

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Химический факультет

УТВЕРЖДАЮ

Декан химического факультета,
Чл.-корр. РАН, профессор



/ Калмыков С.Н. /

«25» февраля 2022 г.



ПРОГРАММА-МИНИМУМ

кандидатского экзамена по специальности

1.4.3 Органическая химия

Шифр и наименование области науки: 1. Естественные науки

Наименование отраслей науки, по которым присуждаются ученые степени: химические

Рабочая программа рассмотрена и одобрена
Учебно-методической комиссией факультета
(протокол №9 от 09.02.2022 г.)

Москва 2022

Описание программы:

Настоящая программа охватывает основополагающие разделы органической химии, включая теоретические проблемы строения и реакционной способности органических соединений, методы синтеза основных классов органических веществ, аналитические методы контроля и идентификации химических соединений, информационно-поисковые системы в органической химии, технику экспериментальных исследований и экологические аспекты органического синтеза

I. Основные разделы и вопросы к экзамену:

A. Закономерности строения и реакционного поведения органических соединений

1. Химическая связь и строение органических соединений

1.1. Современные представления о природе химической связи.

Электронные представления о природе связей. Типы связей в органической химии. Гибридизация атомов углерода и азота. Электронные эффекты. Электроотрицательность атомов и групп.

Теория возмущений МО. Подход Фукуи: граничные орбитали. Обоснование использования граничных орбиталей в предсказании реакционной способности органических молекул. Зарядовый и орбитальный контроль органических реакций.

Концепция ароматичности. Правило Хюккеля. Круг Фроста. Зависимость ароматичности от топологии орбитальной системы карбоцикла с сопряженными связями C=C. Ароматичность в случаях $4n+2$ и $4n$ π -электронных систем. Антиароматичность.

1.2. Стереохимия. Пространственное строение органических молекул. Пространственное взаимодействие несвязанных атомов и групп, Ван-дер-Ваальсовы радиусы.

Понятие о конформации молекулы. Вращение вокруг связей: величины потенциальных барьеров. Факторы, определяющие энергию конформеров. Влияние эффектов сопряжения на стабильность конформеров. Номенклатура конформеров. Угловое напряжение и другие типы напряжения в циклических системах. Средние циклы и трансаннулярные взаимодействия. Инверсия циклов и азотсодержащих соединений.

Связь конформации и реакционной способности. Принцип Кертна—Гаммета. Стерический и стереоэлектронный контроль реакций. Стереоселективность и стереоспецифичность.

Пространственное строение этиленовых и диеновых систем. Конформация диенов и триенов. Атропоизомерия.

Хиральность. Необходимое и достаточное условие хиральности объекта. Пространственные изомеры: энантиомеры и диастереомеры, различие между ними. Номенклатура Кана-Ингольда-Прелога. Типы стереогенных элементов: центр, ось, плоскость. Неуглеродные атомы как центры хиральности. Прохиральность. Концепция топных отношений (топизм). Эквивалентные, энантиотопные и диастереотопные атомы и группы атомов в молекуле. Отношение этих атомов (групп атомов) к хиральным и ахиральным реагентам и их проявление в спектрах ЯМР.

Способы получения и разделения энантиомеров. Оптическая чистота и методы ее определения. Методы определения абсолютной и относительной конфигурации. Понятие о дисперсии оптического вращения и круговом дихроизме.

2. Общие принципы реакционной способности

2.1. Классификация реакций по типу образования и разрыва связей в лимитирующей стадии, по типу реагента и по соотношению числа молекул реагентов и продуктов.

Теория переходного состояния. Гиперповерхность потенциальной энергии, координата и энергетический профиль реакции. Термодинамические параметры активации. Принцип Белла-Эванса-Полани. Кинетические уравнения основных типов реакций. Методы экспериментального изучения кинетики и механизмов реакций. Метод стационарного состояния (принцип Боденштейна). Постулат Хэммонда. Ранние и поздние переходные состояния.

Эмпирический (экстратермодинамический) подход к реакционной способности. Корреляционные уравнения, принцип линейности свободных энергий. Уравнения Гаммета и Тафта. Связь параметров корреляционных уравнений с механизмом реакций.

Принцип ЖМКО; его обоснование на основе теории возмущений МО.

2.2. Количественная теория кислот и оснований. Кислоты Бренстеда-Лоури и Льюиса. Кислотно-основные равновесия. Кинетическая и термодинамическая кислотность. Уравнение Бренстеда. Общий и специфический кислотно-основный катализ. Суперкислоты. Функция кислотности Гаммета.

2.3. Влияние среды на скорости и равновесия органических реакций. Специфическая и неспецифическая (универсальная) сольватация. Клеточный эффект. Водородная связь. Классификация и шкалы параметров растворителей. Влияние сольватации на скорость и равновесия органических реакций. Кислотность и основность в газовой фазе.

Ассоциация ионов. Типы ионных пар и доказательства их существования. Влияние ассоциации ионов на их реакционную способность.

Межфазный катализ. Краун-эфиры, криптанды, поданды, катализаторы межфазного переноса. Понятие о супрамолекулярной химии.

2.4. Основные типы интермедиатов.

Карбениевые ионы (карбокатионы). Генерация карбокатионов в растворах и в газовой фазе. Влияние структурных и сольватационных факторов на стабильность карбокатионов. Строение карбокатионов. Понятие о неклассических ионах. Основные типы реакций карбокатионов и области их синтетического использования. Скелетные перегруппировки и гидридные сдвиги в карбокатионах. Ионы карбония на примере иона метония (CH_5^+).

Карбанионы и СН-кислоты. Влияние структурных и эффектов среды на стабилизацию карбанионов. Кислотность β -дикарбонильных соединений, ее изменение в ряду ацетилацетон – ацетоуксусный эфир – диэтилмалонат. Анионные перегруппировки: аллиловых эфиров ([1,2]- и [2,3]-перегруппировки Виттига), ароматических соединений (Смайлс), енолят-ускоренная окси-перегруппировка Коупа, бензиловая перегруппировка. Амбидентные и полидентные анионы.

Карбены. Электронная структура, синглетное и триплетное состояние карбенов. Методы генерации карбенов и использование их в органическом синтезе. Нитрены, их генерация, строение и свойства.

Свободные радикалы и ион-радикалы. Методы генерирования радикалов. Электронное строение и факторы стабилизации свободных радикалов. Типы стабильных свободных радикалов. 1,2-Перегруппировка β -арилалкильных радикалов, ее механизм. Фрагментация ацилокси-радикалов. Фотохимическая перегруппировка 1,4-диенов в винилциклопропаны (ди- π -метановая перегруппировка). Основы методов ЭПР и ХПЯ. Катион- и анион-радикалы. Методы генерирования и свойства. Основные реакции ион-радикалов. Комплексы с переносом заряда.

3. Основные типы органических реакций и их механизмы

3.1. Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду. Механизмы $\text{S}_{\text{N}}1$ и $\text{S}_{\text{N}}2$, смешанный ионно-парный механизм. Влияние структуры субстрата и полярности растворителя на скорости и механизм реакции. Анхимерное содействие и синергетическое ускорение, участие соседних групп, перегруппировки в ходе нуклеофильного замещения, аллильная перегруппировка.

3.2. Нуклеофильное замещение при кратной углерод-углеродной связи и в ароматическом ядре. Типичные механизмы нуклеофильного

замещения у sp^2 -гибридного атома углерода. Винильный катион, его неустойчивость. Механизм присоединения-отщепления при нуклеофильном замещении у двойной связи $C=C$, влияние заместителей в субстрате. Моно- и бимолекулярные процессы нуклеофильного замещения в ароматическом ряду. Катализ переходными металлами. Нуклеофильное замещение в нитропроизводных бензола. Нуклеофильное замещение водорода (викариозное замещение). Комплексы Мейзенгеймера. Нуклеофильное замещение в ароматических гетероциклах. Кинезамещение. Механизм $S_{RN}1$.

3.3. Электрофильное замещение у атома углерода. Механизмы замещения S_E1 , S_E2 , S_{Ei} . Нуклеофильный катализ электрофильного замещения. Влияние структуры субстрата и эффектов среды на скорость и направление реакций. Замещение у олефинового атома углерода и в ароматическом кольце. Генерирование электрофильных реагентов. Правила ориентации и их молекулярно-орбитальная интерпретация. Электрофильное замещение других групп, кроме водорода. Ипсозамещение. Кинетические изотопные эффекты.

3.4. Реакции элиминирования (отщепления). Механизмы гетеролитического элиминирования $E1$ и $E2$. Правила Зайцева и Гофмана. Стереоэлектронные требования и стереоспецифичность при $E2$ -элиминировании. Механизм $E1cb$. Термическое син-элиминирование: реакции Коупа, Чугаева и Кори-Уинтера.

3.5. Присоединение по кратным углерод-углеродным связям. Электрофильное присоединение. Сильные и слабые электрофилы, механизм и стереохимия присоединения, регио- и стереоселективность реакций. Присоединение к сопряженным системам. Катионная полимеризация олефинов. Нуклеофильное присоединение по кратным связям $C=C$. Механизм процесса. Влияние структуры нуклеофила и субстрата и эффектов среды на скорость и направление реакции. Реакция Михаэля. Доноры и акцепторы Михаэля, их типы. Обратимость реакции. Синтетические эквиваленты акцепторов Михаэля: β -галогеналкилкетоны, продукты реакции Манниха, β -алкоксиалкилкетоны. Реакция Михаэля с несимметричными кетонами. Использование енаминов в качестве доноров Михаэля. Анионная полимеризация олефинов.

3.6. Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе альдегидов и кетонов: присоединение оснований, включая карбанионы, металлоорганических соединений. Побочные реакции при взаимодействии реактивов Гриньяра (енолизация и восстановление), механизм реакции восстановления. Присоединение гидросульфита, синильной кислоты, азотистых нуклеофилов (гидроксиламина, гидразинов, аминов). Кис-

лотный и основной катализ присоединения. Образование оснований Шиффа и енаминов. Реакция Анри. Кислотный и основной катализ присоединения. Енолизация альдегидов и кетонов. Механизм этерификации кислот и получение ацеталей. Конденсации карбонильных соединений, карбоновых кислот и их производных. Направленная альдольная конденсация: использование енолятов кетонов. Анионы оснований Шиффа – синтетические эквиваленты енолятов альдегидов в направленной альдольной конденсации. Реакция Манниха.

3.7. Перегруппировки в карбокатионных интермедиатах. Классификация перегруппировок: пинаколиновая и ретропинаколиновая, перегруппировка Демьянова. Перегруппировка Вагнера—Мейервейна. Перегруппировки с миграцией к атому азота (Гофмана, Курциуса, Бекмана). Реакция Байера—Виллигера.

3.8. Радикальные и ион-радикальные реакции присоединения, замещения и элиминирования. Цепные радикальные реакции. Полимеризация, теломеризация, реакции автоокисления. Ингибиторы, инициаторы и промоторы цепных реакций. Редокс-реакции. Электросинтез органических соединений.

3.9. Молекулярные реакции (цис-транс-изомеризация, распад молекул, размыкание циклов). Коарктатные реакции.

3.10. Согласованные реакции. Три подхода к анализу перициклических реакций: сохранение орбитальной симметрии (правила Вудворда-Хоффмана), метод возмущения граничных орбиталей (Фукуи) и анализ топологии переходного состояния (Дьюар-Хайльброннер) на примере реакций [2+2]- и [4+2]-циклоприсоединения. 1,3-Диполярное циклоприсоединение.

Сигматропные перегруппировки, их порядок. Перегруппировки 1,5-диенов (Коуп), аллиловых эфиров фенолов (Клайзен), аллилвиниловых эфиров (Клайзен-Коуп), аллиловых эфиров β -кетокислот (Кэрролл), 3-гидрокси-1,5-диенов (окси-перегруппировка Коупа). Анализ этих процессов на основе подхода Вудворда-Хоффмана и топологии переходного состояния.

Перегруппировка α -силоксивинил-аллиловых эфиров (Айреленд-Клайзен), ее стереоселективность. Анализ [1,3]-сигматропной перегруппировки на основе граничных орбиталей системы. Перегруппировка алкилциклопентадиенов. Электроциклические реакции замыкания и раскрытия цикла. Конротаторные и дисротаторные процессы. Стереоселективность этих реакций. Анализ на основе топологии переходного состояния.

3.11. Двойственная реакционная способность и таутомерия органических соединений. Прототропные и сигматропные перегруппировки. Правило Корнблума. Кето-енольное равновесие. Нитросоединения и нитроновые кислоты, нитрозосоединения и оксимы. Металлотропия.

3.12. Основы фотохимии органических соединений. Синглетные и триплетные состояния, флуоресценция и фосфоресценция, интеркомбинационная конверсия. Основные типы фотохимических реакций. Явление фотохромизма.

4. Принципы современного органического синтеза и установления строения органических соединений

4.1. Выбор оптимального пути синтеза. Принцип ретросинтетического анализа. Линейные и конвергентные схемы синтеза. Синтоны и синтетические эквиваленты. Защита функциональных групп. Методы введения и удаления защитных групп.

4.2. Основные пути построения углеродного скелета.

4.3. Методы введения важнейших функциональных групп и пути перехода от одних функций к другим.

4.4. Элементоорганические соединения (производные фосфора, бора, кремния, меди, лития, магния, олова) в органическом синтезе. Металлокомплексный катализ.

4.5. Использование химических и физико-химических методов для установления структуры органических соединений. Спектроскопия ЯМР, ЭПР, колебательная и электронная спектроскопия, масс- и хромато-масс-спектрометрия. Газожидкостная и жидкостная хроматография, ионообменная и гельпроникающая хроматография, электрофорез. Рентгеноструктурный анализ и электронография. Рефрактометрия.

4.6. Особенности оборудования и методики проведения реакций в гетерофазных и гетерогенных системах. Современные методы обработки реакционных масс, очистки и выделения продуктов. Проведение реакций на твердых носителях. Принципы комбинаторной химии.

4.7. Техника безопасности и экологические проблемы органического синтеза. «Зеленая химия». Термохимия органических реакций. Тепловой взрыв.

5. Использование ЭВМ в органической химии и информатика

5.1. Основные представления о применении неэмпирических и полумэмпирических методов квантово-химических вычислений и расчетов методами молекулярной механики для определения электронного и пространственного строения, конформационного состава, теплот образования, энергий напряжения и активации химических реакций, коле-

бательных и электронных спектров, реакционной способности органических соединений.

5.2. Традиционные средства химической информации и методы их использования. Автоматизированные информационно-поисковые системы.

Понятие об эмпирических корреляциях структура-свойство (QSAR, QSPR). Спектроструктурные корреляции. Машинное планирование и поиск путей синтеза органических соединений. Метод расчленения, выбор трансформов, ретронов и синтонов, способов связывания синтонов друг с другом.

В. Синтетические методы в органической химии и химические свойства соединений

1. Алканы

1.1. Методы синтеза: гидрирование непредельных углеводородов, синтез через литийдиалкилкупраты, электролиз солей карбоновых кислот (Кольбе), восстановление карбонильных соединений.

1.2. Реакции алканов: галогенирование, сульфохлорирование. Селективность радикальных реакций и относительная стабильность алкильных радикалов. Термический и каталитический крекинг. Ионные реакции алканов в суперкислых средах (дейтериевый обмен и галогенирование).

1.3. Циклоалканы. Методы синтеза и строение циклопропанов, циклобутанов, циклопентанов и циклогексанов. Синтез соединений со средним размером цикла (ацилоиновая конденсация, метод Торпа-Циглера). Подходы к синтезу макроциклов, принцип разбавления.

Типы напряжения в циклоалканах и их подразделение на малые, средние и макроциклы. Конформационный анализ циклогексана, моно- и дизамещенных циклогексанов; аксиальные и экваториальные связи. Влияние конформационного положения функциональных групп на их реакционную способность в ряду производных циклогексана на примере реакций замещения, отщепления и окисления. Реакции расширения и сужения циклов при дезаминировании первичных аминов (Демьянов). Сужение цикла в реакции Фаворского (α -галогенциклоалканы).

2. Алкены

2.1. Методы синтеза: элиминирование галогеноводородов из алкилгалогенидов, воды из спиртов. Синтез алкенов из четвертичных аммониевых солей (Гофман), N-окисей третичных аминов (Коуп), ксантогенатов (Чугаев). Стереоселективное восстановление алкинов. Стеро-

селективный синтез цис- и транс-алкенов из 1,2-диолов (Кори-Уинтер). Региоселективный синтез алкенов из тозилгидразонов (Шапиро).

Реакция Виттига как региоспецифический метод синтеза алкенов. Синтез солей фосфония, их СН-кислотность. Илиды фосфора, их получение. Примеры стабилизированных, полустабильных и нестабилизированных илидов. Природа связи фосфор-углерод в илидах ($p-\sigma^*$ -стабилизация). Гидролиз илидов. Механизм и стереоселективность реакции Виттига. Сравнение реакционной способности стабилизированных и нестабилизированных илидов. Хемоселективность реакции Виттига. "Бессолевая" методика проведения реакции. Получение эфиров алкилфосфоновых кислот (Михаэлис-Арбузов) и их использование в синтезе алкенов (реакция Хорнера-Уодсворта-Эммонса).

2.2. Реакции алкенов: электрофильное присоединение галогенов, галогеноводородов, воды. Процессы, сопутствующие A_dE -реакциям: сопряженное присоединение, гидридные и алкильные миграции. Гидрокси- и алкоксимеркурирование. Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора. Региоспецифические гидроборирующие агенты. Превращение борорганических соединений в алканы, спирты, алкилгалогениды. Окисление алкенов до оксиранов (Прилежаев). Особенности эпоксицирования непредельных кетонов. Отношение альдегидов к надкислотам. Диастереоселективность эпоксицирования спиртов аллильного типа в присутствии ацетилацетоната ванадила. Понятие об энантиомерном эпоксицировании алкенов по Шарплесу (в присутствии изопропилата титана и эфира L-(+)-винной кислоты). Цис-гидроксилирование алкенов по Вагнеру ($KMnO_4$) и Криге (OsO_4). Окисление алкенов галогеном в присутствии солей серебра: цис- и транс-дигидроксилирование (Вудворд, Прево). Радикальные реакции алкенов: присоединение бромистого водорода по Харашу, сероводорода, тиолов, фосфинов. Аллильное галогенирование по Циглеру. Внутримолекулярная радикальная циклизация β -галогеналкенов при действии трибутилоловогидрида. Гетерогенное гидрирование: катализаторы, каталитические яды. Гидрогенолиз связей углерод-гетероатом. Гомогенное гидрирование: катализаторы, механизм. Региоселективность гомогенного гидрирования. Присоединение синглетных и триплетных карбенов к алкенам. Карбеноиды, их взаимодействие с алкенами. Еновая реакция.

3. Алкины

3.1. Методы синтеза: отщепление галогеноводородов из дигалогенидов, реакция 1,2-дигидразонов с оксидом ртути (II) и тетраацетатом свинца. Создание тройной связи методом Кори-Фукса. Усложнение уг-

леродного скелета алкинов: реакции ацетиленидов натрия и меди, магнийорганических производных алкинов. Конденсация алкинов-1 с кетонами и альдегидами (Фаворский, Реппе).

3.2. Реакции алкинов. Галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация (Кучеров). Ацетилен-алленовая изомеризация. Смещение тройной связи в терминальное положение. Окислительная конденсация терминальных алкинов в присутствии солей меди. Нуклеофильное присоединение к алкинам (синтезы Реппе). Циклизация Бергмана и Майерса-Сайто, получение замещенных бензолов.

4. Алкадиены

4.1. Методы синтеза 1,3-диенов: дегидрирование алканов, синтез Фаворского—Реппе, кросс-сочетание на металлокомплексных катализаторах.

4.2. Реакции 1,3-диенов: галогенирование и гидрогалогенирование, 1,2- и 1,4-присоединение. Реакция Дильса—Альдера с алкенами и алкинами, ее типы: карбо-реакция, гетеро-реакция. Диены и диенофилы. Нормальные и обращенные электронные требования в реакции. о-Хинодиметаны в качестве диенов. Катализ в реакции Дильса—Альдера. Стереохимия реакции. Региоселективность [4+2]-циклоприсоединения в случае несимметричных диенов и диенофилов. Ретро-реакция Дильса—Альдера. Применение силоксидиенов в синтезе алициклов и гетероциклов.

5. Спирты и простые эфиры

5.1. Методы синтеза одноатомных спиртов: из алкенов, карбонильных соединений, сложных эфиров и карбоновых кислот.

5.2. Реакции одноатомных спиртов: замещение гидроксильной группы в спиртах на галоген (под действием галогеноводородов, галогенидов фосфора и хлористого тионила). Реагенты регио- и стереоселективного замещения (комплексы трифенилфосфина с галогенами и четыреххлористым углеродом). Дегидратация спиртов. Окисление первичных и вторичных спиртов. Реагенты окисления на основе соединений хрома (VI), диоксида марганца и диметилсульфоксида (методы Моффета и Сверна).

5.3. Методы синтеза и реакции двухатомных спиртов. Окислительное расщепление 1,2-диолов (иодная кислота, тетраацетат свинца). Пинаколиновая перегруппировка.

5.4. Методы синтеза простых эфиров: реакция Вильямсона, алкоксимеркурирование спиртов.

5.5. Реакции простых эфиров: образование оксониевых солей, расщепление кислотами.

5.6. Гидропероксиды. Краун-эфиры, их получение и применение в синтезе.

5.7. Оксираны. Способы получения. Раскрытие оксиранового цикла под действием электрофильных и нуклеофильных агентов.

6. Альдегиды и кетоны

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

6.2. Реакции альдегидов и кетонов: присоединение воды, спиртов, тиолов. 1,3-Дитианы и их использование в органическом синтезе. Обращение полярности C=O-группы. Получение бисульфитных производных и циангидринов. Взаимодействие альдегидов и кетонов с илидами фосфора (Виттиг) и серы. Взаимодействие альдегидов и кетонов с азотистыми основаниями. Перегруппировка Бекмана. Взаимодействие альдегидов и кетонов с металлорганическими соединениями. Енамины, их алкилирование и ацилирование. Альдольно-кетоновая конденсация альдегидов и кетонов как метод усложнения углеродного скелета. Направленная альдольная конденсация с использованием литиевых енолятов и кремниевых эфиров енолов. Направленная конденсация альдегидов с использованием оснований Шиффа (метод Виттига). Диастереоселективность альдольной реакции. Модели Айреленда и Циммермана-Трэкслер. Конденсация альдегидов и кетонов с малоновым эфиром и другими соединениями с активной метиленовой группой (Кневенагель). Аминометилирование альдегидов и кетонов (Манних). Бензоиновая конденсация. Конденсация с нитроалканами (Анри). Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов, реагенты восстановления. Комплексные гидриды металлов как восстановители: борогидрид натрия, цианоборогидрид натрия, алюмогидрид лития, алкоксиалюмогидриды. Хемоселективность восстановления карбонильной группы гидридами бора и алюминия. Восстановление изопропоксидом алюминия, механизм реакции и его общность с механизмами реакции Канниццаро и восстановления карбонильных соединений под действием реактивов Гриньяра. Дезоксигенирование альдегидов и кетонов: реакции Клемменсена и Кижнера—Вольфа. Окисление альдегидов, реагенты окисления. Окисление кетонов надкислотами по Байеру—Виллигеру.

6.3. α,β -непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, окисление алиловых спиртов. Реакция 1,2- и 1,4-присоединения литийорганических соединений, триалкилборанов, ди-

алкил- и диарилкупратов, цианистого водорода, галогеноводородов. Эпоксидирование α,β -непредельных кетонов. Сопряженное присоединение енолятов и енаминов к α,β -непредельным альдегидам и кетонам (Михаэль). Доноры и акцепторы Михаэля. Катализаторы реакции, ее обратимость. Ретро-реакция. Восстановление α,β -енонов борогидридом натрия в присутствии трихлорида церия (Люче). Реакции аннелирования. Вариант Робинсона. Побочные процессы в реакциях с α,β -енонами и способы сведения их к минимуму. Синтетические эквиваленты α,β -енонов: β -хлоркетоны (их синтез реакцией Кондакова) и основания Манниха. α -Силилированные винилкетоны (Сторк) и енамины в реакциях аннелирования. Аннелирующий реагент Назарова (этиловый эфир 3-оксопентен-4-овой кислоты), его получение и использование в синтезе карбо- и гетероциклических систем. Spiro-аннелирование с помощью дифенилсульфоний-циклопропилилида с перегруппировкой эпоксида (Б. Трост).

7. Карбоновые кислоты и их производные

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

7.2. Реакции карбоновых кислот: галогенирование по Гелю-Фольгардту-Зелинскому, пиролитическая кетонизация, электролиз по Кольбе, декарбоксилирование по Хунсдиккеру.

7.3. Методы получения производных карбоновых кислот: галогенангидридов, ангидридов, сложных эфиров, нитрилов, амидов. Кетены, их получение и свойства.

7.4. Реакции производных карбоновых кислот: взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, металлоорганические соединения). Восстановление галогенангидридов до альдегидов по Розенмунду и комплексными гидридами металлов. Взаимодействие галогенангидридов с диазометаном (метод Арндта-Эйстера). Восстановление сложных эфиров до спиртов и альдегидов, нитрилов – до аминов и альдегидов комплексными гидридами металлов. Малоновая кислота: синтезы с малоновым эфиром, реакция Михаэля, конденсации с альдегидами (Кневенагель). Сложноэфирная и ацилоиновая конденсации. Особенности эфиров двухосновных кислот (образование карбоциклов) в этих реакциях. Сложные эфиры α -галогенокислот в реакции Реформатского. Ацетоуксусный эфир и его использование в синтезе.

7.5. Методы синтеза α,β -непредельных карбоновых кислот: дегидратация гидроксикислот, реакции Кневенагеля, Виттига, Перкина (синтез коричных кислот). Реакции присоединения по двойной связи. Бромо- и иодо-лактонизация α,β -непредельных карбоновых кислот.

8. Синтетическое использование реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду

Классификация реакций ароматического электрофильного замещения. Влияние заместителей в бензольном кольце на скорость и направление электрофильного замещения. Согласованная и несогласованная ориентация.

8.1. Нитрование. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и его замещенных. Нитрование бифенила, нафталина, ароматических аминов и фенола. Получение полинитросоединений. Ипсо-атака и ипсо-замещение в реакциях нитрования. Восстановление нитро-группы в различных условиях.

8.2. Галогенирование. Галогенирующие агенты. Механизм галогенирования аренов и их производных.

8.3. Сульфирование. Сульфирующие агенты. Кинетический и термодинамический контроль реакции (сульфирование фенола и нафталина). Превращение сульфогруппы.

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

8.5. Ацилирование аренов. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования. Особенности ацилирования фенолов, перегруппировка Фриса. Формилирование по Гаттерману-Коху, Гаттерману и Вильсмейеру. Область применения этих реакций.

9. Нитросоединения и амины

9.1. Нитроалканы. Синтез из алкилгалогенидов. Кислотность и таутомерия нитроалканов. Конденсация с карбонильными соединениями (Анри). Восстановление в амины. Превращение вторичных нитроалканов в кетоны (Мак-Марри).

9.2. Методы получения аминов: алкилирование аммиака и аминов по Гофману, фталимида калия (Габриэль), восстановление азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, нитросоединений, алкилазидов. Перегруппировки Гофмана и Курциуса. Синтез аминов с третичным алкильным радикалом (Риттер), взаимодействие альдегидов и кетонов с формиатом аммония (Лейкарт).

Восстановительное аминирование альдегидов и кетонов с использованием триацетоксиборогидрида и цианоборогидрида натрия.

9.3. Реакции аминов. Алкилирование и ацилирование. Термическое разложение гидроксидов тетраалкиламмония по Гофману. Окисление третичных аминов до N-оксидов, их термолиз (Коуп). Получение нитронов из N,N-диалкилгидроксиаминов. Реакции (3+2)-циклоприсоединения нитронов (образование пятичленных азотистых гетероциклов).

10. Методы синтеза и реакции ароматических гетероциклических соединений

10.1. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Фуран, пиррол, тиофен. Синтез из 1,4-дикарбонильных соединений (Пааль—Кнорр). Синтез пирролов по Кнорру и по Ганчу. Синтез 3,4-дизамещенных тиофенов по Хинсбергу. Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование. Индол. Синтез производных индола из фенилгидразина и кетонов (Фишер). Синтез индола и его производных из 2-ациламинотолуолов (Маделунг). Реакции электрофильного замещения в пиррольном кольце индола: нитрование, формилирование, галогенирование. Реакции (3+2)-циклоприсоединения, диполи и диполярофилы. Региоселективность реакции в случае диазоалканов, алкилазидов и нитронов. Click-реакции.

10.2. Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин и хинолин. Синтез производных пиридина по Ганчу. Синтез частично гидрированных производных пиридина путем [4+2]-циклоприсоединения (гетеро-реакция Дильса—Альдера). Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилинов по Скраупу и Дебнеру—Миллеру. Реакции пиридина и хинолина с алкилгалогенидами. Окисление и восстановление пиридина и хинолина. Реакции электрофильного замещения в пиридине и хинолине: нитрование, сульфирование, галогенирование. N-окиси 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. 2- и 4-метилпиридины и хинолины как метиленовые компоненты в конденсациях с альдегидами.

11. Металлокомплексный катализ.

Основная идея металлокомплексного катализа процессов кросс-сочетания и полимеризации олефинов (формирование связи C—C). Каталитическое образование связи углерод – гетероатом. Механизм реакции метатезиса олефинов с использованием катализаторов Граббса. Коор-

динационный катализ полимеризации с раскрытием цикла: ROMP и ROP.

12. Полимеризация органических соединений.

Полимеризация органических соединений. Катионная, анионная, свободнорадикальная и координационная полимеризация ненасыщенных соединений, ROMP, ROP и другие процессы. Рост, обрыв и перенос полимерной цепи, молекулярно-массовое распределение как критерий "живой" полимеризации.

Критерии оценивания

Критерии и показатели оценивания ответа на экзамене			
Не-удовлетворительно	Удовлетворительно	Хорошо	Отлично
Фрагментарные знания актуальных проблем и тенденций в развитии современной органической химии	Неполные знания актуальных проблем и тенденций в развитии современной органической химии	Сформированные, но содержащие отдельные пробелы знания актуальных проблем и тенденций в развитии современной органической химии	Сформированные и систематические знания актуальных проблем и тенденций в развитии современной органической химии

II. Рекомендуемая основная литература:

1. О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. Органическая химия, ч. 1-4. М., Изд. МГУ, 1999.
2. М. Смит. Органическая химия Марча: Реакции, механизмы, строение. Углубленный курс для университетов и химических вузов: в 4 т. М.: Лаборатория знаний, 2020.
3. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren. Organic Chemistry. Oxford University Press, 2nd Ed., 2012.
4. F. A. Carey, R. J. Sundberg. Advanced Organic Chemistry (5th ed.). New York: Springer, 2007.
5. В. Смит, А. Бочков, Р. Кэйпл. Органический синтез: наука и искусство. М.: "Мир", 2001.
6. Кери, Р. Сандберг. Углубленный курс органической химии. кн. 1, 2. М.,

- “Химия”, 1981.
7. П. Сайкс. Механизмы реакций в органической химии. Вводный курс. М., “Химия”, 2000.
 8. Т.Л. Джилкрист. Химия гетероциклических соединений. М., “Мир”, 1996.
 9. В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев. Теория строения молекул. Ростов-на Дону., Изд. “Феникс”, 1997.
 10. В.М. Потапов. Стереохимия. М., “Химия”, 1988.
 11. Л. Титце, Т. Айхер. Препаративная органическая химия. Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории. М., “Мир”, 1999.
 12. Г. Беккер, В. Бергер и др. Органикум. Практикум по органической химии. т. 1,2. М., “Мир”, 1992.

III. Авторы программы:

1. д.х.н., проф. Николай Вадимович Лукашев
2. к.х.н., доц. Андрей Владимирович Чепраков