

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»

Специальности  
020101 "Химия"

Квалификации  
"Химик"

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

## Название дисциплины: Органическая химия.

### 1. Цели и задачи освоения дисциплины.

В результате освоения программы студент должен иметь 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.

### 2. 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.

### 3.1. Структура дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 500 часов, из них 136 часов – лекции, 68 часов – семинары, 126 часов – лабораторные работы, 170 часов – самостоятельная работа.

Вид работы	Семестр		Всего
	5	6	
<b>Общая трудоёмкость, акад. часов</b>	400	346	500
<b>Аудиторная работа:</b>	246	198	444
Лекции, акад. часов	72	64	136
Семинары, акад. часов	36	32	36
Лабораторные работы, акад. часов	72	134	272
<b>Самостоятельная работа, акад. часов</b>	106	64	170
<b>Вид итогового контроля (зачёт, зачёт с оценкой, экзамен)</b>	Зачет, экзамен	Зачет, экзамен, к.р.	

Разделы дисциплины по семестрам

№ раздела	Наименование раздела	Количество часов					Форма текущего контроля
		Всего	Аудиторная работа			Самостоятельная работа	
			Лекции	Семинары	Лаб. работы		
1	Вводный концентр	54	4	4	12	34	ДЗ, КР, ЛР
2	Углеводороды	54	18	8	12	16	К, ДЗ, РК, ЛР
3	Нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода	58	18	8	16	16	Т, К, ДЗ, РК, ЛР
4	Карбонильные соединения	60	18	6	20	16	К, ДЗ, РК, ЛР
5	Карбоновые	54	14	4	12	24	К, ДЗ, КР,

	кислоты						ЛР
6	Ароматические соединения (ароматичность, электрофильное и нуклеофильное замещение)	62	18	8	24	12	К, ДЗ, РК, ЛР
7	Нитро-, amino-, diazosоединения	36	10	8	10	8	К, ДЗ, РК, ЛР
8	Фенолы	22	10	4		8	ДЗ, КР
9	Алициклы	32	6	8	10	8	К, ДЗ, РК, ЛР
10	Гетероциклы	26	10	4	10	12	К, ДЗ, РК, ЛР
11	Природные соединения	26	10			16	ДЗ, КР
	Итого	500	136	68	126	170	

## 1. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

### 4.1. Планы 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	Карбонильные соединения	Реакции присоединения по карбонильной группе и конденсации карбонильных соединений.
5	Карбоновые кислоты	Карбоновые кислоты и их производные (галогенангидриды, ангидриды, эфиры, амиды, нитрилы).
6	Ароматические соединения	Ароматичность, электрофильное и нуклеофильное замещение
7	Нитро-, amino-, diazosоединения	Алифатические и ароматические нитросоединения, амины, diazosоединения
8	Фенолы	Фенолы и хиноны. Фенольные соединения в природе.
9	Алициклы	Особенности строения и химических свойств малых циклов, производных циклопентана и циклогексана. Понятие о средних и макроциклах, понятие о полициклических соединениях.

10	Гетероциклы	Химия производных пиррола, фурана, тиофена, индола, пиридина и хинолина. Некоторые особенности свойств имидазола, пиримидина.
11	Природные соединения	Углеводы, терпены и стероиды, аминокислоты и белки, нуклеиновые кислоты.

#### 4.2. Семинары (практические занятия)

№ раз-дела	№ за-нятия	Тема	Кол-во часов
1	1	Сtereoхимия	4
2	1	Химия алканов и алкенов	4
	2	Химия сопряженных диенов.	2
	3	Химия ацетиленов.	2
3	1	Нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода. Реакции элиминирования.	4
	2	Химия алкилгалогенидов и односпиртов.	2
	3	Химия двухатомных спиртов, простых эфиров и тиолов.	2
4	1	Реакции присоединения по карбонильной группе.	4
	2	Реакции конденсации карбонильных соединений.	2
5	1	Карбоновые кислоты и их производные (галогенангидриды, ангидриды, эфиры, амиды, нитрилы).	4
6	1	Ароматичность.	4
	2	Электрофильное замещение, нуклеофильное замещение	4
7	1	Алифатические и ароматические нитросоединения	4
	2	Алифатические и ароматические амины и диазосоединения	4
8	1	Фенолы и хиноны. Фенольные соединения в природе.	4
9	1	Особенности строения и химических свойств малых циклов, производных циклопентана.	4
	2	Особенности строения циклогексана. Понятие о средних и макроциклах, понятие о полициклических соединениях.	4
10	1	Химия производных пиррола, фурана, тиофена, пиридина. Химия хинолина.	4

#### 4.3. Лабораторные работы

№ раз-дела	№ ЛР	Наименование лабораторных работ	Кол-во часов
1	1	Сложные эфиры, перегонка	4
	2	Амиды, перекристаллизация	4
	3	ТСХ, разделение на колонке	4
2	4	Химия алкенов	12
3	5	Химия алкилгалогенидов и односпиртов.	8
	6	Химия двухатомных спиртов, простых эфиров и тиолов.	8
4	7	Магнийорганические соединения.	12
	8	Реакции присоединения по карбонильной группе.	8
5	9	Реакции конденсации карбонильных соединений и кар-	12

		боновых кислот.	
6	10	Электрофильное замещение	8
	11	Электрофильное замещение	8
	12	Нуклеофильное замещение	8
7	13	Ароматические диазосоединения	10
8	14	Алициклы	10
9	12	Ароматические гетероциклы	10

#### 4.4. Курсовая работа (несколько возможных тем)

1. Синтез 3,3,5-триметил-7,7-дифенил-4,5-диокса-13-аза-5-алюмобицикло[7.3.1]тридека-1(13),9,11-триена
2. Синтез пиридин-2,6-дикарбальдегида
3. Синтез 3,7-диадамантил-5-метил-4,6-диокса-13-аза-5-алюмобицикло[7.3.1]тридека-1(13),9,11-триена
4. Синтез 3-карэтокси-5-нитро-4-этилизоксазола
5. Синтез циклогексадиена-1,3
6. Синтез этиловых эфиров 3-(2-тиенил)- и 3-фенил-2-(тиофенил-2-карбонил)акриловой кислот и изучение их в реакции Кори-Чайковского
7. Синтез производных 2-тиогидантоина и проверка комплексов этих соединений с Cu(II) на нуклеазную активность
8. Синтез триэтилового эфира фосфоноксусной кислоты
9. Синтез 2-триметил-4,5-дибром-2Н-триазола.
10. Синтез N-фенилсиднона.
11. Синтез (2,3-дигидро-2-оксо-2Н-индол-3-ил)ацетонитрила.
12. Синтез спиро[4.4]нонандиона-1,6;
13. Синтез спиро[3.3]гептан-2,6-дикарбоновой кислоты
14. Синтез (2E)-2-(3,4-дигидроксибензилиден)циклопентанона

## 2. УЧЕБНИКИ И УЧЕБНЫЕ ПОСОБИЯ

Основная литература (учебники имеются в библиотеке химического факультета). Контрольные экземпляры в электронном и бумажном виде хранятся на кафедре неорганической химии (каб. зав. кафедрой).

- 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, с. 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.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>

### 3. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ ПРЕПОДАВАТЕЛЯ

Рекомендуемый порядок проведения занятий.

**Лекции.** При чтении лекций целесообразно использовать вспомогательный иллюстративный материал, размещенный на сайте

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

**Семинары.** При проведении семинарских занятий по курсу «Органическая химия» необходимо особое внимание следует уделить решению практических задач. Тема семинара должна соответствовать теме предшествующей лекции.

Рекомендуемый порядок проведения семинарского занятия

- проверить присутствие студентов на занятии,
- объявить тему текущего семинарского занятия,
- при необходимости обсудить со студентами вопросы, вызвавшие затруднения при выполнении домашнего задания,
- провести опрос студентов по основным вопросам текущего семинарского занятия,
- особое внимание уделить решению практических задач по изучаемой теме,
- по окончании занятия подвести итог, выделить главное из изученной темы, проинформировать студентов о теме следующего семинара.

При проведении семинаров целесообразно использовать вспомогательный иллюстративный материал, размещенный на сайтах

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

Варианты домашних заданий приведены в учебных пособиях:

- 5) 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.
- 6) 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.
- 7) 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.

И размещены на сайте

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

При подготовке лекций и семинаров целесообразно использовать материалы следующих сайтов:

1. [www.chem.msu.ru/rus/teaching](http://www.chem.msu.ru/rus/teaching)
2. [www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virtual text](http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virtual_text)

[MIT Open CourseWare](#)

[Reaction quizzes and summaries from Towson University](#)

[Electronic flashcards from Ohio State University](#)

[Concept questions from University of Wisconsin](#)

[Practice problems from UCLA](#)

[Arrow Pushing Tutorial](#)

[BestChoice, University of Auckland](#) Demo may be used

[Spectroscopy problems from Notre Dame](#)

Примеры вопросов и задач промежуточного (текущего) и рубежного контроля приведены в Фонде оценочных средств.

### **Образовательные технологии**

лекции с демонстрационными экспериментами,

использование средств дистанционного сопровождения учебного процесса, семинары, лабораторные работы.

#### 4. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ СТУДЕНТА

В процессе самостоятельной работы должны формироваться самостоятельность мышления, способности к саморазвитию (самопознанию, самоопределению, самообразованию, самосовершенствованию, самореализации, саморегуляции), умения по поиску и использованию справочной и специальной литературы, а также других источников информации.

№ раз-дела	№ вопроса	Вопросы, выносимые на самостоятельное изучение	Кол-во часов
1	Вводный концентр,	Индуктивный и мезомерный эффекты. Номенклатура органических соединений ИУРАС. Основные принципы построения названий органических соединений. Стереохимия органических соединений.	18
	Основы ФХМ	Применение физических методов для определения химического строения органических соединений.	16
2	Химия алканов, алкенов, сопряженных диенов и ацетиленов	Электрофильное присоединение к алкенам, алкинам, диенам. Сравнение реакционной способности алкенов и алкинов. Общее представление о механизме реакций. Галогенирование, гидрогалогенирование, гидроборирование алкенов и алкинов.	16
3	Нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода	Классификация механизмов нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода (SN1- и SN2-механизмы). Зависимость механизма реакции от структурных факторов в исходном соединении. Понятие нуклеофильности и факторы, определяющие нуклеофильность. Методы синтеза алкилгалогенидов (алкилхлоридов, бромидов, иодидов и фторидов) из спиртов, алкенов, алканов, самих алкилгалогенидов, алкилсульфонатов и др. Реакции β-элиминирования.	16
4	Карбонильные соединения Металлоорганические соединения	Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе. Реакции карбонильных соединений с металлоорганическими реагентами. Кетоенольная таутомерия кетонов. Кислотный и основной катализ этих реакций. Альдольная конденсация альдегидов и кетонов в кислой и щелочной среде. Механизм реакции. синтез α,β-ненасыщенных карбонильных соединений. Перекрестная альдольная конденсация ароматических альдегидов или формальдегида с алифатическими альдегидами и кетонами. Направленная альдольная конденсация.	16
5	Карбоновые кислоты	Получение карбоновых кислот, синтез на основе	24

		металлоорганических соединений, с использованием малонового эфира. Производные карбоновых кислот: галогенангидриды, сложные эфиры, амиды .... Конденсации с участием сложных эфиров. Синтезы с ацетоуксусным и малоновым эфиром.	
6	Ароматические соединения (ароматичность, электрофильное и нуклеофильное замещение)	Концепция ароматичности. Общие представления о механизме реакций ароматического электрофильного замещения. Влияние заместителя на скорость и направление электрофильного замещения. Каталитическое гидрирование аренов. Механизмы в реакциях ароматического нуклеофильного замещения.	12
7	Нитро-, amino-, диазосоединения	Алифатические и ароматические нитросоединения. Амины. Сравнение основных свойств алифатических и ароматических аминов. Алифатические и ароматические диазосоединения. Азосочетание как реакция электрофильного замещения. Диазометан.	8
8	Фенолы	Методы получения фенолов. Электрофильное замещение в ароматическом кольце фенолов. Хиноны	8
9	Алициклы	Методы синтеза циклопропана, циклобутана и их производных. Особенности химических свойств соединений с трехчленным циклом. Синтез соединений ряда циклопентана и циклогексана. Специальные методы синтеза соединений со средним размером цикла и синтез макроциклов.	8
10	Гетероциклы	Ароматичность. Ориентация электрофильного замещения в пятичленных и шестичленных ароматических гетероциклах. Синтез. Нуклеофильное замещение атомов водорода в хинолине и пиридине.	12
11	Природные соединения	Аминокислоты. Классификация (незаменимые, заменимые, гидрофильные, гидрофобные). Кислотно-основные свойства. Химические свойства. Углеводы. Классификация углеводов: а) по количеству атомов С; б) по наличию С=О или СНО групп; в) по количеству циклических фрагментов.	16

### Учебно-методические рекомендации для самостоятельной работы студентов.

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.

Программное обеспечение современных информационных компьютерных технологий

**ACDLabs** - программное обеспечение позволяющая проводить соотношения и расшифровку ЯМР-, ИК-, УФ-, масс-спектров; программа, имеющая полный набор инструментов для

предсказания молекулярных физических свойств на основе химической структуры, включающий  $pK_a$ ,  $\log P$ ,  $\log D$ , и растворимость в зависимости от pH.

**Сетевой ресурс поддержки образовательного процесса**

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

## 8. ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ

### **8.1. Вопросы и задания текущего, промежуточного и итогового контроля**

**Список вопросов к коллоквиумам по органической химии 1 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-, трео- и эритроформам.
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 перекислотами. 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.  $\text{C-H}$  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 пропаргильного 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  $\beta$ -элиминирования. Классификация механизмов  $\beta$ -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  $\text{E}1$  и  $\text{E}2$ . 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  $\text{O-H}$  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 гидроксипероксидов 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  $\alpha,\beta$ -непредельных карбонильных соединений. Альдольная конденсация альдегидов и кетонов в кислой и щелочной среде. Механизм реакции. Дегидратация альдолей как метод синтеза  $\alpha,\beta$ -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  $\alpha$ -галогензамещенными сложными эфирами (реакция Реформатского). Бензоиновая конденсация ароматических альдегидов, область применения и механизм реакции. Сопряженное присоединение енолятов к  $\alpha,\beta$ -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.  $\alpha,\beta$ -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, галогенородов. 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, декарбосилирование 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-Эйстера).
35. Сложные эфиры. Методы получения: этерификация карбоновых кислот (механизм), ацилирование спиртов и алколюатов ацилгалогенидами и ангидридами, алкилирование карбоксилат-анионов, реакции кислот с диазометаном, алколюиз 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  $\beta$ - 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 2 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 C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub> 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 *o*- и *p*-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.
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<sub>N</sub>Ar реакций и активирующее влияние электроноакцепторных заместителей. Анионные *u*-комплексы Мейзенгеймера и их строение. Использование S<sub>N</sub>Ar реакций в органическом синтезе. Механизм S<sub>RN</sub>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 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

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. Пурин. 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 Хеурса.
32. Пиранозы и фуранозы. Переход от открытой формулы к циклической по Хеурсу. 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, HNO<sub>3</sub>.
33. Расщепление по Волю. Реакция с аминами и получение озазонов. 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).

- Контрольные вопросы (вопросы контрольных работ).

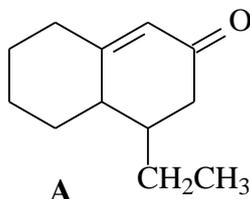
### **I контрольная работа**

1. В Вашем распоряжении имеются (S)-бутанол-2 и следующие реагенты: а) конц. HBr; б) KBr и ДМСО; в) TsCl, пиридин, KBr и ацетон; г) KBr и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Какие из приведенных реагентов позволяют превратить (S)-бутанол-2 в (R)-2-бромбутан с хорошим

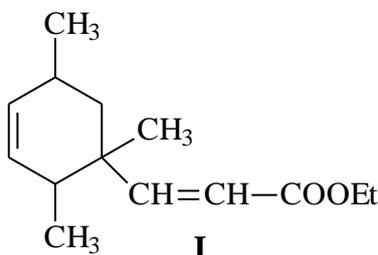


3. Исходя из бензальдегида, 4-гидроксибензальдегида, ацетона и других необходимых реагентов, получите душистые вещества: а) 4-(4-гидроксифенил)бутанон-2 (“кетон малины”) и б) 4-фенилбутен-3-ол-2.

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

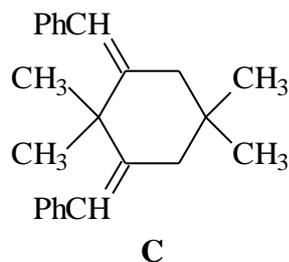
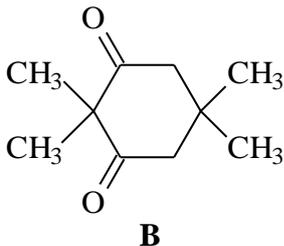
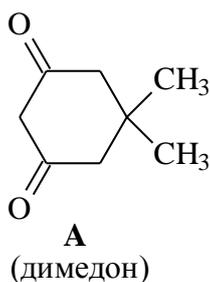


5. Предложите способ синтеза вещества **I**, имея в распоряжении трифенилфосфин, 2-бромпропен-1, гексадиен-2,4, формальдегид и этиловый эфир бромуксусной кислоты.



6. Из 1,4-дибромбутана, метанола и других необходимых реагентов получите а) циклопентанон и б)  $\square$ -валеролактон (внутренний сложный эфир 5-гидроксипентановой кислоты) и в) 5-метилгександиол-1,5.

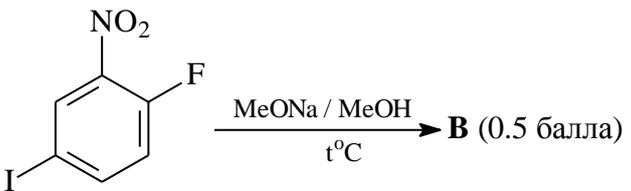
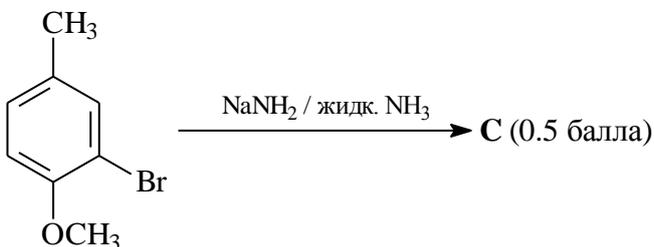
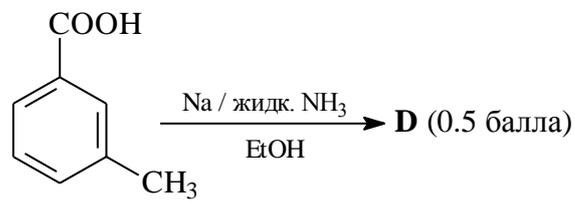
7. а) Из ацетона и малонового эфира, используя любые органические и неорганические реагенты, получите соединения **A**, **B** и **C**:



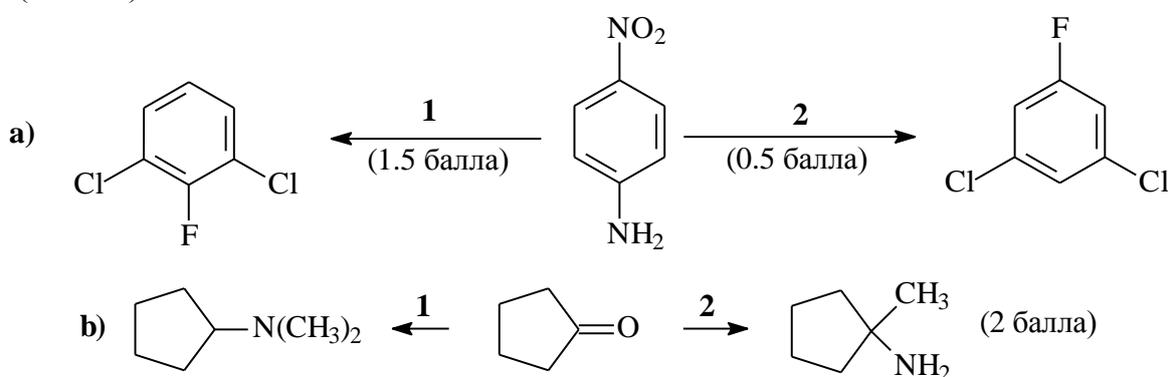
б) Димедон (**A**) применяется для обнаружения и идентификации карбонильных соединений (по температурам плавления производных). В случае бензальдегида продукт конденсации с димедоном в присутствии основания имеет состав  $C_{23}H_{28}O_4$  (**D**). Приведите структуру соединения **D** и схему его образования.

### III контрольная работа

1. Какое строение имеют продукты (**A-D**), образующиеся в результате нижеприведенных превращений? (2.5 балла).

$\text{Br}(\text{CH}_2)_5\text{NO}_2 \xrightarrow[\text{t}^\circ\text{C}]{\text{K}_2\text{CO}_3 / \text{C}_6\text{H}_6} \mathbf{A} (\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2) \text{ (1 балл)}$	
	

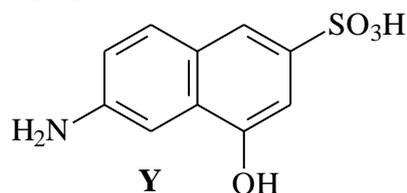
2. Осуществить следующие превращения (реагенты – любые, число стадий – произвольное). (4 балла).



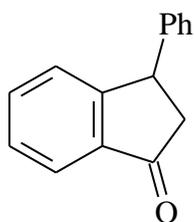
3. Используя неорганические реагенты, превратите толуол в 2,3,4,5,6-пентадейтерийбензойную кислоту. (1 балл).

4. Фенилгидроксиламин при нагревании в присутствии каталитических количеств кислоты перегруппировывается в изомерное ему соединение **X**, в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  которого обнаружены 2 широких синглета с  $\delta$  4.35 и 8.38 м. д. и 2 дублета в области 6.0-7.0 м. д. с соотношением интенсивностей сигналов 2:1:2:2. Предложите структуру соединения **X**.

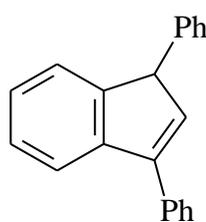
5. Из фталимида получите антралиловую (*орто*-аминобензойную) кислоту. Какова структура азокрасителя **Z**, получающегося при азосочетании диазотированной антралиловой кислоты с соединением **Y** при pH 5.



6. Из бромбензола, этилового эфира коричной кислоты ( $\text{PhCH}=\text{CHCOOEt}$ ) и других необходимых реагентов получите 3-фенилindан-1-он и 1,3-дифенил-1H-инден.



3-фенилиндан-1-он



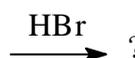
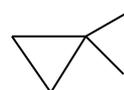
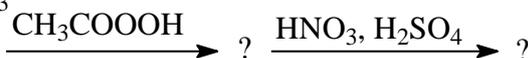
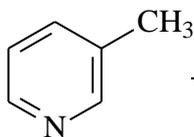
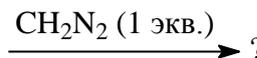
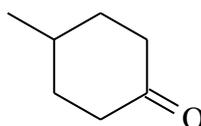
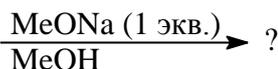
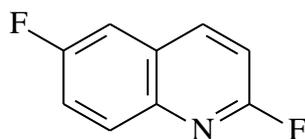
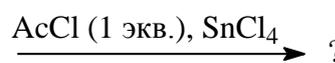
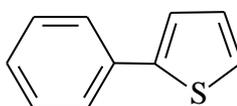
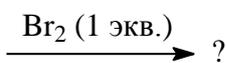
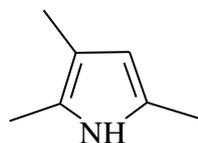
1,3-дифенил-1H-инден

7. Исходя из бензойной кислоты и неорганических реагентов, осуществите синтез фенилизотиоцианата ( $\text{PhN}=\text{C}=\text{O}$ ) и  $\text{N}^1$ -фенил- $\text{N}^2$ -бензилмочевины.

8. Циклопентадиен в присутствии оснований конденсируется с бензофеноном с образованием соединения **I** (молекулярная формула  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}$ ). Соединение **I** имеет высокий дипольный момент и способно реагировать как с электрофильными, так и с нуклеофильными реагентами. Так, соединение **I** легко формилируется по Вильсмейеру с образованием соединения **II** (молекулярная формула  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}$ ) и реагирует на холоду с метиллитием с образованием соединения **III** (молекулярная формула  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{Li}$ ). Объясните, причину повышенной  $\text{CH}$ -кислотности циклопентадиена. Приведите строение соединения **I** и объясните природу его высокого дипольного момента. Какое строение имеют соединения **II** и **III**? Ответы подробно мотивируйте.

#### IV контрольная работа

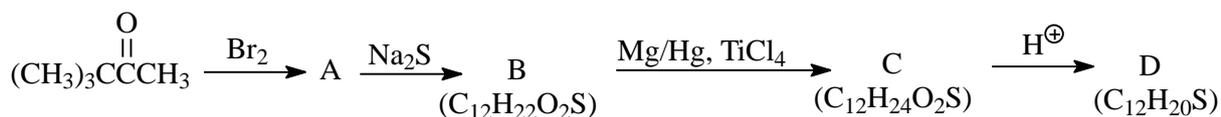
1. Какие продукты образуются в результате каждой из приведенных ниже реакций?



2. Из ацетоуксусного эфира, ацетофенона и других необходимых реагентов получите 2-метил-5-фенилфуран.

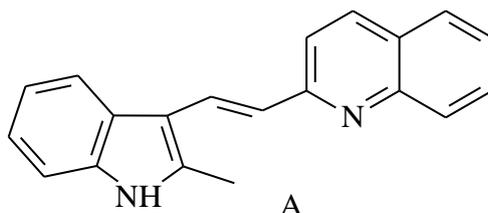
3. Нитрование  $\text{N}$ -ацетил-2,3-дигидроиндола нитрующей смесью дает продукт состава  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ , имеющий следующий ПМР-спектр (м.д.): 2,5 (3H, с); 3,0 (2H, т,  $J=7$  Гц); 3,7 (2H, т,  $J=7$  Гц); 6,5 (1H, д,  $J=8$  Гц); 7,3 (1H, ушир. с); 7,8 (1H, д,  $J=1$  Гц); 7,9 (1H, дд,  $J=8$  Гц и  $J=1$  Гц). Предложите структуру продукта. Ответ кратко аргументируйте.

4. Расшифруйте цепочку превращений:

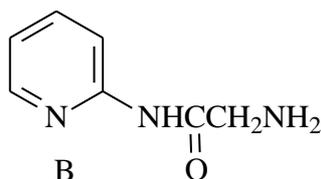


5. Из циклогексанона, метилиодида и других необходимых реагентов получите 1,3-диметилциклогексан (без учета стереохимии). Для *цис*-1,3-диметилциклогексана приведите наиболее устойчивую конформацию. Может ли *цис*-1,3-диметилциклогексан существовать в оптически активной форме?

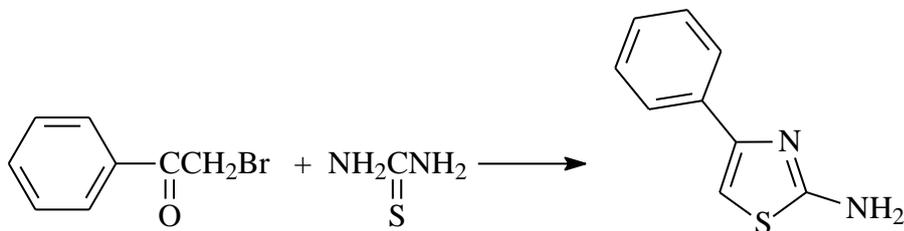
6. Из анилина, ацетальдегида, ацетона, диметилформамида и неорганических реагентов получите соединение А.



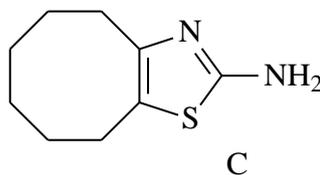
7. Из пиридина, глицина и других необходимых реагентов получите соединение В.



8. Один из методов получения тиазолов основан на взаимодействии  $\alpha$ -галогенкетоноров с тиомочевинной. Например, 2-амино-4-фенилтиазол может быть получен по следующей схеме:



Исходя из диэтилового эфира октандиовой кислоты, тиомочевинной и других необходимых реагентов, синтезируйте соединение С.



### **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-, treo- 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. 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. 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 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 ацетиленоидами 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 реак-

ций (получение аминов, нитрилов, эфиров карбоновых кислот, простых эфиров, тиоэфиров, алкилгалогенидов, нитросоединений и других классов органических соединений). Кинетика и стереохимия SN<sub>2</sub>-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 SN<sub>2</sub>-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 SN<sub>1</sub> реакций. Конкуренция E2 и SN<sub>2</sub> 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-ненасыщенных 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 формаль-

дегида 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  $\alpha$ -галогензамещенными сложными эфирами (реакция Реформатского). Бензоиновая конденсация ароматических альдегидов, область применения и механизм реакции. Сопряженное присоединение енолятов к  $\alpha,\beta$ -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.  $\alpha,\beta$ -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, 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 алкоголятов 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. Ади-

пиновая кислота. Конденсация Дикмана. Ацилоиновая конденсация эфиров дикарбоновых кислот. Непредельные кислоты. Синтез эфиров –реакции Кневенагеля, Виттига, Перкина, Хека, из  $\beta$ - 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 дизамещенных 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. Арениевые 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. Сульфорирующие 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 Бёрчу 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  $u$ -комплексы Мейзенгеймера и их строение. Использование  $S_NAr$  реакций в органическом синтезе. Механизм  $SRN1$  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, гидрорхинон). Окисление фенолов. Хиноны. Синтез 1,4-бензохинона, 1,4-нафтохинона. Свойства хинонов как окислителей, как ненасыщенных кетонов (реакции с  $\text{HNaI}$ ,  $\text{HCN}$ ), 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 diaзосоединения. Реакции diaзотирования первичных ароматических аминов. Условия diaзотирования в зависимости от строения амина. Механизм, природа нитрозирующего агента. Строение и устойчивость солей diaзония. Стабильные ковалентные формы diaзосоединений. Кислотно-основные равновесия с участием катиона арендиазония. Реакции ароматических diaзосоединений с выделением азота (замена diaзогруппы на гидроксил-, галоген-, циано-, нитрогруппу и водород. Реакции diaзосоединений без выделения азота: восстановление до арилгидразинов, азосочетание. Азосочетание как реакция электрофильного замещения. Азо- и diaзосоставляющие, условия сочетания с аминами и фенолами. Азокрасители и индикаторы. Производные поливалентного иода. Диазометан. Реакция с кислотами и кетонами. Реакции ароматических diaзосоединений с выделением азота (замена diaзогруппы на гидроксил-, галоген-, циано-, нитрогруппу и водород). Синтез биариллов по Гомбергу. Реакции diaзосоединений без выделения азота: восстановление до арилгидразинов, азосочетание. Азосочетание как реакция электрофильного замещения. Азо- и diaзосоставляющие, 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 цикло-

гексана. 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. Энантиоселективный 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 Хеурса. Пиранозы и фуранозы. Переход от открытой формулы к циклической по Хеурсу. Конформации глюкозы. Эпимеры, аномеры, мутаротация. Аномерный эффект. Химические свойства глюкозы как альдегидспирта: а) хелаты с ионами металлов, получение гликозидов, полных простых и сложных эфиров, изопропилиденовая защита; б) окисление СНО группы ионами металлов, бромной водой, HNO<sub>3</sub>. Расщепление по Волю. Реакция с аминами и получение озазонов. Важнейшие принципы и приёмы избирательного алкилирования различных гидроксиллов 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).