинов. Сравнение реакционной способности алкинов и алкенов в реакциях электрофильного присоединения. C-H кислотность алкинов-1. Получение литиевых, натриевых, магниевых и медных производных алкинов-1. Их применение для синтеза высших алкинов.
10. Конденсация алкинов-1 с альдегидами и кетонами по Фаворскому. Получение пропаргилового спирта и бутин-2-диола-1,4 по Реппе. Ацетилен-алленовая перегруппировка. Смещение тройной связи в концевое положение алкина. Окислительная конденсация терминальных алкинов в присутствии солей меди. Кросс-сочетание ароматических иодпроизводных с ацетиленидами меди. (Реакция Соногаширы).
11. Классификация механизмов нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода ($\text{S}_{\text{N}}1$ - и $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизмы). Основные характеристики бимолекулярного и мономолекулярного механизма. Зависимость механизма реакции от структурных факторов в исходном соединении. Понятие нуклеофильности и факторы, определяющие нуклеофильность. Роль растворителя в $\text{S}_{\text{N}}1$ - и $\text{S}_{\text{N}}2$ -процессах.
12. Реакции нуклеофильного замещения $\text{S}_{\text{N}}2$ -типа, примеры реакций (получение аминов, нитрилов, эфиров карбоновых кислот, простых эфиров, тиоэфиров, алкилгалогенидов, нитросоединений и других классов органических соединений). Кинетика и стереохимия $\text{S}_{\text{N}}2$ -реакций. Влияние строения радикала и уходящей группы исходного субстрата на скорость реакции.
13. Понятие о нуклеофильности реагента и факторы, определяющие реакционную способность нуклеофильного реагента, роль растворителя. Межфазный катализ в $\text{S}_{\text{N}}2$ -процессах. Методы синтеза алкилгалогенидов (алкилхлоридов, бромидов, иодидов и фторидов) из спиртов, алкенов, алканов, самих алкилгалогенидов, алкилсульфонатов и др.
14. Реакции β -элиминирования. Классификация механизмов β -элиминирования. Направление $\text{E}2$ элиминирования. Правила Зайцева и Гофмана. Факторы определяющие направление элиминирования. Стереохимия $\text{E}2$ элиминирования. Конкуренция $\text{E}1$ и $\text{S}_{\text{N}}1$ реакций. Конкуренция $\text{E}2$ и $\text{S}_{\text{N}}2$ реакций. Факторы влияющие на эту конкуренцию. Использование $\text{E}1$ - и $\text{E}2$ -элиминирования в синтетической практике для получения алкенов, алкинов и диенов.
15. Методы синтеза литий- и магниорганических соединений. Синтез диалкил- и диарилкупратов. Строение реактива Гриньяра. Литий-, магниорганические соединения и купраты в синтезе алканов, первичных, вторичных и третичных спиртов, кетонов, карбоновых кислот. Синтез дизамещенных алкинов из алкинов-1. Побочные реакции при взаимодействии магниорганических соединений с карбонильными соединениями.
16. Методы получения одноатомных спиртов из алкенов, алкилгалогенидов, карбонильных соединений, карбоновых кислот, сложных эфиров, оксиранов. Взаимодействие оптически активных вторичных спиртов с хлористым тиоилом. Замещение гидроксильной группы спиртов на галоген под действием галогеноводородов, галогенидов и оксогалогенидов фосфора и серы.

17. Дегидратация спиртов, образование алкенов и простых эфиров. Механизм дегидратации E1 и E2. Окисление первичных и вторичных спиртов. Реагенты окисления, механизм реакции. Дегидратация спиртов как метод получения простых эфиров.
18. Синтез 1,4-диоксана и тетрагидрофурана из диолов. Спирты как ОН кислоты. Двухатомные спирты. Методы получения. Свойства вицинальных диолов. Дегидратация до диенов. Пинакон-пинаколиновая перегруппировка. Окислительное расщепление вицинальных диолов.
19. Простые эфиры. Методы синтеза. Синтез краун-эфиров. Кислотное расщепление простых эфиров. Образование гидропероксидов простых эфиров. Комплексы простых эфиров с жесткими и мягкими кислотами Льюиса, оксониевые соли.
20. Оксираны. Методы их получения. Взаимодействие карбонильных соединений с илидами серы. Раскрытие цикла под действием нуклеофильных реагентов. (Механизм реакций, кислотный и основной катализ).
21. Методы синтеза альдегидов и кетонов из алкенов, алкинов, спиртов и производных карбоновых кислот. Пиролиз солей карбоновых кислот. Гидроформилирование алкенов. Промышленное получение уксусного альдегида и формальдегида. Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе воды, спиртов и тиолов. (Кислотный и основной катализ). Защита карбонильной группы.
22. 1,3-Дитианы и их применение в синтезе альдегидов и кетонов. Обращение полярности карбонильного углерода. Получение бисульфитных производных, циангидринов (оксинитрилов) и ацетиленовых спиртов.
23. Взаимодействие карбонильных соединений с первичными и вторичными аминами. Енамины и их использование в синтезе. Оксимы, гидразоны, арилгидразоны.
24. Реакции карбонильных соединений с металлоорганическими реагентами. Кето-енольная таутомерия кетонов. Енолы кетонов в реакциях галогенирования, изотопного обмена и рацемизации. Кислотный и основной катализ этих реакций. Енолят-ионы, методы их генерирования. Двойственная реакционная способность енолят-ионов.
25. Принцип ЖМКО. Алкилирование и ацилирование енолят-ионов. Кето-енольная таутомерия 1,3-дикетонов и 1,3- кетоэфиров на примере ацетилацетона и ацетоуксусного эфира. Взаимодействие карбонильных соединений с илидами фосфора (реакция Виттига). Область применения реакции Виттига в органическом синтезе. Механизм реакции. Методы генерации илидов фосфора. Реакция Хорнера на примере использования триэтилового эфира фосфонуксусной кислоты.
26. Восстановление альдегидов, кетонов и α,β -непредельных карбонильных соединений. Альдольная конденсация альдегидов и кетонов в кислой и щелочной среде. Механизм реакции. Дегидратация альдолей как метод синтеза α,β -ненасыщенных карбонильных соединений.
27. Перекрестная альдольная конденсация ароматических альдегидов или формальдегида с алифатическими альдегидами и кетонами. Направленная альдольная конденсация с использованием литиевых и кремниевых енолятов. Ограничения в использовании литиевых енолятов альдегидов. Конденсация альдегидов (кетонов) и соединений с "активной метиленовой группой" (конденсация Кневенагеля).
28. Аминометилование альдегидов и кетонов по Манниху. Реакция альдегидов и кетонов с α -галогензамещенными сложными эфирами (реакция Реформатского). Бензоиновая конденсация ароматических альдегидов, область применения и механизм реакции. Сопряженное присоединение енолятов к α,β -енонам (реакция Михаэля).
29. Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов и алканов. Реакции Кижнера-Вольфа и Клемменсена. Восстановительная димеризация кетонов до вицинальных диолов. Реакции гидридного переноса. Восстановление по Меервейну-Понндорфу-Верлею. Диспропорционирование альдегидов по Канниццаро (механизм). Перекрестная реакция Канниццаро.

30. Окисление кетонов перекислотами по Байеру-Виллигеру. α,β -Непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, окисление аллиловых спиртов, и др. Сопряжение карбонильной группы с двойной углерод-углеродной связью.
31. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения литийорганических соединений, триалкилборанов, диалкил- и диарилкупратов, аминов, цианистого водорода, галогенодородов. Сопряженное присоединение енолятов (Михаэль).
32. Получение карбоновых кислот окислением спиртов, альдегидов, алкенов, алкилбензолов. Гидролиз производных карбоновых кислот. Синтез на основе металлоорганических соединений. Синтезы на основе малонового эфира. Промышленное получение муравьиной и уксусной кислот.
33. Галогенирование карбоновых кислот по Геллю-Фольгарду-Зелинскому. Электролиз солей карбоновых кислот по Кольбе, декарбоксилирование солей по Хундиккеру, пиролиз солей щелочноземельных металлов карбоновых и дикарбоновых кислот. Непредельные карбоновые кислоты. Незаменимые жирные кислоты. Галогенангидриды. Получение с помощью галогенидов фосфора, тионилхлорида, оксалилхлорида.
34. Свойства: взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, гидразин, металлоорганические соединения и др.) Восстановление до альдегидов (по Розенмунду и комплексными гидридами металлов). Взаимодействие галогенангидридов с диазометаном (реакция Арндта-Эйстерта).
35. Сложные эфиры. Методы получения: этерификация карбоновых кислот (механизм), ацилирование спиртов и алколюлятов ацилгалогенидами и ангидридами, алкилирование карбоксилат-анионов, реакции кислот с диазометаном, алколюлиз нитрилов и др. Методы синтеза лактонов. Синтез ортоэфиров. Реакции сложных эфиров: гидролиз (механизм кислотного и основного катализа), аммонолиз, переэтерификация, реакции с металлоорганическими соединениями, восстановление до спиртов и альдегидов.
36. Ангидриды. Методы получения: дегидратация кислот с помощью P_2O_5 и фталевого ангидрида; ацилирование солей карбоновых кислот хлорангидридами. Реакции ангидридов кислот. Кетен. Получение и свойства.
37. Сложноэфирная конденсация Кляйзена. Механизм реакции. Перекрестная конденсация сложных эфиров с эфирами щавелевой, угольной кислот или с эфирами ароматических кислот. Внутримолекулярная конденсация сложных эфиров двухосновных кислот по Дикману. Конденсация кетонов со сложными эфирами как метод синтеза 1,3-дикетонов. Синтезы с ацетоуксусным эфиром. Ацилоиновая конденсация сложных эфиров. Синтезы с малоновым и ацетоуксусными эфирами. Получение кислот и кетонов.
38. Нитрилы. Методы получения: дегидратация амидов кислот, алкилирование амбидентного цианид-иона, использование межфазного катализа. Свойства: гидролиз, восстановление комплексными гидридами металлов до аминов и альдегидов, взаимодействие с магний- и литийорганическими соединениями, реакция нитрилов со спиртами и HCl .
39. Амиды. Методы получения: ацилирование аммиака и аминов, пиролиз карбоксилатов аммония, синтез из нитрилов, изомеризация оксимов по Бекману. Синтез циклических амидов - лактамов. Свойства: гидролиз, восстановление до аминов. Дегидратация амидов. Перегруппировки Гофмана и Курциуса. Понятие о секстетных перегруппировках.
40. Двухосновные кислоты, синтез, поведение дикарбоновых кислот при нагревании. Диэтилоксалат в синтезе. Малоновый эфир в синтезе, в реакции Михаэля и Кневенагеля. Адипиновая кислота. Конденсация Дикмана. Ацилоиновая конденсация эфиров дикарбоновых кислот.
41. Непредельные кислоты. Синтез эфиров –реакции Кневенагеля, Виттига, Перкина, Хека, из β - оксикислот. Особенности свойств в зависимости от положения двойной связи: 1) Присоединение бромистого водорода, нуклеофилов, 2) миграция двойной связи. Ненасыщенные жирные кислоты в организме. Понятие о незаменимых жирных кислотах. __

Список вопросов к коллоквиумам по органической химии 6 семестр:

1. Промышленные и лабораторные методы получения ароматических углеводородов. Каталитический риформинг нефтяного сырья и выделение аренов из продуктов коксования каменного угля. Лабораторные методы: реакция Вюрца-Фиттига, тримеризация моно- и дизамещенных алкинов. Восстановление жирноароматических кетонов по Клемменсену
2. Алкилирование бензола и других аренов по Фриделю-Крафтсу. Реакции кросс-сочетания, катализируемые комплексами переходных металлов, и реакция Хека в синтезе аренов. Строение бензола. Формула Кекуле. Современные представления о строении бензола. Молекулярные орбитали бензола. Аннулены ароматические и неароматические.
3. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля для моноциклических аннуленов. Конденсированные ароматические углеводороды. Признаки и критерии ароматичности (термодинамический, квантовомеханический, структурный и магнитный). Понятие об антиароматичности. Ароматические катионы и анионы C3-C9 и методы генерирования этих ионов. Концепция ароматичности для заряженных частиц. Пяти- и шестичленные гетероциклические соединения и их бензопроизводные. Относительная шкала ароматичности гетероциклов и относительная термодинамическая стабильность.
4. Общие представления о механизме реакций ароматического электрофильного замещения, кинетический изотопный эффект. Представление о π - и σ -комплексах. Изотопный обмен водорода как простейшая реакция электрофильного замещения. Арениевые ионы в реакциях электрофильного замещения как модель переходного состояния всей реакции. Влияние заместителя на скорость и направление электрофильного замещения. Факторы парциальных скоростей.
5. Согласованная и несогласованная ориентация. Нитрование ароматических соединений. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и замещенных бензолов. Нитрование бифенила, нафталина и других аренов. Получение полинитросоединений. Понятие об ипсо-атаке и ипсо-замещении в реакции нитрования.
6. Сульфирование ароматических соединений. Сульфирующие агенты. Механизм реакции. Кинетический и термодинамический контроль в реакциях сульфирования на примере сульфирования фенола и нафталина. Превращение сульфогруппы.
7. Галогенирование (хлорирование и бромирование) бензола и замещенных производных бензола. Галогенирование конденсированных аренов и бифенила. Механизм реакции и природа электрофильного агента галогенирования. Иодирование аренов. Введение фтора в ароматические соединения. Реакции алкилирования аренов по Фриделю-Крафтсу.
8. Алкилирующие агенты, механизм реакции. Полиалкилирование. Реакции изомеризации в процессах алкилирования по Фриделю-Крафтсу. Синтез диарилметанов и триарилметанов. Триарилметановые красители. Ацилирование аренов по Фриделю-Крафтсу.
9. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования в *o*- и *p*-положения. Электрофильное формилирование аренов: реагенты формилирования, механизм реакции и применений в органическом синтезе. Каталитическое гидрирование аренов.
10. Восстановление бензола и его производных по Бёрчу, восстановление по Берчу нафталина. Окисление алкилбензолов и конденсированных аренов. Свободно-радикальное галогенирование алкилбензолов.
11. Механизм присоединения-отщепления в реакциях ароматического нуклеофильного замещения. Примеры S_NAr реакций и активирующее влияние электроноакцепторных заместителей. Анионные π -комплексы Мейзенгеймера и их строение. Использование S_NAr реакций в органическом синтезе. Механизм S_{RN}1 в ароматическом ряду и область его применения. Иницирование ион-радикальной цепи. Механизм отщепления-присоединения на примере превращения галогенбензолов в фенолы и ароматические амины. Методы генерации и фиксации дегидробензола. Строение дегидробензола.
12. Методы получения фенолов из аренсульфокислот, арилгалогенидов, ионов арендиазония. Получение фенола в промышленности из кумола (изопропилбензола). Фенолы как O-H кислоты, влияние заместителей на кислотность фенолов. Получение простых и

- сложных эфиров фенолов. Окисление фенолов. Многоатомные фенолы (пирокатехин, резорцин, гидрохинон). Окисление фенолов.
13. Хиноны. Синтез 1,4-бензохинона, 1,4-нафтохинона. Свойства хинонов как окислителей, как ненасыщенных кетонов (реакции с NH_3 , HCN), диенофилов в реакции Дильса-Альдера. Ароксильные радикалы. Реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце фенолов: галогенирование, нитрование, сульфирование, нитрозирование, алкилирование, ацилирование, формилирование. Фенолфталеин. Карбоксилирование щелочных солей фенолов по Кольбе. Реакция Реймера-Тимана для фенолов. Перегруппировка Кляйзена
 14. Алифатические и ароматические нитросоединения. Получение. Свойства. Восстановление нитроаренов в кислой и щелочной среде. Промежуточные продукты восстановления нитрогруппы (нитрозосоединения, арилгидроксиламины, азокси-, азо-, гидразосоединения). Бензидиновая перегруппировка. Селективное восстановление нитрогруппы в динитроаренах.
 15. Амины как основания. Классификация аминов. Методы получения: алкилирование амиака и аминов по Гофману, фталимида калия (Габриэль), восстановление азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, нитросоединений, нитрилов. Перегруппировки Гофмана и Курциуса. Восстановительное аминирование карбонильных соединений. Взаимодействие альдегидов и кетонов с формиатом аммония (Лейкарт). Реакция Риттера. Аминирование по Ульману. Палладий-катализируемое аминирование арилгалогенидов.
 16. Сравнение основных свойств алифатических и ароматических аминов. Влияние на основность аминов заместителей в ароматическом ядре. Алкилирование и ацилирование аминов. Термическое разложение гидроксидов тетраалкиламмония по Гофману. Идентификация и разделение первичных, вторичных и третичных аминов с помощью бензолсульфохлорида (проба Хинсберга). Взаимодействие первичных, вторичных и третичных аминов с азотистой кислотой. Окисление и галогенирование аминов.
 17. Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце ароматических аминов: галогенирование, сульфирование, нитрование, ацилирование, формилирование. Защита аминогруппы.
 18. Ароматические диазосоединения. Реакции диазотирования первичных ароматических аминов. Условия диазотирования в зависимости от строения амина. Механизм, природа нитрозирующего агента. Строение и устойчивость солей диазония. Стабильные ковалентные формы диазосоединений. Кислотно-основные равновесия с участием катиона арендиазония. Реакции ароматических диазосоединений с выделением азота (замена диазогруппы на гидроксил-, галоген-, циано-, нитрогруппу и водород).
 19. Реакции диазосоединений без выделения азота: восстановление до арилгидразинов, азосочетание. Азосочетание как реакция электрофильного замещения. Азо- и диазосоставляющие, условия сочетания с аминами и фенолами. Азокрасители и индикаторы. Производные поливалентного иода. Диазометан. Реакция с кислотами и кетонами.
 20. Реакции ароматических диазосоединений с выделением азота (замена диазогруппы на гидроксил-, галоген-, циано-, нитрогруппу и водород). Синтез биариллов по Гомбергу. Реакции диазосоединений без выделения азота: восстановление до арилгидразинов, азосочетание. Азосочетание как реакция электрофильного замещения. Азо- и диазосоставляющие, условия сочетания с аминами и фенолами. Азокрасители и индикаторы.
 21. Алициклические углеводороды. Энергия напряжения, типы напряжения в циклоалканах. Классификация алициклов. Конформации циклогексана и их взаимные переходы. Конформации моно- и дизамещенных производных циклогексана. Влияние конформационного положения у функциональных групп на реакционную способность на примере реакций замещения, отщепления, окисления. Особенности свойств соединений со средним размером цикла.
 22. Методы синтеза циклопропана, циклобутана и их производных. Особенности химических свойств соединений с трехчленным циклом. Синтез соединений ряда циклопентана

и циклогексана. Реакции расширения и сужения цикла при дезаминировании первичных аминов (Демьянов). Специальные методы синтеза соединений со средним размером цикла и синтез макроциклов.

23. Фуран, тиофен, пиррол. Синтез из 1,4-дикарбонильных соединений (Пааль-Кнорр). Синтез пирролов по Кнорру. Другие методы синтеза. Ароматичность. Ориентация электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование и др.
24. Индол. Синтез производных индола из арилгидразина и кетонов по Фишеру. Механизм реакции. Реакции электрофильного замещения для индола и его производных. Гидроксииндолы в природе. Индиго.
25. Пиридин. Ароматический характер пиридина, сравнение с пирролом и бензолом. Пиридин как основание. Реакции с галоидными алкилами. Реакции электрофильного замещения в пиридине: нитрование, сульфирование, галогенирование. N-Окись пиридина и ее использование в нитровании. Реакции нуклеофильного замещения в пиридине.
26. Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилина по Скраупу и Дебнеру-Миллеру. Пиридин и хинолин как основания. Реакции пиридина и хинолина с алкилгалогенидами. Реакции электрофильного замещения в хинолине и пиридине: нитрование, сульфирование и галогенирование.
27. Нуклеофильное замещение атомов водорода в хинолине и пиридине в реакциях с амидом натрия и литийорганическими соединениями. Имидазол, таутомерия, амфотерность, нуклеофильный катализ гидролиза ацилхлоридов.
28. Гистидин. Пиримидин. Нуклеофильное замещение в хлорпиримидинах. Синтез пиримидина из малонового эфира и мочевины через барбитуровую кислоту. Пури́н. Азотистые основания нуклеиновых кислот.
29. Нуклеозиды. Нуклеотиды. Строение ДНК и РНК. Отличия между ними. Важнейшие функции ДНК и РНК. Репликация – транскрипция – трансляция. Минорные основания. Комплементарные основания. Дефекты цепи ДНК. Репарация. Принцип использования полимеразно-цепной реакции и секвенирования для анализа ДНК и диагностики заболеваний.
30. Аминокислоты. Классификация (незаменимые, заменимые, гидрофильные, гидрофобные). Кислотно-основные свойства. Амфотерность, изоэлектрическая точка, подтверждение цвиттер-ионного строения, электрофорез. Химические свойства (свойства карбоксильной и амино-групп, хелаты, бетаины, поведение при нагревании, синтез сложных эфиров и N-ацилирование – путь к пептидному синтезу). Синтез из галогенкарбоновых кислот (2 способа, включая фталимидный), синтез Штреккера. Энантиоселективный синтез аминокислот (ферментативное разделение, синтез с использованием хиральных катализаторов). Определение N-концевой аминокислоты.
31. Углеводы. Что такое D-ряд углеводов? Классификация углеводов: а) по количеству атомов С; б) по наличию С=О или СНО групп; в) по количеству циклических фрагментов. Синтез углеводов из D-глицеринового альдегида по методу Килиани-Фишера. Строение глюкозы. Открытая и циклическая формулы глюкозы, маннозы, галактозы, рибозы. Формулы Хеуорса.
32. Пиранозы и фуранозы. Переход от открытой формулы к циклической по Хеуорсу. Конформации глюкозы. Эпимеры, аномеры, мутаротация. Аномерный эффект. Химические свойства глюкозы как альдегидоспирта: а) хелаты с ионами металлов, получение гликозидов, полных простых и сложных эфиров, изопропилиденовая защита; б) окисление СНО группы ионами металлов, бромной водой, HNO₃.
33. Расщепление по Волю. Реакция с аминами и получение озаонов. Важнейшие принципы и приёмы избирательного алкилирования различных гидроксильных групп в глюкозе. D-фруктоза как представитель кетоз. Открытая и циклическая формулы. Реакция серебряного зеркала для фруктозы.

34. Реакции, катализируемые комплексами переходных металлов (кросс-сочетание и реакция Хека в синтезе аренов, реакция Соногаширы, реакция метатезиса в синтезе циклоалкенов, палладий-катализируемое аминирование).

Вопросы для подготовки к экзамену (семестр 5):

Понятие об оптической активности и хиральности на примере органических соединений с одним асимметрическим атомом углерода. Понятие об энантиомерах и рацематах. R,S-номенклатура. Проекционные формулы Фишера и правила их использования. Соединения с двумя хиральными центрами. Понятие о диастереомерах, мезо-, трео- и эритро-формах.

Методы синтеза алканов из алкенов, алкинов, алкилгалогенидов, металлоорганических соединений, альдегидов, кетонов и карбоновых кислот. Конформации этана, бутана, проекционные формулы Ньюмена. Химические свойства алканов. Галогенирование алканов. Механизм реакции. Регионаправленность галогенирования разветвленных алканов. Сульфохлорирование алканов. Термический и каталитический крекинг. Относительный ряд стабильности алкильных радикалов.

Природа двойной связи в алкенах. Геометрическая изомерия алкенов (цис-, транс- и Z-, E-номенклатура). Ряд стабильности алкенов, выведенный на основе теплот гидрирования. Методы синтеза алкенов из алкилгалогенидов и спиртов. Стереоселективное восстановление алкинов. Реакции Гофмана, Виттига и Хорнера (на примере использования триэтилового эфира фосфонуксусной кислоты). Гетерогенное и гомогенное гидрирование алкенов, восстановление диимидом. Гидрирование алкенов и алкинов. Гидроборирование алкенов. Механизм и стереохимия. Селективные гидроборирующие агенты. Синтез алканов, спиртов, алкилгалогенидов с помощью бороорганических соединений. Гидроборирование алкинов и превращение алкенилборанов в алкены и карбонильные соединения. Электрофильное присоединение к алкенам галогенов, галогенводородов. Механизм реакции. Стереохимия и региоселективность присоединения. Правило Марковникова. Реакции сопряженного присоединения. Гидратация алкенов. Гидроксимеркурирование алкенов как метод синтеза спиртов (механизм и стереохимия). син-Гидроксилирование алкенов до диолов. Реагенты гидроксилирования. Механизм син-гидроксилирования. Эпоксидирование алкенов перекислотами. Кислотный и основной катализ гидролиза эпоксидов (оксиранов). Озонолиз алкенов. Механизм озонолиза. Окислительное и восстановительное расщепление озонидов в органическом синтезе. Радикальные реакции алкенов. Присоединение бромистого водорода, сероводорода и тиолов по кратной связи (механизм). Аллильное галогенирование по Циглеру. Механизм реакции. Гидроборирование алкенов, региоспецифические гидроборирующие агенты и синтез алканов, спиртов и алкилгалогенидов на основе алкилборанов. Карбены - частицы с двухкоординированным углеродом. Методы генерации карбенов и дигалокарбенов. Строение синглетных и триплетных карбенов. Присоединение этих частиц к алкенам. Стереохимия присоединения.

1,3-Алкадиены. Методы синтеза сопряженных диенов. Крекинг алканов, дегидратация диолов. Кросс-сочетание, как метод синтеза 1,3-диенов. Строение бутадиена-1,3, сопряжение двойных связей. MO-1,3-бутадиена. 1,2 и 1,4-присоединение электрофильных агентов к 1,3-диенам. Аллильное участие, аллил-катион. Понятие о кинетическом и термодинамическом контроле реакций электрофильного присоединения к 1,3-диенам. Сравнение свойств и строения аллена и 1,3-диенов. Реакция 1,3-диенов с алкенами (реакция Дильса-Альдера). Область применения и стереохимия реакции. Синтез бициклических и полициклических соединений с помощью реакций Дильса-Альдера. Циклоприсоединение алкинов и 1,3-диенов.

Природа тройной связи. Методы синтеза алкинов. Электрофильное присоединение к алкинам. Галогенирование и гидрогалогенирование алкинов. Механизм и стереохимия реакции. Восстановление алкинов до цис- и транс-алкенов. Гидратация алкинов. Сравнение реакционной способности алкинов и алкенов в реакциях электрофильного присоединения. SN кислотность алкинов-1. Получение литиевых, натриевых, магниевых и медных производных алкинов-1. Их применение для синтеза высших алкинов. Конденсация алкинов-1 с альдеги-

дами и кетонами по Фаворскому. Получение пропаргилового спирта и бутин-2-диола-1,4 по Реппе. Ацетилен-алленовая перегруппировка. Смещение тройной связи в концевое положение алкина. Окислительная конденсация терминальных алкинов в присутствии солей меди. Кросс-сочетание ароматических иодпроизводных с ацетиленидами меди. (Реакция Соногаширы).

Классификация механизмов нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода (SN1- и SN2-механизмы). Основные характеристики бимолекулярного и мономолекулярного механизма. Зависимость механизма реакции от структурных факторов в исходном соединении. Понятие нуклеофильности и факторы, определяющие нуклеофильность. Роль растворителя в SN1- и SN2-процессах. Реакции нуклеофильного замещения SN2-типа, примеры реакций (получение аминов, нитрилов, эфиров карбоновых кислот, простых эфиров, тиоэфиров, алкилгалогенидов, нитросоединений и других классов органических соединений). Кинетика и стереохимия SN2-реакций. Влияние строения радикала и уходящей группы исходного субстрата на скорость реакции. Понятие о нуклеофильности реагента и факторы, определяющие реакционную способность нуклеофильного реагента, роль растворителя. Межфазный катализ в SN2-процессах. Методы синтеза алкилгалогенидов (алкилхлоридов, бромидов, иодидов и фторидов) из спиртов, алкенов, алканов, самих алкилгалогенидов, алкилсульфонатов и др. Реакции β -элиминирования. Классификация механизмов β -элиминирования. Направление E-2 элиминирования. Правила Зайцева и Гофмана. Факторы определяющие направление элиминирования. Стереохимия E-2 элиминирования. Конкуренция E1 и SN1 реакций. Конкуренция E2 и SN2 реакций. Факторы влияющие на эту конкуренцию. Использование E1- и E2-элиминирования в синтетической практике для получения алкенов, алкинов и диенов.

Методы синтеза литий- и магнийорганических соединений. Синтез диалкил- и диарилкупратов. Строение реактива Гриньяра. Литий-, магнийорганические соединения и купраты в синтезе алканов, первичных, вторичных и третичных спиртов, кетонов, карбоновых кислот. Синтез дизамещенных алкинов из алкинов-1. Побочные реакции при взаимодействии магнийорганических соединений с карбонильными соединениями. Методы получения одноатомных спиртов из алкенов, алкилгалогенидов, карбонильных соединений, карбоновых кислот, сложных эфиров, оксиранов. Взаимодействие оптически активных вторичных спиртов с хлористым тиоилом. Замещение гидроксильной группы спиртов на галоген под действием галогеноводородов, галогенидов и оксогалогенидов фосфора и серы. Дегидратация спиртов, образование алкенов и простых эфиров. Механизм дегидратации E1 и E2. Окисление первичных и вторичных спиртов. Реагенты окисления, механизм реакции. Дегидратация спиртов как метод получения простых эфиров. Синтез 1,4-диоксана и тетрагидрофурана из диолов. Спирты как ОН кислоты. Двухатомные спирты. Методы получения. Свойства вицинальных диолов. Дегидратация до диенов. Пинакон-пинаколиновая перегруппировка. Окислительное расщепление вицинальных диолов. Простые эфиры. Методы синтеза. Синтез краунэфиров. Кислотное расщепление простых эфиров. Образование гидроксипероксидов простых эфиров. Комплексы простых эфиров с жесткими и мягкими кислотами Льюиса, оксониевые соли. Оксираны. Методы их получения. Взаимодействие карбонильных соединений с илидами серы. Раскрытие цикла под действием нуклеофильных реагентов. (Механизм реакций, кислотный и основной катализ).

Методы синтеза альдегидов и кетонов из алкенов, алкинов, спиртов и производных карбоновых кислот. Пиролиз солей карбоновых кислот. Гидроформилирование алкенов. Промышленное получение уксусного альдегида и формальдегида. Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе воды, спиртов и тиолов. (Кислотный и основной катализ). Защита карбонильной группы. 1,3-Дитианы и их применение в синтезе альдегидов и кетонов. Обращение полярности карбонильного углерода. Получение бисульфитных производных, циангидринов (оксинитрилов) и ацетиленовых спиртов. Взаимодействие карбонильных соединений с первичными и вторичными аминами. Енамины и их использование в синтезе. Оксимы, гидразоны, арилгидразоны. Реакции карбонильных соединений с металлоорганическими реагентами. Кето-енольная таутомерия кетонов. Енолы кетонов в реакциях галогенирования, изотопного обмена и рацемизации. Кислотный и основной катализ этих реакций. Енолят-

ионы, методы их генерирования. Двойственная реакционная способность енолят-ионов. Принцип ЖМКО. Алкилирование и ацилирование енолят-ионов. Кето-енольная таутомерия 1,3-дикетонов и 1,3- кетоэфиров на примере ацетилацетона и ацетоуксусного эфира. Взаимодействие карбонильных соединений с илидами фосфора (реакция Виттига). Область применения реакции Виттига в органическом синтезе. Механизм реакции. Методы генерации илидов фосфора. Реакция Хорнера на примере использования триэтилового эфира фосфонуксусной кислоты. Восстановление альдегидов, кетонов и α,β -непредельных карбонильных соединений. Альдольная конденсация альдегидов и кетонов в кислой и щелочной среде. Механизм реакции. Дегидратация альдолей как метод синтеза α,β -ненасыщенных карбонильных соединений. Перекрестная альдольная конденсация ароматических альдегидов или формальдегида с алифатическими альдегидами и кетонами. Направленная альдольная конденсация с использованием литиевых и кремниевых енолятов. Ограничения в использовании литиевых енолятов альдегидов. Конденсация альдегидов (кетонов) и соединений с “активной метиленовой группой” (конденсация Кневенагеля).

Аминометилирование альдегидов и кетонов по Манниху. Реакция альдегидов и кетонов с α -галогензамещенными сложными эфирами (реакция Реформатского). Бензоиновая конденсация ароматических альдегидов, область применения и механизм реакции. Сопряженное присоединение енолятов к α,β -енонам (реакция Михаэля). Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов и алканов. Реакции Кижнера-Вольфа и Клемменсена. Восстановительная димеризация кетонов до вицинальных диолов. Реакции гидридного переноса. Восстановление по Меервейну-Понндорфу-Верлею. Диспропорционирование альдегидов по Канниццаро (механизм). Перекрестная реакция Канниццаро. Окисление кетонов перкислотами по Байеру-Виллигеру. α,β -Непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, окисление алиловых спиртов, и др. Сопряжение карбонильной группы с двойной углерод-углеродной связью. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения литийорганических соединений, триалкилборанов, диалкил- и диарилкупратов, аминов, цианистого водорода, галогенородов. Сопряженное присоединение енолятов (Михаэль).

Получение карбоновых кислот окислением спиртов, альдегидов, алкенов, алкилбензолов. Гидролиз производных карбоновых кислот. Синтез на основе металлоорганических соединений. Синтезы на основе малонового эфира. Промышленное получение муравьиной и уксусной кислот. Галогенирование карбоновых кислот по Геллю-Фольгарду-Зелинскому. Электролиз солей карбоновых кислот по Кольбе, декарбоксилирование солей по Хундиккеру, пиролиз солей щелочноземельных металлов карбоновых и дикарбоновых кислот. Непредельные карбоновые кислоты. Незаменимые жирные кислоты. Галогенангидриды. Получение с помощью галогенидов фосфора, тионилхлорида, оксалилхлорида. Свойства: взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, гидразин, металлоорганические соединения и др.) Восстановление до альдегидов (по Розенмунду и комплексными гидридами металлов). Взаимодействие галогенангидридов с диазометаном (реакция Арндта-Эйстерта). Сложные эфиры. Методы получения: этерификация карбоновых кислот (механизм), ацилирование спиртов и алкоголятв ацилгалогенидами и ангидридами, алкилирование карбоксилат-анионов, реакции кислот с диазометаном, алкоголиз нитрилов и др. Методы синтеза лактонов. Синтез ортоэфиров. Реакции сложных эфиров: гидролиз (механизм кислотного и основного катализа), аммонолиз, переэтерификация, реакции с металлоорганическими соединениями, восстановление до спиртов и альдегидов. Ангидриды. Методы получения: дегидратация кислот с помощью P_2O_5 и фталевого ангидрида; ацилирование солей карбоновых кислот хлорангидридами. Реакции ангидридов кислот. Кетен. Получение и свойства.

Сложноэфирная конденсация Кляйзена. Механизм реакции. Перекрестная конденсация сложных эфиров с эфирами щавелевой, угольной кислот или с эфирами ароматических кислот. Внутримолекулярная конденсация сложных эфиров двухосновных кислот по Дикману. Конденсация кетонов со сложными эфирами как метод синтеза 1,3-дикетонов. Синтезы с ацетоуксусным эфиром. Ацилоиновая конденсация сложных эфиров. Синтезы с малоновым и ацетоуксусными эфирами. Получение кислот и кетонов.

Нитрилы. Методы получения: дегидратация амидов кислот, алкилирование амбидентного цианид-иона, использование межфазного катализа. Свойства: гидролиз, восстановление комплексными гидридами металлов до аминов и альдегидов, взаимодействие с магний- и литийорганическими соединениями, реакция нитрилов со спиртами и HCl. Амиды. Методы получения: ацилирование аммиака и аминов, пиролиз карбоксилатов аммония, синтез из нитрилов, изомеризация оксимов по Бекману. Синтез циклических амидов - лактамов. Свойства: гидролиз, восстановление до аминов. Дегидратация амидов. Перегруппировки Гофмана и Курциуса. Понятие о секстетных перегруппировках.

Двухосновные кислоты, синтез, поведение дикарбоновых кислот при нагревании. Диэтилоксалат в синтезе. Малоновый эфир в синтезе, в реакции Михаэля и Кневенагеля. Адипиновая кислота. Конденсация Дикмана. Ацилоиновая конденсация эфиров дикарбоновых кислот. Непредельные кислоты. Синтез эфиров –реакции Кневенагеля, Виттига, Перкина, Хека, из β - оксикислот. Особенности свойств в зависимости от положения двойной связи: 1) Присоединение бромистого водорода, нуклеофилов, 2) миграция двойной связи. Ненасыщенные жирные кислоты в организме. Понятие о незаменимых жирных кислотах.

Вопросы для подготовки к экзамену (семестр 6):

Промышленные и лабораторные методы получения ароматических углеводородов. Каталитический риформинг нефтяного сырья и выделение аренов из продуктов коксования каменного угля. Лабораторные методы: реакция Вюрца-Фиттига, тримеризация моно- и дисмещенных алкинов. Восстановление жирноароматических кетонов по Клемменсену Алкилирование бензола и других аренов по Фриделю-Крафтсу. Реакции кросс-сочетания, катализируемые комплексами переходных металлов, и реакция Хека в синтезе аренов. Строение бензола. Формула Кекуле. Современные представления о строении бензола. Молекулярные орбитали бензола. Аннулены ароматические и неароматические. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля для моноциклических аннуленов. Конденсированные ароматические углеводороды. Признаки и критерии ароматичности (термодинамический, квантовомеханический, структурный и магнитный). Понятие об антиароматичности. Ароматические катионы и анионы C3-C9 и методы генерирования этих ионов. Концепция ароматичности для заряженных частиц. Пяти- и шестичленные гетероциклические соединения и их бензопроизводные. Относительная шкала ароматичности гетероциклов и относительная термодинамическая стабильность. Общие представления о механизме реакций ароматического электрофильного замещения, кинетический изотопный эффект. Представление о u - и r -комплексах. Изотопный обмен водорода как простейшая реакция электрофильного замещения. Аренониевые ионы в реакциях электрофильного замещения как модель переходного состояния всей реакции. Влияние заместителя на скорость и направление электрофильного замещения. Факторы парциальных скоростей.

Согласованная и несогласованная ориентация. Нитрование ароматических соединений. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и замещенных бензолов. Нитрование бифенила, нафталина и других аренов. Получение полинитросоединений. Понятие об ипсо-атаке и ипсо-замещении в реакции нитрования. Сульфирование ароматических соединений. Сульфирующие агенты. Механизм реакции. Кинетический и термодинамический контроль в реакциях сульфирования на примере сульфирования фенола и нафталина. Превращение сульфогруппы. Галогенирование (хлорирование и бромирование) бензола и замещенных производных бензола. Галогенирование конденсированных аренов и бифенила. Механизм реакции и природа электрофильного агента галогенирования. Иодирование аренов. Введение фтора в ароматические соединения. Реакции алкилирования аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты, механизм реакции. Полиалкилирование. Реакции изомеризации в процессах алкилирования по Фриделю-Крафтсу. Синтез диарилметанов и триарилметанов. Триарилметановые красители. Ацилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования в o - и p -положения. Электрофильное формилирование аренов: реагенты формилирования, механизм

реакции и применений в органическом синтезе. Каталитическое гидрирование аренов. Восстановление бензола и его производных по Бёрчу, восстановление по Берчу нафталина. Окисление алкилбензолов и конденсированных аренов. Свободно-радикальное галогенирование алкилбензолов.

Механизм присоединения-отщепления в реакциях ароматического нуклеофильного замещения. Примеры S_NAr реакций и активирующее влияние электроноакцепторных заместителей. Анионные у-комплексы Мейзенгеймера и их строение. Использование S_NAr реакций в органическом синтезе. Механизм S_{RN}1 в ароматическом ряду и область его применения. Инициирование ион-радикальной цепи. Механизм отщепления-присоединения на примере превращения галогенбензолов в фенолы и ароматические амины. Методы генерации и фиксации дегидробензола. Строение дегидробензола.

Методы получения фенолов из аренсульфокислот, арилгалогенидов, ионов арендиазония. Получение фенола в промышленности из кумола (изопропилбензола). Фенолы как О-Н кислоты, влияние заместителей на кислотность фенолов. Получение простых и сложных эфиров фенолов. Окисление фенолов. Многоатомные фенолы (пирокатехин, резорцин, гидрохинон). Окисление фенолов. Хиноны. Синтез 1,4-бензохинона, 1,4-нафтохинона. Свойства хинонов как окислителей, как ненасыщенных кетонов (реакции с HNaI, HCN), диенофилов в реакции Дильса-Альдера. Ароксильные радикалы. Реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце фенолов: галогенирование, нитрование, сульфирование, нитрозирование, алкилирование, ацилирование, формилирование. Фенолфталеин. Карбоксилирование щелочных солей фенолов по Кольбе. Реакция Реймера-Тимана для фенолов. Перегруппировка Кляйзена

Алифатические и ароматические нитросоединения. Получение. Свойства. Восстановление нитроаренов в кислой и щелочной среде. Промежуточные продукты восстановления нитрогруппы (нитрозосоединения, арилгидроксиламины, азокси-, азо-, гидразосоединения). Бензидиновая перегруппировка. Селективное восстановление нитрогруппы в динитроаренах. Амины как основания. Классификация аминов. Методы получения: алкилирование аммиака и аминов по Гофману, фталимида калия (Габриэль), восстановление азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, нитросоединений, нитрилов. Перегруппировки Гофмана и Курциуса. Восстановительное аминирование карбонильных соединений. Взаимодействие альдегидов и кетонов с формиатом аммония (Лейкарт). Реакция Риттера. Аминирование по Ульману. Палладий-катализируемое аминирование арилгалогенидов. Сравнение основных свойств алифатических и ароматических аминов. Влияние на основность аминов заместителей в ароматическом ядре. Алкилирование и ацилирование аминов. Термическое разложение гидроксидов тетраалкиламмония по Гофману. Идентификация и разделение первичных, вторичных и третичных аминов с помощью бензолсульфохлорида (проба Хинсберга). Взаимодействие первичных, вторичных и третичных аминов с азотистой кислотой. Окисление и галогенирование аминов. Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце ароматических аминов: галогенирование, сульфирование, нитрование, ацилирование, формилирование. Защита аминогруппы. Ароматические diazosоединения. Реакции diaзотирования первичных ароматических аминов. Условия diaзотирования в зависимости от строения амина. Механизм, природа нитрозирующего агента. Строение и устойчивость солей diaзония. Стабильные ковалентные формы diazosоединений. Кислотно-основные равновесия с участием катиона арендиазония. Реакции ароматических diazosоединений с выделением азота (замена diaзогруппы на гидроксил-, галоген-, циано-, нитрогруппу и водород). Реакции diazosоединений без выделения азота: восстановление до арилгидразинов, азосочетание. Азосочетание как реакция электрофильного замещения. Азо- и diazosоставляющие, условия сочетания с аминами и фенолами. Азокрасители и индикаторы. Производные поливалентного иода. Diaзометан. Реакция с кислотами и кетонами. Реакции ароматических diazosоединений с выделением азота (замена diaзогруппы на гидроксил-, галоген-, циано-, нитрогруппу и водород). Синтез биарилов по Гомбергу. Реакции diazosоединений без выделения азота: восстановление до арилгидразинов, азосочетание. Азосочетание как ре-

акция электрофильного замещения. Азо- и diazosоставляющие, условия сочетания с аминами и фенолами. Азокрасители и индикаторы.

Алициклические углеводороды. Энергия напряжения, типы напряжения в циклоалканах. Классификация алициклов. Конформации циклогексана и их взаимные переходы. Конформации моно- и дизамещенных производных циклогексана. Влияние конформационного положения у функциональных групп на реакционную способность на примере реакций замещения, отщепления, окисления. Особенности свойств соединений со средним размером цикла. Методы синтеза циклопропана, циклобутана и их производных. Особенности химических свойств соединений с трехчленным циклом. Синтез соединений ряда циклопентана и циклогексана. Реакции расширения и сужения цикла при дезаминировании первичных аминов (Демьянов). Специальные методы синтеза соединений со средним размером цикла и синтез макроциклов.

Фуран, тиофен, пиррол. Синтез из 1,4-дикарбонильных соединений (Пааль-Кнорр). Синтез пирролов по Кнорру. Другие методы синтеза. Ароматичность. Ориентация электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование и др. Индол. Синтез производных индола из арилгидразина и кетонов по Фишеру. Механизм реакции. Реакции электрофильного замещения для индола и его производных. Гидроксииндолы в природе. Индиго. Пиридин. Ароматический характер пиридина, сравнение с пирролом и бензолом. Пиридин как основание. Реакции с галоидными алкилами. Реакции электрофильного замещения в пиридине: нитрование, сульфирование, галогенирование. N-Окись пиридина и ее использование в нитровании. Реакции нуклеофильного замещения в пиридине. Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилина по Скраупу и Дебнеру-Миллеру. Пиридин и хинолин как основания. Реакции пиридина и хинолина с алкилгалогенидами. Реакции электрофильного замещения в хинолине и пиридине: нитрование, сульфирование и галогенирование. Нуклеофильное замещение атомов водорода в хинолине и пиридине в реакциях с амидом натрия и литийорганическими соединениями. Имидазол, таутомерия, амфотерность, нуклеофильный катализ гидролиза ацилхлоридов. Гистидин. Пиримидин. *Нуклеофильное замещение в хлорпиримидинах*. Синтез пиримидина из малонового эфира и мочевины через барбитуровую кислоту. Пурин. Азотистые основания нуклеиновых кислот.

Нуклеозиды. Нуклеотиды. Строение ДНК и РНК. Отличия между ними. Важнейшие функции ДНК и РНК. Репликация – транскрипция – трансляция. Минорные основания. Комплементарные основания. Дефекты цепи ДНК. Репарация. Принцип использования полимеразно-цепной реакции и секвенирования для анализа ДНК и диагностики заболеваний.

Аминокислоты. Классификация (незаменимые, заменимые, гидрофильные, гидрофобные). Кислотно-основные свойства. Амфотерность, изоэлектрическая точка, подтверждение цвиттер-ионного строения, электрофорез. Химические свойства (свойства карбоксильной и амино-групп, хелаты, бетаины, поведение при нагревании, синтез сложных эфиров и N-ацилирование – путь к пептидному синтезу). Синтез из галогенкарбоновых кислот (2 способа, включая фталимидный), синтез Штреккера. Энантоселективный синтез аминокислот (ферментативное разделение, синтез с использованием хиральных катализаторов). Определение N-концевой аминокислоты.

Углеводы. Что такое D-ряд углеводов? Классификация углеводов: а) по количеству атомов С; б) по наличию С=О или СНО групп; в) по количеству циклических фрагментов. Синтез углеводов из D-глицеринового альдегида по методу Килиани-Фишера. Строение глюкозы. Открытая и циклическая формулы глюкозы, маннозы, галактозы, рибозы. Формулы Хеуорса. Пиранозы и фуранозы. Переход от открытой формулы к циклической по Хеуорсу. Конформации глюкозы. Эпимеры, аномеры, мутаротация. Аномерный эффект. Химические свойства глюкозы как альдегидоспирта: а) хелаты с ионами металлов, получение гликозидов, полных простых и сложных эфиров, изопропилиденовая защита; б) окисление СНО группы ионами металлов, бромной водой, HNO₃. Расщепление по Волю. Реакция с аминами и получение озаонов. Важнейшие принципы и приёмы избирательного алкилирования различных

гидроксил в глюкозе. D-фруктоза как представитель кетоз. Открытая и циклическая формулы. Реакция серебряного зеркала для фруктозы.

Реакции, катализируемые комплексами переходных металлов (кросс-сочетание и реакция Хека в синтезе аренов, реакция Соногаширы, реакция метатезиса в синтезе циклоалкенов, палладий-катализируемое аминирование).

Основная литература

- 1) О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. Органическая химия. М.: Изд. МГУ, Изд. Бином. Лаборатория Знаний. 2004-2010, тт. 1-4.
- 2) Ю. С. Шабаров. Органическая химия. М.: Химия, 2002, тт. 1,2.
- 3) Дж. Робертс, М. Касерио. Основы органической химии. М.: Мир, 1978, тт. 1,2.
- 4) А. Терней. Современная органическая химия. М.: Мир, 1981, тт. 1,2.
- 5) Р. Морриссон, Р. Бойд, Органическая химия. М.: Мир, 1974.
- 6) А. Н. Несмеянов, Н. А. Несмеянов. Начала органической химии. М.: 1974, тт. 1,2.
- 7) Органикум, М.: Мир, 2008.

Задачники:

- 1) А. Л. Курц, М. В. Ливанцов, А. В. Чепраков, Л. И. Ливанцова, Г. С. Зайцева, М. М. Кабачник Задачи по органической химии с решениями. М.: Бином. Лаборатория Знаний. 2011, с. 350.
- 2) М. В. Ливанцов, Г. С. Зайцева, Л. И. Ливанцова, Н.С. Гулюкина, И.Г. Болесов. Органическая химия Задачи по общему курсу с решениями, М.: Бином. Лаборатория Знаний. 2012, т. 1, с. 350.
- 3) М. В. Ливанцов, Г. С. Зайцева, Л. И. Ливанцова, Н.С. Гулюкина, И.Г. Болесов. Органическая химия Задачи по общему курсу с решениями, М.: Бином. Лаборатория Знаний. 2012, т. 2, 355, с. 714.
- 4) Задачи и упражнения по органической химии (А. Е. Агрономов, И. Г. Болесов, В. М. Потапов, В. Л. Фосс, С. С. Чуранов, Ю. С. Шабаров). Изд-во МГУ. 1971.

Дополнительная литература

1. Ф.Кери, Р.Сандберг. Углублённый курс органической химии. М.: Химия, 1981.
2. Д.Марч. Органическая химия. М.: Мир. 1987-1988. т.1-4.
3. Л.Физер, М.Физер. Органическая химия. М.: Химия, 1970.
4. В.М.Потапов. Стереохимия. М.: Химия, 1988.
5. П.Сайкс. Механизмы реакций в органической химии. М. Химия, 1991.
6. Т.Джилкрист «Химия гетероциклических соединений» (Пер. с англ. - М.: Мир, 1996)/
7. Дж. Джоуль, К.Миллс «Химия гетероциклических соединений» (Пер. с англ. - М.: Мир, 2004).
8. Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил, Спектрометрическая идентификация органических соединений, М., "Мир", 1977, гл. 4;
9. А. Жунке, Ядерный магнитный резонанс в органической химии, М., "Мир", 1974.
10. Д. Браун, А. Флойд, М. Сейнзбери, Спектроскопия органических веществ, М., "Мир", 1992, гл.4.
11. Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер, Определение строения органических соединений, «Мир», «Бином», 2006.

Интернет-ресурсы

<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/org.html>

"Химический ускоритель". Справочно-информационная система.

www.biomedcentral.com

<http://www.sciencedirect.com/>

<http://www.e-library.ru/defaultx.asp>

<http://www.sciencedirect.com/>

<http://www.rsc.org/Publishing/Journals/Index.asp>

<http://www.scopus.com>

Методические указания к лабораторным занятиям

В.И. Теренин, М. В. Ливанцов, Л. И. Ливанцова, Е. Д. Матвеева, П.В. Ивченко, И. Э. Нифантьев. Под редакцией академика РАН Н.С. Зефирова «Практикум по органической химии». 2010. с. 568.