

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии

УТВЕРЖДЕН

на заседании Ученого совета

« 14 » июня 2013 г.

протокол № 4

Заместитель декана по учебной работе

_____ / Григорьева Л.Д. /

« 14 » июня 2013 г.

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС

дисциплины «ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

Специальность
010701 "Физика"

Квалификация
"Физик"

Форма обучения
очная

УМК соответствует учебному плану
подготовки,
утвержденному ректором Московского
государственного университета им.
М.В.Ломоносова академиком РАН В.А.
Садовничим 23.10.2009

Москва 2013

Название дисциплины: Органическая химия.

1. Цели и задачи освоения дисциплины.

Цель: ознакомить студентов с основными классами органических веществ, с промышленными и лабораторными методами их получения.

Задачи: дать студентам необходимые знания об основных группах органических соединений, возможностях их синтеза, об общих законах превращения органических соединений, их свойствах и путях использования, научить будущих специалистов пользоваться этими законами.

2. Требования к результатам освоения содержания дисциплины:

В результате освоения дисциплины студент должен:

знать основы номенклатуры органических соединений, классы органических соединений и их свойства, типы механизмов органических реакций, основные реагенты органического синтеза и способы построения углеродного скелета органических молекул и взаимопревращений функциональных группировок;

уметь предсказывать основные направления реакций органических соединений в заданных условиях;

владеть методами установления структуры органических соединений, основными методами органического синтеза, выделения и очистки органических веществ

иметь опыт деятельности в анализе, формулировке и решении конкретных задач органической химии, интересующих фундаментальную науку и практику

3. Структура дисциплины

- 3.1. Общая трудоемкость дисциплины составляет 114 часов, из них лекции – 64 часа, семинары – 32 часа, самостоятельная работа по органической химии – 18 часов.

Вид работы	Семестр 4	Всего
Общая трудоемкость	114	114
Аудиторная работа:	96	96
Лекции (Л)	64	64
Семинары (С)	32	32
Лабораторные работы (ЛР)	0	0
Самостоятельная работа	18	18
Вид итогового контроля	зачет	

3.2. Содержание разделов дисциплины

1. Защита лабораторной работы (ЛР);
2. Расчетно-графическое задание (РГЗ);
3. Домашнее задание (ДЗ);
4. Реферат (Р);
5. Эссе (Э);
6. Коллоквиум (К);
7. Рубежный контроль (РК);
8. Тестирование (Т);
9. Проект (П);
10. Контрольная работа (КР);
11. Деловая игра (ДИ);
12. Опрос (Оп);
15. Рейтинговая система (РС);
16. Обсуждение (Об).

№ раз-дела	Наименование раздела	Количество часов					Форма контроля
		Всего	Аудиторная работа			Внеаудиторная работа	
			Л	С	ЛР		
1	Вводный концентр	9	4	2		3	КР, ЛР, РС
2	Алканы, алкены, алкины, диены	13	8	4		1	К, ДЗ, ЛР, РС
3	Ароматические углеводороды	9	6	2		1	К, ДЗ, ЛР, РС, КР
4	Нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода. Алкилгалогениды, спирты, эфиры, эпоксиды.	13	8	4		1	К, ДЗ, ЛР, РС
5	Карбонильные соединения	11	6	4		1	К, ДЗ, ЛР, РС, КР
6	Методы установления структуры органических соединений	10	4	4		2	КР, ЛР, РС
7	Карбоновые кислоты и их производные	7	4	2		1	К, ДЗ, ЛР, РС
8	Нитросоединения	3	2			1	ДЗ, РС
9	Амины и диазосоединения	9	6	2		1	К, ДЗ, ЛР, РС
10	Фенолы и хиноны	6	2	2		2	ЛР, РС, КР
11	Алициклы и гетероциклы	11	6	4		1	К, ДЗ, ЛР, РС, КР
12	Природные соединения	8	4	2		2	ДЗ, РС
13	Металлокомплексный катализ	5	4			1	РС, КР
	Итого:	114	64	32		18	

3.3. Лекции

№ раз-дела	Наименование раздела	Содержание раздела	Кол-во часов
1	Вводный концентр	Индуктивный и электронный эффект, кислотность и основность.	2
		Основы стереохимии органических соединений.	2
2	Алканы, алкены, алкины, диены	Алканы	2
		Алкены. Получение и реакции присоединения AdE.	1
		Алкены. Реакции AdE и гидроборирование.	1
		Алкены. Радикальные реакции и окисление.	1
		Алкины. Получение и реакции присоединения.	1
		Алкины. Гидроборирование, окисление и восстановление.	1

		ние. Диены.	1
3	Ароматические углеводороды	Теория ароматичности и антиароматичности. Методы получения аренов. Общий механизм электрофильного замещения в аренах. Реакции электрофильного замещения в аренах. Радикальные реакции аренов, окисление и восстановление. Реакции нуклеофильного ароматического замещения.	1 1 1 1 1 1
4	Нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода. Алкилгалогениды, спирты, эфиры, эпоксиды.	Нуклеофильность и основность. Механизмы нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода. Реакции замещения в алкилгалогенидах. Механизмы элиминирования. Металлоорганические соединения. Синтез из алкилгалогенидов и свойства. Спирты. Простые эфиры. Эпоксиды	1 1 1 1 2 1 1
5	Карбонильные соединения	Синтез карбонильных соединений. Реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе. Конденсации карбонильных соединений. Окисление и восстановление карбонильных соединений. Непредельные карбонильные соединения.	2 1 1 1 1
6	Методы установления структуры органических соединений	ЯМР спектроскопия. ИК, УФ и масс-спектроскопия.	2 2
7	Карбоновые кислоты и их производные	Получение карбоновых кислот и их окисление и восстановление. Галогенангидриды и ангидриды.	1 1

		Эфиры и амиды. Сложноэфирная конденсация.	1
		Нитрилы, изонитрилы и другие производные карбоновых кислот.	1
8	Нитросоединения	Методы получения и свойства нитросоединений	2
9	Амины и диазосоединения	Алифатические амины.	2
		Ароматические амины.	2
		Дiazосоединения	2
10	Фенолы и хиноны	Синтез и свойства фенолов и хинонов.	2
11	Алициклы и гетероциклы	Алициклы.	2
		Пятичленные ароматические гетероциклы.	1
		Индол и производные	1
		Пиридин и производные.	1
		Хинолин и производные.	1
12	Природные соединения	Аминокислоты. Получение и химические свойства.	1
		Пептиды. Жиры.	1
		Моносахариды.	1
		Ди- и полисахариды.	1
13	Металлокомплексный катализ	Теоретические основы металлокомплексного катализа.	2
		Металлокомплексный катализ в органическом синтезе.	2

3.4. Семинары (практические занятия)

№ раздела	№ занятия	Тема	Кол-во часов
1	1	Номенклатура органических соединений.	1
	2	Индуктивный и электронный эффект, кислотность и основность.	1
2	3	Химические свойства алканов и алкенов.	2
	4	Химические свойства алкинов и диенов.	2
3	5	Критерии ароматичности. Правило Хюккеля.	1
	6	Химические свойства аренов.	1
4	7	Определение механизмов замещения и элиминирования.	2
	8	Химические свойства спиртов, алкилгалогенидов, простых эфиров и эпоксидов.	2

5	9	Реакции нуклеофильного присоединения по С=О группе.	2
	10	Конденсации карбонильных соединений.	2
6	11	Решение задач на определение структуры соединения по ЯМР спектрам.	
	12	Решение задач на определение структуры соединения по совокупности спектральных данных.	2
7	13	Химические свойства карбоновых кислот	2
9	14	Синтез и химические свойства аминов	2
10	15	Реакции фенолов и хинонов.	2
11	16	Синтез и химические свойства пятичленных гетероциклов	2
	17	Синтез и химические свойства шестичленных гетероциклов	2
12	18	Химия углеводов	2

3.5. Самостоятельное изучение разделов дисциплин

№ раз-дела	№ во-проса	Вопросы, выносимые на самостоятельное изучение	Кол-во часов
1	1	Работа с лекционным материалом. Решение задач по номенклатуре и электронным эффектам.	1
	2	Домашняя контрольная работа по вариантам	2
2	3	Вопросы к коллоквиуму V-1.	1
3	4	Вопросы к коллоквиуму V-2.	1
4	5	Вопросы к коллоквиуму V-3.	1
5	6	Вопросы к коллоквиуму V-4.	1
6	7	Решение задач. Домашняя контрольная работа по вариантам	2
7	8	Вопросы к коллоквиуму VI-1.	1
8	9	Выполнение домашнего задания	1
9	10	Вопросы к коллоквиуму VI-2.	1
10	11	Решение задач. Домашняя контрольная работа по вариантам	2
11	12	Вопросы к коллоквиуму VI-3.	1
12	13	Решение задач. Домашняя контрольная работа по вариантам	2
13	14	Выполнение домашнего задания	1

4. Образовательные технологии:

применение компьютерных симуляторов, использование средств дистанционного сопровождения учебного процесса, преподавание дисциплин в форме авторских курсов по программам, составленным на основе результатов исследований научных школ МГУ.

Интерактивные образовательные технологии, используемые в аудиторных занятиях

Семестр	Вид занятия	Интерактивные образовательные технологии
4	Лекции	мультимедийный проектор, презентация

5. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости и промежуточной аттестации

Вопросы к коллоквиумам

Коллоквиум V-1.

АЛКАНЫ C_nH_{2n+2}

1. Общие сведения, физические свойства, гомология, изомерия, строение, природа С-С и С-Н связей, геометрия молекулы.
2. Вращение вокруг С-С связей. Понятие о конформациях на примере конформаций этана и бутана. Проекция в виде "кóзел", проекция Ньюмена. Понятие о пространственных препятствиях. Конформации *гош*-, *анти*-, *заслоненные*. Энергетические диаграммы. **НЕ ПУТАТЬ КОНФОРМЕРЫ и ИЗОМЕРЫ!**
3. Радикальные реакции алканов. Хлорирование метана. Инициирование радикальной реакции (термическое, фотохимическое). Механизм цепной радикальной реакции: стадии реакции (зарождение, развитие, обрыв цепи.) Выбор оптимального интермедиата.
4. Относительные скорости хлорирования С-Н связей различного типа (первичных, вторичных, третичных) с учетом статистического фактора. Строение алкильных радикалов, их стабильность. Энергия первичных, вторичных, третичных С-Н связей. Избирательность (селективность) хлорирования и бромирования алканов – сравнение, причины различия. Избирательность реакции и температура. О возможности фторирования и иодирования алканов.
5. Другие радикальные реакции алканов. Сульфохлорирование. Нитрование по Коновалову. Окисление, горение.
6. Методы получения алканов: 1) реакция Вюрца (практически полностью утратила значение!), 2) гидрирование С=С связи.

АЛКЕНЫ

1. Электронное строение двойной связи С=С. Гибридизация атома углерода. Строение этилена (длины связей, углы). Энергия π - и σ -связи в этилене. Геометрическая изомерия. (*цис-транс*- и *Z/E*- номенклатура). Отличие конформеров (алканы) и геометрических изомеров. Относительная термодинамическая стабильность *цис*- и *транс*- изомеров бутена-2. Зависимость стабильности алкенов от степени замещения двойной связи (бутен-1 и бутен-2).
2. Гетерогенное и гомогенное гидрирование алкенов. Гетерогенные катализаторы на основе соединений металлов платиновой группы. Пример гомогенного катализатора – комплекс Уилкинсона. *Никель Ренея*. Стереохимия гидрирования.
3. Понятие о нуклеофильных и электрофильных реагентах.

Нуклеофилы (Nu) – ионы, имеющие отрицательный заряд, или нейтральные молекулы, имеющие неподелённую пару электронов.

Электрофилы (E) – ионы, имеющие положительный заряд, или нейтральные молекулы, способные реагировать с нуклеофилами.

Электрофильное присоединение к алкенам. Общее представление о механизме реакций, π - и σ -комплексы, ониевые ионы, скоростьопределяющая стадия. Стереоселективность процесса. Ad_E2 и Ad_E3 механизмы. Мостиковые и открытые ионы. Когда они бывают?

4. Присоединение хлора и брома к алкенам. Механизм, стереохимия, влияние заместителей на стереохимию присоединения (1-фенилпропен). Связь стереохимии присоединения с возможностью существования мостиковых ионов. Пример - присоединение брома к *цис*- и *транс*-бутенам-2. Образование мезо- формы (эритро-изомеров) и рацемата (трео-изомеров).

5. Гидрогалогенирование. Региоселективность электрофильного присоединения к алкенам. Правило Марковникова. Примеры. Поляризация исходной молекулы алкена. Стабильность интермедиата (карбокатиона). **Не путать переходное состояние и интермедиат!** Влияние заместителей при C=C связи на скорость присоединения. Откуда электрофил "знает" куда ему идти – т.е. какой атом углерода атаковать? Пример применения постулата Хэммонда для стадии присоединения положительно-заряженного электрофила к двойной связи – стабильному катиону соответствует более выгодное переходное состояние.
6. Побочные реакции при электрофильном присоединении к алкенам: сопряжённое присоединение нуклеофила (например, образование бромгидринов при взаимодействии олефинов с бромом в водной среде), перегруппировки интермедиатов - карбениевых ионов (гидридные и алкильные сдвиги).
7. Кислотно-катализируемая гидратация алкенов. Условия и ограничения. Альтернативный непрямой метод гидратации – гидроксимеркурирование. *Алюксимеркурирование*.
8. Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора (боранов). Региоспецифические гидроборирующие агенты (дисиамилборан, тексилборан). Превращение борорганических соединений в алканы, спирты, алкилгалогениды. Селективное введение дейтерия как демонстрация возможностей метода.
9. Озонолиз алкенов. Окислительное и восстановительное расщепление озонидов.
10. Получение эпоксидов по Прилежаеву.
11. Окисление алкенов до диолов (гидроксилирование) по Вагнеру (перманганат калия, 1-2% раствор, pH 7-8), Криге (тетраоксид осмия, затем NaHSO₃). Стереохимия гидроксилирования алкенов.
12. Свободнорадикальные реакции: присоединение бромистого водорода по Харашу, инициаторы реакции, механизм. *Присоединение H₂S, RSH к алкенам*. Аллильное галогенирование: получение хлористого аллила из пропилена в газовой фазе, аллильное бромирование по Воллю-Циглеру.
13. Карбены. Методы генерирования. Понятие о синглетных и триплетных карбенах, их строение, гибридизация, углы между связями. Стереохимия присоединения к алкенам.
14. Методы получения алкенов: а) дегидрогалогенирование алкилгалогенидов; б) дегидратация спиртов под действием серной, фосфорной или др. кислот. (Часто осложняется полимеризацией и скелетными перегруппировками); в) дегалогенирование вицинальных дигалогенидов под действием Zn, NaI или трифенилфосфина; г) стереоселективное восстановление алкинов.

АЛКИНЫ

1. Электронная природа тройной связи C≡C. Гибридизация атома углерода. Строение ацетилена (длины связей, углы).
2. Гидрирование алкинов. Катализатор Линдлара и P-2-Ni. Восстановление интернальных алкинов натрием в жидком аммиаке.
3. C-H Кислотность алкинов. Ацетилениды натрия, лития и меди. Получение и использование в органическом синтезе. Особая роль ацетиленидов меди в превращениях производных ацетиленов. *Кросс-сочетание ароматических иодпроизводных с ацетиленидами меди (некаталитическое и каталитическое - реакция Соногаширы)*.
4. Электрофильное присоединение к алкинам. Сравнение реакционной способности алкенов и алкинов. Общее представление о механизме реакций. Галогенирование и гидрогалогенирование алкинов.
5. Гидратация алкинов (реакция Кучерова).
6. Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора. Гидроалюминирование алкинов с ДИБАЛ-Н. Селективное введение изотопов водорода как демонстрация возможностей метода. Региоспецифические гидроборирующие агенты (дисиамилборан, тексилборан, 9-ББН). Превращение борорганических производных в алкены, карбонильные соединения.

7. Ацетилен-алленовая изомеризация. Смещение тройной связи в терминальное положение (*zipper-реакция*). Реагенты для смещения тройной связи в терминальное положение.

9. Окислительная димеризация терминальных алкинов в присутствии соединений меди.

10. Нуклеофильное присоединение к алкинам. Почему алкины легче вступают в реакции нуклеофильного присоединения чем алкены. Синтез виниловых эфиров.

11. Синтез алкинов: а) дегидрогалогенирование вицинальных и геминальных дигалогенидов под действием сильных оснований; б) алкилирование ацетиленидов металлов (только для первичных RHal); в) синтезы с использованием соединений Cu(I) (реакции димеризации, окислительного сдвигания); г) ацетилен-алленовая перегруппировка; д) реакция Фаворского (KOH)-Реппе (Cu_2C_2).

ДИЕНЫ.

1. Диены: а) сопряжённые, б) аллены, в) несопряжённые. Длина сигма-C-C связи в сопряженных диенах. *S-цис*- и *S-транс*- конформации.

2. 1,2- и 1,4-присоединение к сопряженным диенам. Энергетический профиль реакции. Кинетически и термодинамически контролируемые реакции. (*Электрофилы, которые не дают 1,4-аддукты – RSCl, карбены, BH₃, эпоксицирование*).

3. Реакция Дильса-Альдера как метод образования C-C связей и метод синтеза 6-ти членных циклов. Диены и диенофилы. Необходимая конформация нециклического диена. Механизм реакции (согласованное стереоспецифичное [2+4]-циклоприсоединение). Реакция с циклическими диенами (циклопентадиеном, циклогексадиеном). Экзо- и эндо- аддукты.

Коллоквиум V-2.

1. Ароматичность. Ароматические углеводороды

Строение бензола. Формула Кекуле. *o*-, *m*-, *p*-изомеры. *Другие формулы, предложенные для бензола (Ладенбург, Дьюар, Тиле.)* Молекулярные орбитали бензола. Аннулены. Аннулены ароматические и неароматические. Концепция ароматичности. *Понятие о круге Фроста для бензола, циклобутадиена и циклооктатетраена.* Правило Хюккеля. Ароматические катионы и анионы. Конденсированные ароматические углеводороды: нафталин, фенантрен, антрацен, азулен и др.. Гетероциклические пяти- и шестичленные ароматические соединения (пиррол, фуран, тиофен, индол, азолы, пиридин, хинолин).

Антиароматичность на примере циклобутадиена, циклопропенил-аниона, катиона циклопентадиенилия. Критерии ароматичности: квантовохимический, энергетический (теплоты гидрирования) и структурный.

Получение ароматических углеводородов в промышленности - каталитический риформинг нефти, переработка коксового газа и каменноугольной смолы.

Лабораторные методы синтеза алкилбензолов: алкилирование бензола и аренов по Фриделю-Крафтсу, восстановление жирноароматических кетонов (в основном для синтеза алкилбензолов следует использовать ацилирование с восстановлением по Клемменсену (алкиларилкетоны)). Ароматизация любых производных циклогексана, циклогексена, циклогексадиена под действием серы (сплавление, годится только для простейших соединений) или бензохинонов (ДДХ или DDQ, реагент общего назначения).

Каталитическое гидрирование аренов, восстановление аренов по Берчу. Реакции замещения водорода в боковой цепи алкилбензолов на галоген. Окисление алкилбензолов и конденсированных ароматических углеводородов до карбоновых кислот.

2. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду

Классификация реакций ароматического электрофильного замещения. Какие бывают электрофилы и какие реакции ЭЗ мы будем разбирать подробно? (протонирование, нитрование, сульфирование, галогенирование, алкилирование, ацилирование, формилирование). Общие представления о механизме реакций. Представление о π - и σ -комплексах. Структура переходного состояния. Обобщенный механизм

ЭЗ, включающий образование π - и σ -комплексов. Лимитирующая стадия при ЭЗ в бензольном кольце. Понятие о кинетическом изотопном эффекте. Еще раз вспомним, что такое переходное состояние и интермедиат. Влияние заместителя на скорость и направление электрофильного замещения. Согласованная и несогласованная ориентация. Примеры различного соотношения *o*-/*p*- изомеров в случаях, когда в кольце имеется заместитель 1-го рода (например, пространственно-затруднённый)

Изотопный обмен водорода как простейшая реакция электрофильного замещения.

Нитрование. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и его замещенных. Нитрование нафталина, бифенила и других аренов. Нитрование ароматических аминов (защитные группы, как сделать *o*- и *n*- изомеры? Можно ли нитровать анилины в *m*-положение?). Нитрование фенола (условия, деление *o*- и *n*- изомеров).

Галогенирование. Галогенирующие агенты. Механизм реакции галогенирования аренов и их производных. Особенности иодирования.

Сульфирование. Сульфлирующие агенты, природа электрофила, обратимость. Особенности сульфирования нафталина, толуола, фенола, анилина, защита сульфогруппой при реакциях ЭЗ. Механизм реакции. Кинетический и термодинамический контроль в реакции сульфирования на примере фенола и нафталина. Удаление сульфогруппы.

Алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты. Механизм реакции. Полиалкилирование. Побочные процессы - изомеризация алкилирующего агента и конечных продуктов.

Ацилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования. Формилирование – частный случай ацилирования. Реакции формилирования с CO, HCN, HCO(NMe₂)₂

3. Нуклеофильное ароматическое замещение

Общие представления о механизме нуклеофильного замещения.

1. Механизм отщепления-присоединения на примере превращения галогенбензолов в фенолы и ароматические амины. Методы генерирования и фиксации дегидробензола. Строение дегидробензола – в этой частице *нет* тройной связи!

2. Механизм присоединения-отщепления S_NAr, примеры реакций и активирующее влияние электроноакцепторных заместителей. Анионные σ -комплексы Мейзенгеймера и их строение. (Условие стабилизации интермедиата.) Ряд активирующей способности заместителей (в каком положении?) NO₂(1)>MeSO₂(0.05)>CN(0.03)>Ac(0.01).

3. S_{RN}1-Механизм ароматического нуклеофильного замещения. Примеры реакций и региоселективность замещения.

Коллоквиум V-3.

1. Нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода

Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода в алкилгалогенидах, как метод создания связи углерод-углерод, углерод-азот, углерод-кислород, углерод-сера, углерод-фосфор (получение алкилгалогенидов, спиртов, тиолов, простых эфиров, нитросоединений, аминов, нитрилов, сложных эфиров и др.). Классификация механизмов реакций нуклеофильного замещения. Основные характеристики S_N1, S_N2 реакций. Энергетический профиль реакций.

Реакции S_N2-типа. Кинетика, стереохимия, вальденовское обращение. Понятие о нуклеофильности. Влияние природы радикала и уходящей группы субстрата, природы нуклеофильного агента и растворителя на скорость S_N2 реакций.

Реакции S_N1-типа. Кинетика, стереохимия, влияние природы радикала, уходящей группы, растворителя. Карбокатионы, факторы, определяющие их устойчивость. Перегруппировки карбокатионов. Методы генерирования карбокатионов.

Факторы, влияющие на механизм реакции (S_N1 или S_N2)

2. *Влияние структурных факторов в рядах Me- Et- *i*-Pr- *t*-Bu; Et- Pr- *i*-Bu- *n*-Pr-. Винил-, фенил-, аллил- и бензил- галогениды в реакциях нуклеофильного замещения.*

3. Природа нуклеофила. Нуклеофильность и основность. Сольватация нуклеофила. Конкуренция S_N и E реакций. Межфазный катализ. Краун-эфиры.
4. Природа растворителя. Влияние на S_N1 и S_N2 . Ряд ϵ : диоксан (2.2), Et_2O (4.22), моноглим (7.2), ТГФ (7.4), ацетон (20.5), ГМФТА (30), ДМФ (36.7), $MeNO_2$ (38,6), сульфолан (44), ДМСО (49), $\epsilon > 15$ – биполярные, апротонные растворители.
5. Уходящая группа. Оценка. Методы создания хорошей УГ. Протонирование, эфиры сильных неорганических кислот.
6. Участие соседних групп. Иприт.

Методы получения галогеналканов:

- а) $ROH + HHal$;
- б) $ROH + PHal_3$ или P кр. + Hal_2 и т.п.
- в) $ROH + SOCl_2$
- г) через тозилные производные спиртов;
- д) реакция Финкельштейна

Методы синтеза галогеналканов, которые уже были рассмотрены ранее.

- з) галогенирование алканов
- и) присоединение $HHal$, Hal_2 , $HOHal$ к олефинам,
- к) реакции с использованием NBS.
- л) присоединение CCl_2 и CBr_2 к $C=C$.
- м) через гидроборирование.

2. Реакции элиминирования

Механизмы $E1$, $E2$, $E1cB$. Конкуренция S_N и E реакций.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ реакций $E1$.

- 1) Катион – общий с S_N1 .
- 2) $V=k[RX]$
- 3) соотношение E к S растет с температурой, мало зависит от растворителя. Ненуклеофильный р-ритель способствует $E1$.
- 4) Образование алкена \rightarrow по правилу Зайцева (более замещенный алкен – более термодинамически стабильный).
- 5) $E1$ – не стереоселективно!

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ реакций $E2$.

- 1) $V=k[B][RX]$. Конкуренция E и S .
- 2) Направление – бывает по Зайцеву или по Гофману (терминальный алкен).
- 3) Что влияет на соотношение Гофман-Зайцев (природа основания и уход. группы).
- 4) Стереохимия – либо анти-, либо син-элиминирование. Обычно - анти- элиминирование.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ реакций $E1cB$.

- 1) Нужна хорошая электроноакцепторная группа (NR_3^+ , NO_2 , CN , $COOR$, COR , SO_2R , CF_3)
- 2) Направление – кинетическая кислотность $C-H$. Часто – по правилу Гофмана.

3. Спирты и простые эфиры

Одноатомные спирты. Методы получения: из алкенов, карбонильных соединений, галогеналканов, сложных эфиров и карбоновых кислот.

1. СПОСОБЫ СИНТЕЗА ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ.

(методы, которые были рассмотрены ранее).

1. Гидратация алкенов. Только для $EtOH$, $i-PrOH$, $300^\circ C$, 40-70 атм., H_3PO_4/SiO_2 , можно



2. Гидроксимеркурирование. Ацетат ртути, ТГФ, вода, затем восстановление NaBH_4 Выходы 90-98%. По правилу Марковникова.
3. Гидроборирование, затем окисление H_2O_2 . Формально – против правила Марковникова.
4. Гидролиз алкилгалогенидов (Нуклеофильное замещение). Гидролиз производных спиртов (сложных эфиров).
5. Синтезы на основе реактива Гриньяра (новый материал).
6. Восстановление карбонильных соединений В СПИРТЫ (новый материал).

LiAlH_4 – восст. альдегиды, кетоны, сл. эфиры, карб. к-ты.

NaBH_4 – восст. альдегиды, кетон.,

NaBH_3CN – восст. медленно альдегиды, кетоны.

B_2H_6 – восст. медленно альдегиды, кетоны, быстро – кислоты.

1. Свойства спиртов. Спирты, как слабые О-Н кислоты. Спирты как основания Льюиса. Кислотность спиртов (кратко). Много ли алкоголята в растворе NaOH в EtOH ?

2. Основность спиртов (очень кратко). Где проявляется?

3. Замещение гидроксильной группы в спиртах на галоген (под действием галогеноводородов, галогенидов фосфора, хлористого тионила). Механизм и стереохимия замещения. Эфиры спиртов и неорганических кислот (серной, фосфорной, фосфористой). Реакция спиртов с галогенидами фосфора.

4. Дегидратация спиртов (очень кратко, подробно в теме – Реакции элиминирования, см. выше).

6. Защита гидроксильной группы в спиртах (DHP).

7. Окисление первичных спиртов до альдегидов и карбоновых кислот, вторичных спиртов до кетонов. Реагенты окисления на основе хромового ангидрида и двуокиси марганца. Механизм окисления спиртов хромовым ангидридом.

Двухатомные спирты.

1. Методы синтеза

Напоминание: 1,2-диола можно получить гидрокселированием алкенов. 1,4-бутандиол можно получить по Фаворскому-Реппе с последующим гидрированием. 1,n – диолы (или α , ω -диола) можно получить восстановлением соответствующих карбонильных соединений (или α , ω -дикарбоновых кислот или их эфиров).

2. Особенности химических свойств.

а) окислительное расщепление 1,2-диолов периодатом или тетраацетатом свинца.

б) пинакон-пинаколиновая перегруппировка

в) дегидратация до диенов (нужно для решения задач).

Простые эфиры.

1. Методы получения:

1) Межмолекулярная дегидратация спиртов

(только СИММЕТРИЧНЫЕ – Et_2O , Alk_2O , диоксан, ТГФ, нельзя $t\text{-Bu}_2\text{O}$)

2) Алкоксимеркурирование алкенов (i) $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ или $\text{Hg}(\text{OAcF})_2$, затем (ii) NaBH_4).

3) Реакция Вильямсона. Имеет ограниченное применение из-за побочной E_2 реакции, но успешно используется для синтеза ряда интересных молекул, например, краун-эфиров.

2. Свойства:

1) Комплексы с кислотами Льюиса, р-римость в сильных кислотах.

2) Расщепление кислотами – (i) ТОЛЬКО HI или HBr 120-150°C или (ii) трет-эфиры с любыми сильными кислотами или (iii) BCl_3 или BBr_3 , -20°C/ CH_2Cl_2 , затем NaOH .

Оксираны.

Способы получения. Раскрытие цикла в них под действием электрофильных и нуклеофильных агентов.

Коллоквиум V-4.

1. Металлоорганические соединения

Литий- и магнийорганические соединения. Методы синтеза: взаимодействие металла с алкил- или арилгалогенидами. Представление о шкале С-Н кислотности углеводородов. Строение реактивов Гриньяра. Равновесие Шленка.

Литий- и магнийорганические соединения в синтезе углеводородов, спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот.

Диалкил- и диарилкупраты. Получение и применение для синтеза предельных углеводородов, диенов, спиртов, несимметричных кетонов и в реакциях сопряженного присоединения к α,β -ненасыщенным карбонильным соединениям.

2. Альдегиды и кетоны

Методы получения альдегидов и кетонов из спиртов, производных карбоновых кислот, алкенов (озонолиз), алкинов (гидроборирование), на основе металлоорганических соединений. Ацилирование и формилирование аренов.

Строение карбонильной группы, ее полярность и поляризуемость. Общие представления о механизме нуклеофильного присоединения по карбонильной группе альдегидов и кетонов. Кислотный и основной катализ. Присоединение воды, спиртов, тиолов. Защита карбонильной группы. Получение бисульфитных производных и циангидринов. Взаимодействие альдегидов и кетонов с илидами фосфора (Виттиг) как метод синтеза алкенов.

Взаимодействие альдегидов и кетонов с азотистыми основаниями. Получение иминов и енаминов. Использование енаминов в синтезе. Оксимы, гидразоны, фенилгидразоны. Перегруппировка Бекмана. Реакция Кижнера. Реакции альдегидов и кетонов с металлоорганическими соединениями. Синтез спиртов.

1,3-Дитианы. Синтез, особенности катализа при образовании и разрушении. С-Н кислотность. Реакция с BuLi и другими сильными основаниями. Использование анионов в синтезе (р-ция с RNaI, RCOCl, оксираном, RCHO). «Умполунг».

Кето-енольная таутомерия. Енолизация альдегидов и кетонов в реакциях галогенирования, изотопного обмена водорода и рацемизации оптически активных кетонов. Кислотный и основной катализ этих реакций. Кето-енольная таутомерия кетонов, 1,3-дикетонов и 1,3-кетэфиров. Влияние структурных факторов на положение кето-енольного равновесия и зависимость его от соотношения С-Н и О-Н кислотности кетона и енола. Двойственная реакционная способность енолят-ионов. Интерпретация данных в рамках принципа ЖМКО.

Альдольно-кетоновая конденсация альдегидов и кетонов в кислой и щелочной среде, механизм реакций. Направленная альдольная конденсация разноименных альдегидов с использованием литиевых енолятов и кремниевых эфиров енолов. Конденсация альдегидов и кетонов с малоновым эфиром и другими соединениями с активной метиленовой группой.

Аминометилирование альдегидов и кетонов (Манних).

Бензоиновая конденсация.

Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов, реагенты восстановления; восстановление С=О группы до СН₂-группы: реакции Кижнера-Вольфа и Клемменсена. Ион-радикальная димеризация альдегидов и кетонов. Окисление альдегидов, реагенты окисления. Окисление кетонов надкислотами по Байеру-Веллигеру. Диспропорционирование альдегидов по Канницаро (прямая и перекрестная реакции).

α,β -Непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, окисление аллиловых 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, галогеноводородов. Сопряженное присоединение енолятов и енаминов (Михаэль). Восстановление α,β -непредельных карбонильных соединений.

Коллоквиум VI-1.

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ и их производные (вопросы для подготовки к коллоквиуму).

СПОСОБЫ СИНТЕЗА КАРБОН. КИСЛОТ.

- 1) ОКИСЛЕНИЕ RON , RCHO , R-CH=CH_2 , $\text{R-C}\equiv\text{CH}$.
- 2) ОКИСЛЕНИЕ алкилароматических соед. ($\alpha\text{-C}$)
- 3) ГИДРОЛИЗ $\text{R-C}\equiv\text{N}$ (H^+ или OH^- , очень жесткие условия)
- 4) RMgX или $\text{RLi} + \text{CO}_2$
- 5) СИНТЕЗЫ С МАЛОНОВЫМ ЭФИРОМ.
- 6) Галоформная реакция
- 7) Р-ция Канниццаро
- 8) Р-ция Байера-Виллигера для нециклических кетонов (через сложные эфиры)
- 9) Гидролиз производных (хлорангидридов, ангидридов, эфиров, амидов).
- 10) Метод Арндта-Эйстера.
- 12). СИНТЕЗЫ с АЦЕТОУКСУСНЫМ ЭФИРОМ (АУЭ).

ВАЖНЕЙШИЕ СВОЙСТВА КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ.

- 1) кислотность 2) замещение OH , синтез производных 3) восстановление
- 4) декарбоксилирование: а) термическое, б) по Кольбе, в) реакция Бородина-Хунсдиккера.
- 5) реакции по $\alpha\text{-C}$ -атому (Гелль-Фольгард-Зелинский).

Производные карбоновых кислот (КК).

Галогенангидриды КК. Синтез ХА из кислот – как пример реакций замещения OH группы карбоновых кислот. Механизм нуклеофильного замещения при sp^2 -углеродном атоме в C=O группе с разрывом связи C(O)-OH . Синтез с помощью PCl_3 , PCl_5 , SOCl_2 , хлорангидридов карбоновых кислот (напр. оксалилхлорида).

Взаимодействие с нуклеофильными реагентами и использование галогенангидридов в синтезе других производных КК. Восстановление ГКК, реакции с металлоорганическими соединениями.

Метод удлинения углеродной цепи по Арндту-Эйстерту. Механизм.

Синтез других пр-ных карбоновых кислот, не обязательно из кислот.

1. Ангидриды. Синтез. 3 группы методов синтеза и 8 примеров реакций.
2. Кетены как "внутренние" ангидриды карбоновых кислот. Синтез – 2 способа.
3. Синтез сложных эфиров: 5-6 способов.

СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ. АЦИЛИРОВАНИЕ.

Ряд ацилирующих реагентов, по убыванию электрофильности.

Свойства ангидридов, кетенов (в основном ацилирование).

Свойства сложных эфиров. Гидролиз – 2 важнейших механизма.

Синтез амидов – 1) ацилирование NH_3 и аминов с RCOX – т.е. с более сильными ацилирующими реагентами, чем амиды, и даже солями! (примеры). 2) Образование циклических имидов (сукцин- и фталимид, их использование). 3) Частичный гидролиз нитрилов в щелочной среде с 10-15% H_2O_2 . 4) Что такое лактамы?

Гидролиз амидов (жесткие условия, сильно кислая или щелочная среда, знать механизм!).

Восстановление амидов: LiAlH_4 – до аминов. Слабые восстанавливающие агенты – $\text{LiAlH}(\text{OEt})_3$ или ДИБАЛ-Н – до альдегидов. Реакция RMgX с амидами. Дегидратация амидов с SOCl_2 в ДМФ.

Секстетные перегруппировки – Гофмана, Курциуса, (Шмидта – на 5+), механизм, нитрены. Можно ли использ. для амидов ароматических или пространственно затруднённых. кислот? Секстетные перегруппировки ведут к укорочению цепи

Нитрилы. Синтез. 1) Амбидентная природа CN^- аниона. Когда получаются изонитрилы? 2) синтез из амидов. Свойства. 1) гидролиз (в какой среде? Легко или нет?) 2) кислотность $\alpha\text{-CH}$.

СЛОЖНОЭФИРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ.

1. Конденсация этилового эфира уксусной кислоты под действием сухого этилата натрия. Механизм. Стехиометрия. Конденсация изомасляного эфира. Более сильные конденсирующие реагенты.

2. Конденсация двух различных сложных эфиров. Эфиры, не имеющие $\alpha\text{-C-H}$ связей (только карбонильные компоненты): бензоаты, формиаты, оксалаты, карбонаты, пивалаты, трифторацетаты. Направленная сложноэфирная конденсация – аналогия с направленной альдольной конденсацией.

3. Конденсация Дикмана.

4. Конденсация сложного эфира и кетона. Что является карбонильной компонентой и почему? Синтез ацетилацетона.

5. Реакция Реформатского.

6. Свойства ацетоуксусного эфира (АУЭ). Таутомерия. Наблюдение. Влияние растворителей на положение равновесия. Реакции кетонной и енольной формы.

8. Синтезы с использованием АУЭ. Кетонное и кислотное расщепление АУЭ. Примеры C и O алкилирования и ацилирования енолята АУЭ. Дианион АУЭ и его раздельное алкилирование.

9. Синтезы с использованием малонового эфира. Синтез α , ω -дикарбоновых кислот.

Непредельные к-ты. Синтез – Кневенагель, Виттиг, Перкин, Хек, из β -оксикислот. Св-ва, особенности свойств в зависимости от положения $\text{C}=\text{C}$: 1) Присоединение HBr , нуклеофилов, 2) миграция $\text{C}=\text{C}$ 3) образование лактонов (аллилуксусная к-та).

Жирные кислоты. Особенности жирных кислот в организме – прямая цепь, четное число атомов C, нет сопряжения $\text{C}=\text{C}$, Z-конфигурация $\text{C}=\text{C}$. C_{12} - лауриновая, C_{16} - пальмитиновая, C_{18} - стеариновая.

Непредельные жирные кислоты – C_{18} , D^9 – олеиновая, $D^{9,12}$ – линолевая, $D^{9,12,15}$ – линоленовая (на 5), C_{20} $D^{5,8,11,14}$ – арахидоновая (на 5+). Все цис! Последние три – незаменимые.

Двухосновные к-ты. Тривиальные названия и способы синтеза C_2 , C_3 , C_4 , C_6 дикарбоновых кислот, поведение при нагревании. Диэтилоксалат в синтезе. Малоновый эфир в синтезе, в реакции Михаэля и Кневенагеля. Янтарная кислота, её ангидрид, имид, N-бромсукцинимид. Адипиновая кислота. Конденсация Дикмана. Ацилоиновая конденсация эфиров дикарбоновых кислот как метод синтеза средних и макроциклов. Фталевая и терефталевая кислоты, получение в промышленности. Фталимид и его использование в синтезе. Фумаровая и малеиновая кислоты, их эфиры и использование в синтезе (все это уже было раньше).

Оксикислоты.

1. синтез α -оксикислот –

- 1) гидролиз α -галогенкарбоновых кислот
 - 2) циангидринный синтез.
 2. Синтез β -оксикислот
 - 1) окисление альдолей,
 - 2) восстановление β -кетокислот,
 - 3) присоединение воды к α,β непредельным.
 3. Синтез γ -оксикислот
 - 1) Восстановление янтарного ангидрида, гидролиз γ -лактонов
 3. Свойства оксикислот. Как избирательно провести р-ции по OH или COOH группам? (Реагенты - Na, NaOH, NH₃, HBr, PCl₅, EtOH, Ac₂O).
- Поведение α,β,γ – оксикислот при нагревании.

Коллоквиум VI-2.

Алифатические нитросоединения

СИНТЕЗ: а) прямое нитрование в газовой фазе – только для простейших алканов! (1 семестр, тема – алканы).

б) $RBr + AgNO_2$ (эфир) = $RNO_2(I) + RONO(II)$. Соотношение I и II зависит от R: для Rперв. 80:10; для Rвтор. 15:30; для Rтрет. 0 : 10 : 60 (E2, алкен). Можно использовать $NaNO_2$ в ДМФ. Тогда количество RNO_2 больше даже для вторичных R.

в) НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА – окисление аминогруппы с CF_3CO_3H (из $(CF_3CO)_2O + H_2O_2$ в CH_2Cl_2 или MeCN). Годится для алифатических и ароматических аминов. НЕ БРАТЬ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ $KMnO_4$ или $K_2Cr_2O_7$!

СВОЙСТВА. Самое главное свойство – высокая СН-кислотность, таутомерия нитро- и аци-формы (pKa MeNO₂ 10,5). Равновесие устанавливается медленно! С NaOH реагируют обе формы, а с содой – только аци-форма!

Высокая СН-кислотность делает нитросоединения аналогами енолизуемых карбонильных соединений. Кислотность нитрометана близка к кислотности ацетилацетона, а не простых альдегидов и кетонов, поэтому используются достаточно слабые основания – щелочи, карбонаты щелочных металлов, амины.

Реакция Анри (Генри) – аналог альдольной или кротоновой конденсации. Так как реакция Анри проводится в мягких условиях, продуктом часто является нитроспирт (аналог альдоля), а не нитроолефин (аналог кротонового продукта). RCH_2NO_2 – всегда СН-компонента!

Реакции Михаэля и Манниха для RNO_2 . Факультативно: галогенирование в NaOH, нитрозирование, алкилирование анионов.

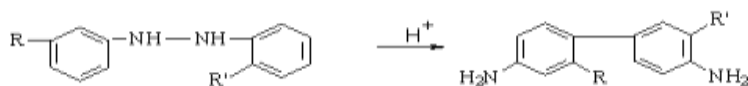
Ароматические нитросоединения

1. Восстановление. Важнейшие промежуточные продукты восстановления нитробензола в кислой среде (нитрозобензол, фенилгидроксиламин) и щелочной среде (азоксибензол, азобензол, гидразобензол).

2. Селективное восстановление одной из нитрогрупп в динитробензоле.

3. ВАЖНЕЙШИЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ НЕПОЛНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРОАРЕНОВ.

3а) Бензидиновая перегруппировка.

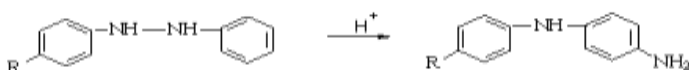


ВЫХОД 85% для бензидина. (R, R' = H или др. заместитель). **ОБРАТИТЬ ВНИМАНИЕ НА ПОЛОЖЕНИЕ R и R' до и после перегруппировки!**

Кинетическое уравнение: $V = k[\text{гидразобензол}][\text{H}^+]^2$ – как правило, необходимо протонирование по обоим атомам азота.

Бензидиновая перегруппировка – внутримолекулярная реакция. Доказательство. **Механизм - согласованный процесс.**

Если одно или оба пара-положения исходных гидразобензолов занято (R=Hal, Alk, AlkO, NH₂, NMe₂), может происходить семидиновая перегруппировка с образованием СЕМИДИНОВ.



4. АЗОБЕНЗОЛ Ph-N=N-Ph. Син- анти- изомерия.

5. АЗОКСИБЕНЗОЛ Ph-N⁺(→O⁻)=N-Ph. (Задача: синтез несимметричных азо- и азоксибензолов из нитроаренов и ароматических аминов или арилгидроксиламинов соответственно).

Амины

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АМИНОВ.

известные из материалов предыдущих лекций.

1. Алкилирование аммиака и аминов по Гофману
2. Восстановление нитрилов, амидов, азидов, оксимов.
3. Восстановление ароматических нитросоединений.
4. Перегруппировки Гофмана, Курциуса и Шмидта.
5. (Гидролиз амидов.)

Новые способы.

1. Восстановительное аминирование C=O (каталитическое).
2. Синтез Габриэля.

Химические свойства аминов, известные из предыдущих лекций.

1. Нуклеофильное замещение (алкилирование, ацилирование).
2. Нуклеофильное присоединение к C=O (имины и енамины).
3. Элиминирование по Гофману.
4. Реакции электрофильного замещения в ароматических аминах.

Новые свойства.

1. Основность аминов (новый уровень знаний). Что такое pK_a и pK_b.
2. Реакция с азотистой кислотой.
3. Окисление аминов.
4. Проба Хинсберга

Диазосоединения

1. ДИАЗО- и АЗО- соединения. СОЛИ ДИАЗОНИЯ. Анионы – простые и комплексные. Растворимость в воде. Взрывчатые свойства. Распределение заряда на атомах азота. Ковалентные производные.

2. Диазотирование первичных ароматических аминов. Механизм диазотирования (упрощённая схема с использованием H^+ и NO^+). Побочное образование триазенов и побочное азосочетание.

3. Поведение солей диазония в щелочной среде. *Диазогидрат, син- и анти-диазотаты. Амбидентность диазотатов.*

<p>4. Реакции диазосоединений с выделением азота .</p> <p>1) Термическое разложение арилдиазония протекает через высокореакционноспособные арил-катионы. Механизм замещения в этом случае аналогичен S_N1 в алифатической химии. По этому механизму идет реакция Шимана (синтез фторидов) и образование фенолов и их простых эфиров.</p> <p>2) Нуклеофилы – восстановители. Механизм – перенос электрона, и образование арил-радикала. По этому механизму протекает реакция с иодид-ионом, замещение диазогруппы на водород.</p> <p>3) Реакции в присутствии порошка меди или солей меди(I). Также имеют радикальную природу, роль восстановителя играет медь. Нуклеофил переносится на арил-радикал в координационной сфере комплексов меди. Таких реакций большинство в химии солей диазония. Реакция Зандмейера и ее аналоги.</p>	<p>5. Реакции диазосоединений без выделения азота. Восстановление. Азосочетание, требования к азо- и диазокомпонентам. Примеры азокрасителей (метилоранж).</p>
--	---

Коллоквиум VI-3.

Ароматические гетероциклы (фуран, тиофен, пиррол, индол, пиридин, хинолин)

Классификация гетероциклов. *Номенклатура гетероциклов.*

Пятичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Ароматичность, сравнение с бензолом. Фуран, тиофен, пиррол. Синтез 1,4-дикарбонильных соединений (Пааль-Кнорр), взаимные переходы (реакция Юрьева).

Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование. Ориентация электрофильного замещения.

Особенности химических свойств пиррола. Ацидофобность. Депротонирование N-незамещенных пирролов сильными основаниями. Алкилирование и ацилирование ковалентных (Li, Mg) и ионных (K, Na) солей пиррола.

Особенности химических свойств фурана. Фуран как 1,4-диен (реакция бромирования в метаноле и этаноле). Фуран как диенофил в реакциях Дильса-Альдера.

C-металлирование 5-членных гетероциклов (лителирование в α -положение).

Индол. Синтез производных индола из фенилгидразина и кетонов (Фишер). Реакции электрофильного замещения в пиррольном кольце индола: нитрование, формилирование, галогенирование. Ацидофобность. Депротонирование N-незамещенных индолов сильными основаниями, алкилирование и ацилирование анионов.

Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин и хинолин. Трехкомпонентный синтез пиридинов по Ганчу. Синтез хинолина и заме-

ценных хинолинов из анилинов по Скраупу и Дебнеру-Миллеру. Пиридин и хинолин как основания. Реакции пиридина и хинолина с алкилгалогенидами и кислотами Льюиса (по атому азота!).

Реакции электрофильного замещения в пиридине и хинолине: нитрование, сульфирование, галогенирование. Пиридин не ацилируется, а алкилируется — по атому N с образованием пиридиновых солей!

N-Окиси пиридина и хинолина и их использование в реакциях электрофильного замещения.

Нуклеофильное замещение атомов водорода в пиридине и хинолине в реакциях с амидом натрия (Чичибабин), гидроксидами калия и натрия и фениллитием. Кето-енольная таутомерия 2- и 4-гидропиридинов и хинолинов.

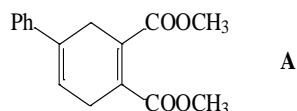
Активация метильной группы в 2- и 4-метилпиридинах и хинолинах. 2-Метилпиридины и хинолины как метиленовые компоненты в конденсациях с альдегидами.

Варианты контрольных работ

Контрольная работа N 1

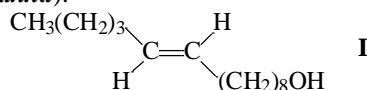
1. Взаимодействие (R)-5-бромгекс-1-ена с HBr в эфирном растворе приводит к образованию двух стереоизомерных дибромидов. Представьте для них проекции Фишера и назовите по номенклатуре ИЮПАК с учетом стереохимии. Укажите, какой из этих изомеров является оптиически активным, а такой — оптически неактивным. (2 балла).

2. Для аддукта диенового синтеза А укажите диен и диенофил и предложите схему синтеза диена из

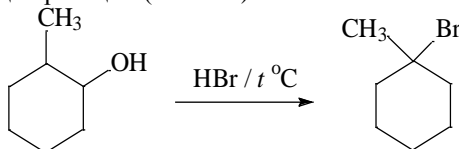


ацетилен и ацетофенона (1-фенилэтанона) (3 балла).

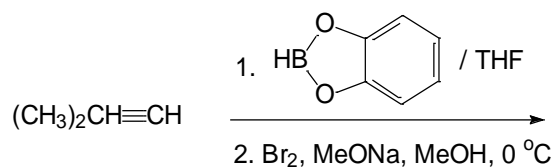
3. Половой аттрактант ночной бабочки *Bryotopha similis* синтезируют на основе (9E)-тетрадец-9-ен-1-ола (I). Получите это вещество, исходя из бутена-1 или бутена-2 (по выбору), ацетилен, 8-бром-октан-1-ола и необходимых реагентов (4 балла).



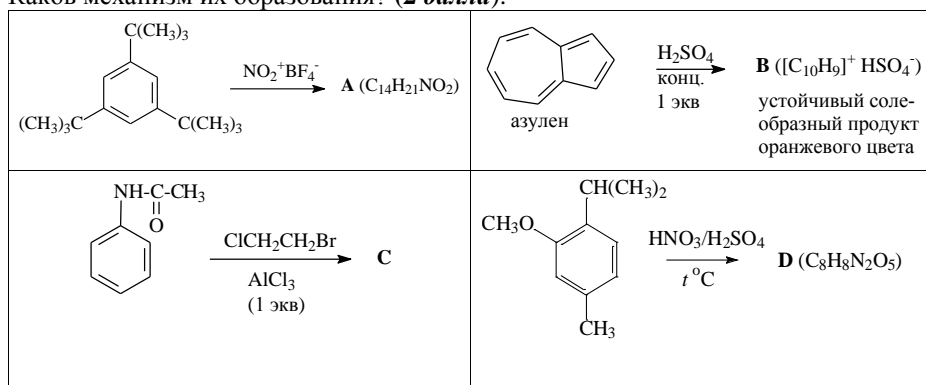
4. Приведите механизм следующей реакции (2 балла):



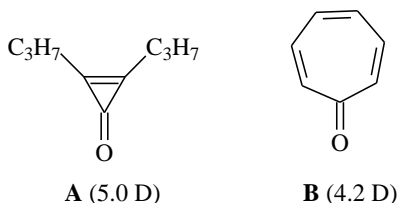
5. Какое соединение образуется в результате следующих превращений? Назовите конечный продукт по систематической номенклатуре ИЮПАК с учетом стереохимии (2 балла):



6. Какое строение имеют соединения **A-D**, образующиеся в результате нижеприведенных превращений? Каков механизм их образования? (2 балла).



6. Объясните, почему такие соединения, как 1,2-дипропилциклопентенон (**A**) и тропон (**B**) характеризуются намного более высокими дипольными моментами, чем можно ожидать на основании приведенных ниже структур. Ответ аргументируйте соответствующими резонансными структурами (вспомните критерии ароматичности!). (2 балла).

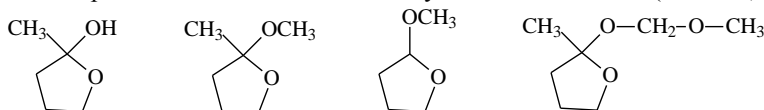


7. Предложите способы синтеза *орто*-диацетилбензола и *пара*-диацетилбензола из бензола или этилбензола, ацетилхлорида и необходимых реагентов. (3 балла).

Примечание: Любые неорганические реагенты можно использовать. Органические соединения, которые не даны в условии задачи, можно применять только в том случае, если имеющиеся в них группы и заместители не используются для построения углеродного скелета конечного продукта

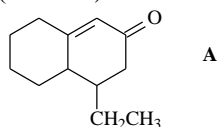
Контрольная работа N 2

1. Напишите продукты гидролиза водной кислотой следующих соединений (2 балла):

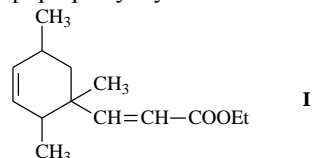


2. Бромирование ацетофенона в кислой среде дает вещество **X**. Приведите схему образования продукта **Y**, полученного взаимодействием соединения **X** с 1-пирролидино-циклогексеном с последующей обработкой реакционной смеси водной кислотой. Напишите реагенты и условия синтеза исходного 1-пирролидино-циклогексена (2 балла).

3. Из пропаналя, ацетона, циклогексанона и других необходимых реагентов получите бициклический непредельный кетон **A** и обработайте его: а) диметилкупратом лития с последующим гидролизом; б) метиллитием с последующим гидролизом (3 балла).



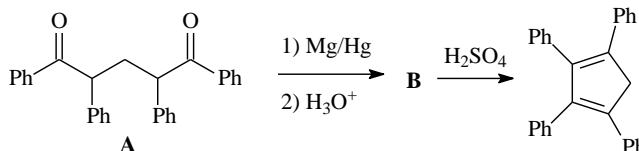
4. Предложите способ синтеза вещества **I**, имея в распоряжении трифенилфосфин, 2-бромпропен-1, гексадиен-2,4, формальдегид и этиловый эфир бромуксусной кислоты. (4 балла).



5. Исходя из бензальдегида, ацетона и других необходимых реагентов получите душистые вещества: а) 4-фенил-бутанон-2 и б) 4-фенил-бутен-3-ол-2. (2 балла).

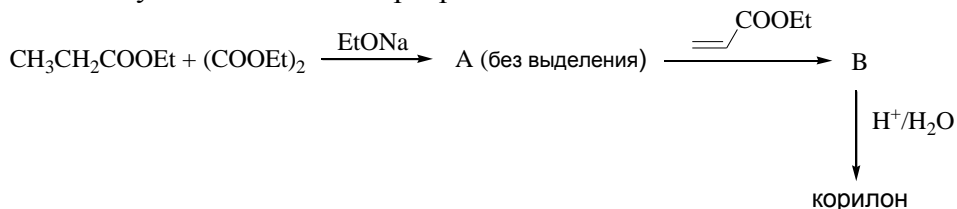
6. Из 1,4-дибромбутана, метанола и других необходимых реагентов получите: а) циклопентанон и б) δ -валеролактон (внутренний сложный эфир 5-гидроксипентановой кислоты) (3 балла).

7. Исходя из бензилфенилкетона, формальдегида и неорганических реагентов, получите дикетон **A**. Укажите структуру соединения **B** и напишите механизм превращения **A** \rightarrow **B** (4 балла).



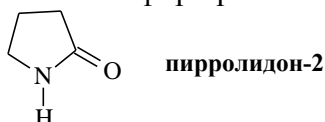
Контрольная работа № 3. Карбоновые кислоты и их производные, амины, нитро-, diaзосоединения (20 баллов)

1. Корилон, душистое вещество, определяющее аромат жареного кофе, можно получить следующей цепочкой превращений

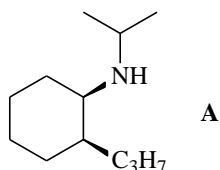


В спектре ЯМР ^1H корилона наблюдается узкий синглет при 2.4 мд (3H), мультиплет при 3.5 мд (4H) и уширенный сигнал при 7.1 мд, исчезающий при добавлении D_2O . Расшифруйте цепочку превращений и объясните ЯМР ^1H спектр корилона (вспомните keto-енольную таутомерию 1,2-дикетон!) (3 балла).

2. Предложите метод синтеза пирролидона-2, используя в качестве исходных реагентов нитрометан и метилакрилат (метилловый эфир пропеновой кислоты) (3 балла).

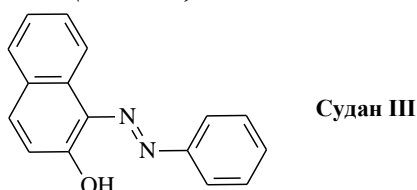


3. Из циклогексена, ацетона, *n*-пропилбромида и других необходимых реагентов получите соединение А (4 балла):

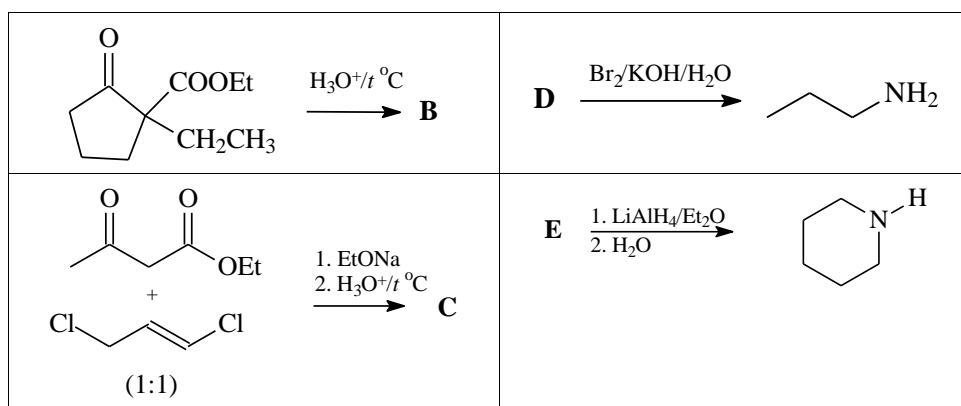


4. Получите 3,3'-дицианобифенил и 4-цианобифенил, исходя из нитробензола (4 балла).

5. Предложите схему получения непищевого оранжево-красного аза-красителя “Судан III” (часто используется при фальсификации специй и пряностей, а также содержащих пряности пищевых продуктов с целью придания им более интенсивной окраски. В химии и медицине применяется для качественного определения жиров и покраски гистологических проб) из любых моно- или дизамещенных производных бензола и нафталина и неорганических реагентов (2 балла).



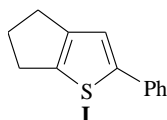
6. Напишите формулы соединений В-Е (4 балла):



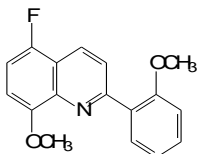
Примечание: Любые неорганические реагенты можно использовать. Органические соединения, которые не даны в условии задачи, можно применять только в том случае, если имеющиеся в них группы или заместители не используются для построения углеродного скелета конечного продукта.

Контрольная работа N 4 (2011-2012 гг)

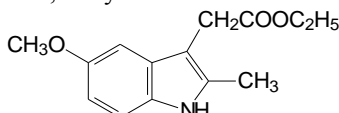
1. Осуществите синтез соединения (I), исходя из ацетофенона и диэтиладипата. (3 балла).



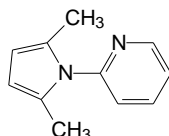
2. Из фенола, метилиодида, хлороформа и уксусного альдегида синтезируйте изображенное на схеме ниже соединение (**4 балла**):



3. Исходя из анизола и метилвинилкетона, получите показанное ниже соединение (**3 балла**):

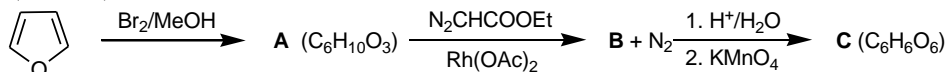


4. Из пиридина, ацетоуксусного эфира и других необходимых реагентов получите показанный ниже N-пирролопиридин (**3 балла**):

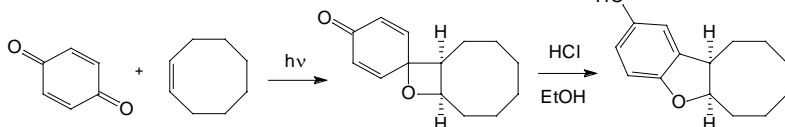


3. Расшифруйте приведенную ниже цепочку превращений. Вещество **C** имеет в ^1H ЯМР два сигнала с соотношением интенсивностей 1:1 при 1.7 м.д. и при 12 м.д. Приведите вероятный механизм первой стадии. (**4 балла**).

(4 балла)

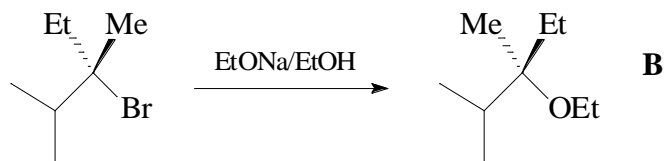
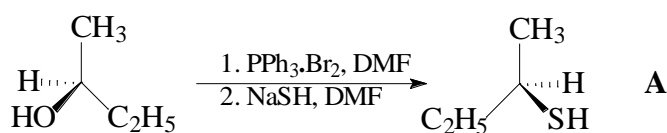


6. Изобразите механизм реакции, протекающей на второй стадии приведенной ниже схемы. Какой альтернативный продукт перегруппировки мог бы получиться на второй стадии? Приведите структуру этого продукта и механизм его образования (**3 балла**).

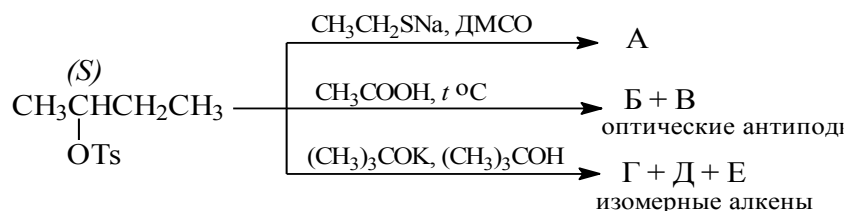


Примеры домашних заданий:

1. Ниже приведены **неверные** схемы получения соединений **A** и **B**. Как необходимо модифицировать исходные соединения или изменить условия реакций, чтобы соединения **A** и **B** получались в качестве основных продуктов? Укажите механизмы предложенных Вами превращений.

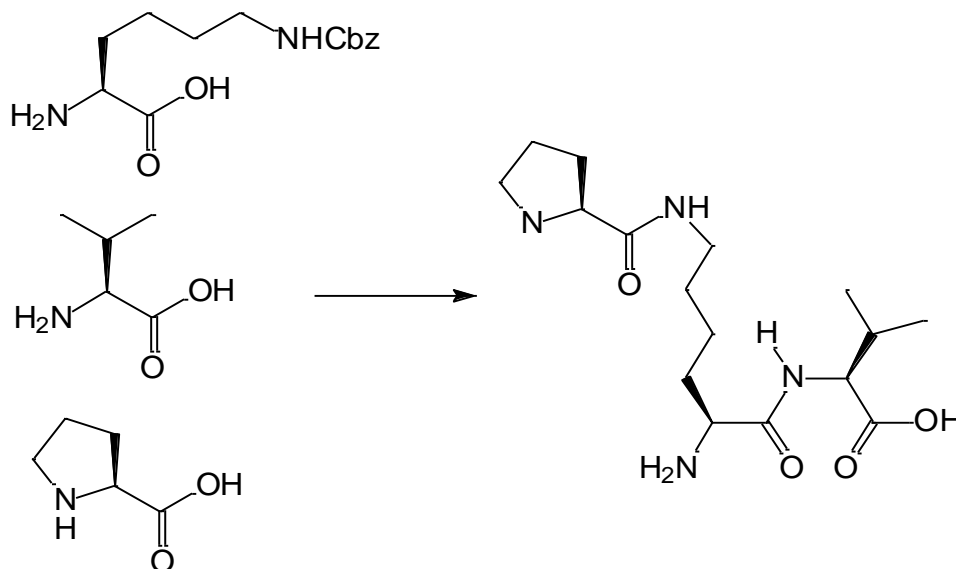


2. Предскажите результат следующих реакций (с учетом стереохимии):



Укажите механизмы приведенных реакций (только аббревиатура) и соотношение продуктов (качественно: равное, больше-меньше)

3. Синтезируйте указанный трипептид из приведенных аминокислот, Boc₂O, FmocCl,



MeOH, SOCl₂ и необходимых реагентов.

4. Изобразите все возможные формы D-маннозы, которые могут существовать в водном растворе. Для открытой формы используйте проекции Фишера; для циклических — проекции Хеурса.

БИЛЕТЫ К ЗАЧЕТУ ПО КУРСУ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Билет N 1

1. Природа С-С и С-Н связей в алканах. Понятие о конформациях и конформерах алканов. Проекционные формулы Ньюмена. Энергетическая диаграмма конформационного состояния молекулы алкана на примере этана. Методы синтеза алканов: гидрирование непредельных углеводородов, синтез через литий-диалкилкупраты, восстановление карбонильных соединений.

Химические свойства алканов: галогенирование, сульфохлорирование, нитрование. Механизм радикальных реакций алканов. Селективность радикальных реакций и относительная стабильность алкильных радикалов.

2. Строение карбонильной группы. Общие представления о механизме нуклеофильного присоединения по карбонильной группе альдегидов и кетонов. Кислотный и основной катализ. Присоединение воды, спиртов, тиолов. Защита карбонильной группы. Получение бисульфитных производных и циангидринов. Взаимодействие альдегидов и кетонов с илидами фосфора (Виттиг) как метод синтеза алкенов.

3. Исходя из бензола, получите *para*-этилбензол-сульфокислоту.

Билет N 2

1. Алкены. Методы синтеза: элиминирование галогеноводорода из алкилгалогенидов, воды из спиртов. Реакции Гофмана, Виттига, стереоселективное восстановление алкинов. Ряд стабильности алкенов, выведенный на основе теплот гидрирования. Гетерогенное и гомогенное гидрирование алкенов.

Электрофильное присоединение к алкенам (AdE). Общее представление о механизме реакций, π - и σ -комплексы, ониевые ионы. Стере- и региоселективность. Правило Марковникова. Галогенирование: механизм, стереохимия. Гидрогалогенирование. Гидратация.

2. Карбонильные соединения. Способы получения: окисление спиртов, гидролиз дигалогенпроизводных, из ацетиленов по реакции Кучерова и гидроборированием, из алкенов (озонолиз).

Енолизация альдегидов и кетонов в реакциях галогенирования, изотопного обмена водорода и рацемизации оптически активных кетонов. Кислотный и основной катализ этих реакций. Кето-енольная таутомерия кетонов и 1,3-дикетонов. Галоформная реакция (механизм).

3. Исходя из 1-бром-1-метилциклогексана получите (бромметил)циклогексан.

Билет N 3

1. Химические свойства алкенов: гидрокси- и алкоксимеркурирование. Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора. Региоспецифические гидроборирующие реагенты. Превращение борорганических соединений в алканы, спирты, алкилгалогениды. Окисление алкенов до оксиранов (по Прилежаеву) и до диолов по Ваг-

неру (KMnO₄) и Кирге (OsO₄). Стереохимия гидроксирования алкенов. Озонолиз алкенов, окислительное и восстановительное расщепление озонидов.

2. Строение карбонильной группы. Общие представления о механизме нуклеофильного присоединения по карбонильной группе альдегидов и кетонов. Кислотный и основной катализ. Реакция карбонильных соединений с аминами, с гидроксиламином (оксимы), с гидразином и его производными (гидразоны), с семикарбазидом (семикарбазоны). Перегруппировка Бекмана.

3. Предложите структуры и механизм образования продуктов взаимодействия с концентрированной HI при нагревании следующих простых эфиров: а) этил-*трет*-бутилового эфира; б) метил-*н*-бутилового эфира; в) анизола (метилфенилового эфира).

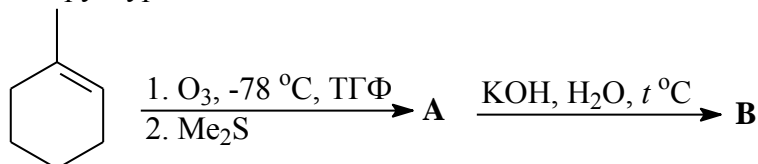
Билет N 4

1. Алкины. Природа тройной связи. Методы синтеза алкинов: дегидрогалогенирование вицинальных дигалогенидов под действием сильных оснований, алкилирование ацетиленидов металлов, синтеза с использованием соединений меди(I), ацетиленалленовая изомеризация.

Электрофильное присоединение к алкинам. Сравнение реакционной способности алкинов и алкенов. Галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация (Кучеров). Восстановление алкинов до *цис*- и *транс*-алкенов. Гидроборирование алкинов, синтез алкенов и альдегидов.

2. Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода в алкилгалогенидах, как метод создания связи углерод-углерод, углерод-азот, углерод-кислород, углерод-сера, углерод-фосфор (получение алкилгалогенидов, спиртов, тиолов, простых эфиров, нитросоединений, аминов, нитрилов, сложных эфиров и др.). Классификация механизмов реакций нуклеофильного замещения. Основные характеристики S_N1, S_N2 реакций. Энергетический профиль реакций.

3. Укажите структуры соединений **A** и **B**:



Билет N 5

1. Восстановление алкинов до цис- и транс-алкенов.

Реакции алкинов с участием подвижного ацетиленового атома водорода: получение ацетиленидов металлов, конденсации с карбонильными соединениями (Фаворский, Реппе). СН-кислотность ацетиленов, понятие о карбанионах.

2. Одноатомные спирты. Методы получения: из алкенов, карбонильных соединений, галогеналканов, сложных эфиров и карбоновых кислот.

Замещение гидроксильной группы в спиртах на галоген (под действием галогеноводородов, галогенидов фосфора, хлористого тионила). Механизм и стереохимия замещения. Реагенты регио- и стереоспецифического замещения (комплексы трифенилфосфина с галогенами и четыреххлористым углеродом).

Окисление первичных спиртов до альдегидов и карбоновых кислот, вторичных спиртов до кетонов. Реагенты окисления на основе хромового ангидрида и двуокиси марганца.

3. Получите *транс*-2-хлорциклогексанол исходя из хлорциклогексана.

Билет N 6

1. Типы диенов. Аллены, сопряженные диены. Методы синтеза 1,3-диенов: дегидрирование алканов, дегидратация 1,4-диолюв. Бутадиен-1,3, особенности строения. Галогенирование и гидрогалогенирование 1,3-диенов. 1,2- и 1,4-присоединение, энергетический профиль реакции, термодинамический и кинетический контроль.

Реакция Дильса-Альдера с алкенами и алкинами, стереохимия реакции и ее применение в органическом синтезе.

2. Простые эфиры. Методы получения: реакция Вильямсона, алкоксимеркурирование алкенов, межмолекулярная дегидратация спиртов. Свойства простых эфиров: образование оксониевых солей, расщепление кислотами. Краун-эфиры. Получение и применение в синтетической практике.

Оксираны (эпоксиды). Способы получения. Раскрытие эпоксидного цикла под действием электрофильных и нуклеофильных агентов.

3. Предложите методы получения 1-бром-4-этилбензола и 1-бром-3-этилбензола исходя из бензола.

Билет N 7

1. Строение бензола. Формула Кекуле. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля. Ароматические катионы и анионы. Конденсированные ароматические углеводороды: нафталин, фенантрен, антрацен, азулен. Антиароматичность на примере циклобутадиена, циклопропенил-аниона, катиона циклопентадиенилия. Критерии аро-

матичности: квантовохимический, энергетический (теплоты гидрирования) и магнитный.

Каталитическое гидрирование аренов, восстановление аренов по Берчу.

2. Реакции α - и β -элиминирования. Классификация механизмов β -элиминирования: E1, E2 и E1cb. Направление элиминирования. Правила Зайцева и Гофмана. Стереохимия элиминирования: *син*- и *анти*-элиминирование. Конкуренция процессов E2 и S_N2, E1 и S_N1. Факторы, влияющие на механизм элиминирования.

3. Какие продукты образуются при присоединении HCl к следующим соединениям: а) Cl-CH=CH₂; б) C₂H₅-CH=CH₂; в) CH₃-C(O)-CH=CH₂. Скорость какой реакции будет наибольшей и какой - наименьшей?

Билет N 8

1. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду. Общие представления о механизме реакций, π - и σ -комплексах. Влияние заместителя на скорость и направление электрофильного замещения. Согласованная и несогласованная ориентация.

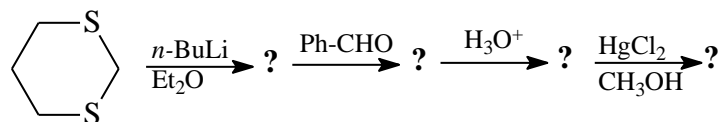
Нитрование. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и его замещенных.

2. Сульфирование. Сульфлирующие агенты. Механизм реакции. Кинетический и термодинамический контроль в реакции сульфирования на примере нафталина.

2. Получение и строение реактивов Гриньяра. Равновесие Шленка.

Литий- и магниорганические соединения в синтезе углеводов, спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот.

3. Напишите формулы промежуточных и конечных продуктов на приведенной ниже схеме:



Билет N 9

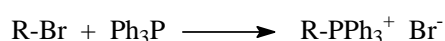
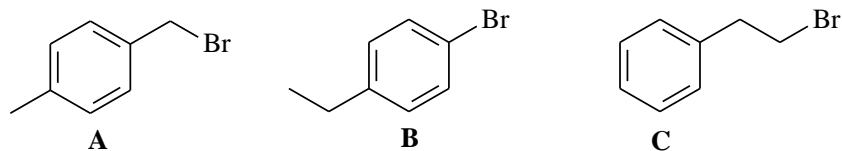
1. Алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты. Механизм реакции. Полиалкилирование. Побочные процессы - изомеризация алкилирующего агента и конечных продуктов.

Ацилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования. Формилирование аренов. Реагенты формилирования.

2. Альдольно-кратоновая конденсация альдегидов и кетонов в кислой и щелочной среде, механизм реакций. Направленная альдольная конденсация двух различных карбонильных соединений с использованием литиевых енолятов и кремниевых эфиров енолов.

Аминометилирование альдегидов и кетонов (Манних).

3. Расположите изомерные соединения А-С в ряд по увеличению скорости реакции с трифенилфосфином. Ответ аргументируйте.



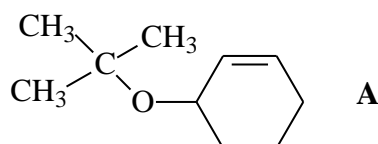
Билет N 10

1. Реакции нуклеофильного ароматического замещения. Механизм отщепления-присоединения на примере превращения галогенбензолов в фенолы и ароматические амины. Методы генерирования и строение дегидробензола.

Механизм присоединения-отщепления $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$, примеры реакций и активирующее влияние электроноакцепторных заместителей. Анионные σ -комплексы Мейзенгеймера и их строение.

2. α,β -Непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, окисление аллиловых 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, галогеноводородов. Сопряженное присоединение енолятов и енаминов (Михаэль). Восстановление α,β -непредельных карбонильных соединений.

3. Исходя из циклогексена или изобутилена, получите простой эфир А:



Билет N 11

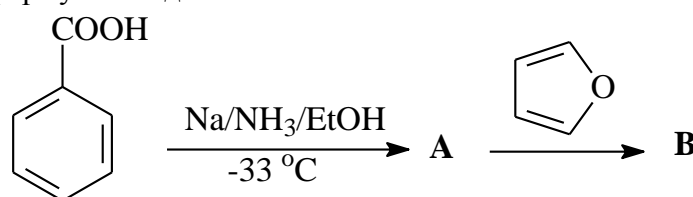
1. Радикальные реакции алкенов: присоединение бромистого водорода по Харашу и аллильное галогенирование по Циглеру (механизмы).

2. Классификация механизмов реакций нуклеофильного замещения. Основные характеристики S_N1 , S_N2 реакций. Энергетический профиль реакций.

Реакции S_N2 -типа. Кинетика, стереохимия, вальденовское обращение. Понятие о нуклеофильности. Влияние природы радикала и уходящей группы субстрата, природы нуклеофильного агента и растворителя на скорость S_N2 реакций.

Реакции S_N1 -типа. Кинетика, стереохимия, влияние природы радикала, уходящей группы, растворителя. Карбокатионы, факторы, определяющие их устойчивость. Перегруппировки карбокатионов. Методы генерирования карбокатионов.

3. Напишите формулы соединений **A** и **B**:



Билет N 12

1. Реакции ароматического электрофильного замещения. Общие представления о механизме реакций. Представление о π - и σ -комплексах. Структура переходного состояния. Галогенирование аренов. Галогенирующие агенты.

2. Двухатомные спирты. Методы синтеза. Ион-радикальная димеризация альдегидов и кетонов (механизм). Химические свойства 1,2-диолюв: окислительное расщепление (иодная кислота, тетраацетат свинца); пинаколиновая перегруппировка.

3. Исходя из ацетилена, 1-бромпропана и неорганических реагентов получите 1-бромпентан.

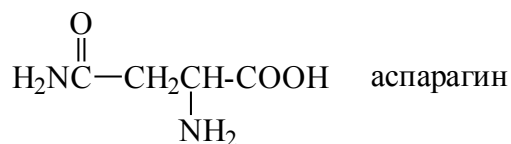
Билет N 13

1. Галогенангидриды. Получение с помощью галогенидов фосфора, тионилхлорида, бензоилхлорида. Свойства: взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, гидразин, металлоорганические соединения). Восстановление до альдегидов - по Розенмунду и комплексными гидридами металлов. Взаимодействие диазометана с галогенангидридами карбоновых кислот (реакция Арндта-Эйстера).

2. Ароматические диазосоединения. Реакции диазотирования первичных ароматических аминов. Механизм, природа нитрозирующего агента. Строение и устойчивость солей диазония. Стабильные ковалентные формы диазосоединений.

Реакции диазосоединений с выделением азота: замена диазогруппы на гидроксил-, галоген-, циан-, нитрогруппу и водород.

3. Метилловый эфир дипептида L-аспарагил-L-фенилаланина (аспартам) используют как малокалорийный заменитель сахара (в 50 раз слаще глюкозы). Получите аспартам из L-аспарагина, L-фенилаланина и метанола.



Билет N 14

1. Методы синтеза карбоновых кислот: окисление первичных спиртов и альдегидов, алкенов, алкилбензолов; гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот; синтез на основе металлоорганических соединений; синтезы на основе малонового эфира.

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.

2. Ароматические diazosоединения. Реакции diaзотирования первичных ароматических аминов. Механизм, природа нитрозирующего агента. Строение и устойчивость солей diaзония. Стабильные ковалентные формы diazosоединений.

Реакции diazosоединений без выделения азота: восстановление до арилгидразинов, азосочетание. Азосочетание как реакция электрофильного замещения. Азо- и diazosоставляющие, условия сочетания с аминами и фенолами. Азокрасители.

3. Задача на определение структуры соединения.

Билет N 15

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

Сложноэфирная и ацилоиновая конденсация.

Ацетоуксусный эфир и его использование в синтезе.

2. Пятичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Фуран, тиофен, пиррол. Синтез 1,4-дикарбонильных соединений (Пааль-Кнопп), взаимные переходы (реакция Юрьева). Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование. Ориентация электрофильного замещения.

3. Получите 1-метил-2,5-дифенилпиррол из метиламина, этилбензоата, этилацетата и других необходимых реагентов.

Билет N 16

1. Амиды. Методы получения: ацилирование аммиака и аминов, пиролиз карбоксилатов аммония. Синтез циклических амидов - лактамов. Свойства: гидролиз, восстановление до аминов, дегидратация амидов. Понятие о секстетных перегруппировках. Перегруппировки Гофмана, Курциуса.

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

б) Методы получения фенолов: щелочное плавление аренсульфонатов, замещение галогена на гидроксил, гидролиз солей арендиазония. Кумольный метод получения фенола в промышленности.

Свойства: фенолы как ОН-кислоты, влияние заместителей на кислотность фенолов. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре фенолов: галогенирование, сульфирование, нитрование, нитрозирование и алкилирование. Карбоксилирование фенолятов щелочных металлов по Кольбе. Формилирование фенолов по Реймеру-Тиману, механизм образования салицилового альдегида. Формилирование фенолов по Вильсмайеру. Перегруппировка аллиловых эфиров фенолов (Кляйзен). Окисление фенолов, в том числе пространственно затрудненных. Понятие об ароксильных радикалах.

7) Задача на определение структуры соединения.

Билет N 17

1. Нитроалканы. Методы синтеза из алкилгалогенидов (амбидентный характер нитрит-иона).

Строение нитрогруппы. Кислотность и таутомерия нитроалканов. Реакции нитроалканов с азотистой кислотой. Конденсация с карбонильными соединениями. Восстановление в амины.

Ароматические нитросоединения. Восстановление нитроаренов в кислой и щелочной среде. Бензидиновая перегруппировка. Восстановление одной нитрогруппы в полинитроаренах.

2. Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин и хинолин. Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилинов по Скраупу и Дебнеру-Миллеру. Пиридин и хинолин как основания. Реакции пиридина и хинолина с алкилгалогенидами.

Окисление и восстановление пиридина и хинолина. Реакции электрофильного замещения в пиридине и хинолине: нитрование, сульфирование, галогенирование. N-Окись пиридина и хинолина и их использование в реакции нитрования. Нуклеофильное замещение атомов водорода в пиридине и хинолине в реакциях с амидом натрия (Чичибабин) и фениллитием.

Активация метильной группы в 2- и 4-метилпиридинах и хинолинах. 2-Метилпиридины и хинолины как метиленовые компоненты в конденсациях с альдегидами.

3. Задача на определение структуры соединения.

Билет N 18

1. Методы получения аминов: алкилирование аммиака и аминов по Гофману, фталимида калия (Габриэль), восстановление азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, нитросоединений. Перегруппировки Гофмана и Курциуса. Восстановительное аминирование карбонильных соединений.

Амины как основания. Сравнение основных свойств алифатических и ароматических аминов. Влияние на основность аминов заместителей в ароматическом ядре. Алкилирование и ацилирование аминов. Защита аминогруппы. Термическое разложение гидроксидов тетраалкиламмония по Гофману. Идентификация и разделение первичных, вторичных и третичных аминов с помощью бензолсульфохлорида (проба Хинсберга). Взаимодействие первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов с азотистой кислотой.

2. Индол. Синтез производных индола из фенилгидразина и кетонов (Фишер). Реакции электрофильного замещения в пиррольном кольце индола: нитрование, формилирование, галогенирование.

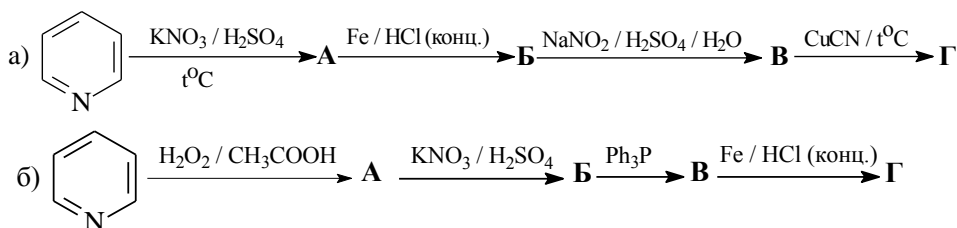
3. Исходя из этиловых эфиров фенилуксусной и муравьиной кислот, получите (\pm)-троповую (3-гидрокси-2-фенилпропановую) кислоту и атроповую (α -фенилпропенную) кислоту.

Билет N 19

1. Синтезы α -аминокислот и разделение рацемических форм. Номенклатура пептидов. Основные принципы синтеза полипептидов; защита аминогруппы и активация карбоксильной группы. Твердофазный синтез пептидов. Общие принципы определения строения пептидов и белков. Первичная, вторичная и третичная структура белков.

2. Электронное и пространственное строение комплексов переходных металлов. Правила подсчета числа электронов. Основные реакции металлокомплексов: диссоциация-ассоциация, лигандный обмен, окислительное присоединение, восстановительное элиминирование, миграция, внедрение. Каталитический цикл, правила его изображения на примере реакции Хека.

3. Расшифруйте цепочки превращений:



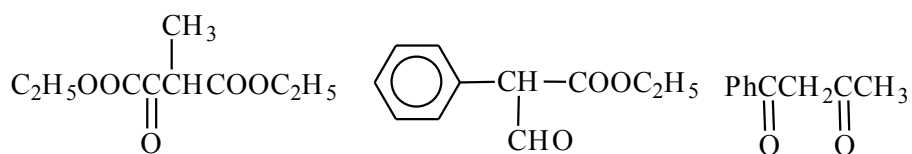
Билет N 20

5) Моносахариды и полисахариды. Классификация и стереохимия моносахаридов. Альдозы (альдотреозы, альдопентозы, альдогексозы) и кетозы. Стереохимия альдоз и кетоз в проекциях Фишера. Циклические полуацетали альдогексоз - глюкопиранозы и глюкофуранозы. α - и β -Аномеры. Формулы Хеуорса для аномерных моносахаридов. Таутомерия циклических и открытых форм в растворах моносахаридов, мутаротация

глюкозы, конформации пиранозного цикла. Реакции моносахаридов. Получение гликозидов, как особой формы циклических ацеталей. Синтез простых и сложных эфиров моносахаридов. Окисление альдоз до альдоновых кислот, лактонизация альдоновых кислот. Исчерпывающее окисление моносахаридов иодной кислотой. Образование озаонов при взаимодействии с фенилгидразином. Синтез моносахаридов по Килиани-Фишеру и деградация по Волю-Руффу.

2. Орто- и пара-хиноны. Методы получения и свойства. Хиноны как окислители, как α,β -непредельные кетоны, как диенофилы в реакции Дильса-Альдера.

3. Данные соединения получены реакцией сложноэфирной конденсации. Укажите карбонильную и метиленовую компоненты и приведите механизм реакции (на одном примере).



6. Учебно-методическое обеспечение дисциплины

Основная

1. О.А.Реутов, А.Л.Курц, К.П.Бутин. Органическая химия. М.: Изд. МГУ, Изд. "Бином", 1999-2002, т.1-4.
2. М. Ливанцов, Г. Зайцева, Л. Ливанцова, Н. Гулюкина, И. Болесов. Органическая химия. Задачи по общему курсу с решениями. Изд. "Бином", 2012, т.1-2.
3. И.Э.Нифантьев, П.В.Ивченко. Практический курс спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Методическая разработка. Московский государственный университет им. Ломоносова, 2006. http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/nifantev/2006_NMR.pdf
4. Т. Джилкрист. Химия гетероциклических соединений. М.: Мир, 1996.

Дополнительная

1. Ю.С.Шабаров. Органическая химия. М.: Химия, 1994, т.1,2.
2. Органикум. Т. 1,2. М. "Мир", 1992 год.
3. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М., "Химия", 1991 год.
4. Керри Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. М. "Химия", 1981 год.
5. Марч Дж. Органическая химия. Т.1-4, М., "Мир", 1987-1988 годы или более позднее издание.

7. Материально-техническое обеспечение

Лекционные занятия проводятся в специально оборудованной аудитории с мультимедийным оборудованием.