

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

УТВЕРЖДАЮ

И.о. декана химического факультета,
профессор РАН



/С.С. Карлов/

«29» августа 2025 г.

ОЦЕНОЧНЫЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ (ФОС)

для оценивания результатов обучения по дисциплине (модулю):

Органическая химия

Уровень высшего образования:

Бакалавриат

Направление подготовки (специальность):

04.03.01 Химия

Направленность (профиль) ОПОП:

Общая химия

Форма обучения:

очная

ФОС рассмотрен и одобрен
Учебно-методической комиссией факультета
(протоколы №3 от 13.05.2019, №23 от 25.03.2025 г.)

Москва 2025

ФОС дисциплины Органическая химия разработан в соответствии с ФГОС ВО для реализуемых основных профессиональных образовательных программ высшего образования по направлению подготовки / специальности 04.03.01 «Химия» (программа бакалавриата), утвержденного приказом Минобрнауки от 17 июля 2017 г. №671. Направленность (профиль) основной профессиональной образовательной программы высшего образования, реализуемой в соответствии с федеральным государственным образовательным стандартом, утвержден приказом МГУ № 1061-19/010-ОСН от 30.08.2019 г.

Год (годы) приема на обучение 2022, 2023, 2024, 2025

1. Требования к результатам освоения дисциплины (модуля) Органическая химия

Компетенция	Индикаторы достижения	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю)
<p>УК-1. Способен осуществлять поиск, критический анализ и синтез информации, применять системный подход для решения поставленных задач</p>	<p>УК-1.1 Осуществляет поиск, критический анализ и синтез информации с использованием требований системного подхода</p>	<p>Уметь: находить необходимые для работы сведения в открытых источниках информации Уметь: сопоставлять информацию из разных источников, оценивать ее достоверность Владеть навыками поиска и критического анализа информации по теме научного проекта</p>
	<p>УК-1.2 Формулирует научно обоснованные гипотезы, создает теоретические модели явлений и процессов</p>	<p>Уметь: формулировать научные гипотезы при обсуждении литературных и собственных данных</p>
<p>УК-2.Способен определять круг задач в рамках поставленной цели и выбирать оптимальные способы их решения, исходя из действующих правовых норм, имеющихся ресурсов и ограничений</p>	<p>УК-2.1 Использует современные базы данных для поиска информации по заданной теме</p>	<p>Уметь: использовать программные средства удаленного коллективного доступа для решения задач научной деятельности Владеть: навыками обмена профессиональной информации с учетом основных требований информационной безопасности</p>
	<p>УК-2.Б.2 Использует современные информационные технологии для обмена информацией в деловой и профессиональной сфере с учетом основных требований информационной безопасности</p>	<p>Уметь: пользоваться программными средствами, автоматизирующими обработку данных (управление базами данных, статистическая обработка, визуализация и т.п.)</p>
<p>УК-4. Способен осуществлять деловую коммуникацию в устной и письменной формах на государственном языке Российской Федерации и иностранном(ых) языке(ах)</p>	<p>УК-4.1 Осуществляет письменную и устную коммуникацию на русском и (или) иностранном языке в академической сфере</p>	<p>Уметь: выбирать коммуникативно приемлемый стиль делового общения, использовать необходимые языковые средства, тактики и стратегии для решения коммуникативных задач в академической и профессиональной сферах</p>
	<p>УК-4.3. Работает с текстами разного уровня сложности,</p>	<p>Уметь: работать с учебными и научными текстами разного уровня сложности, отвечающих задачам профессиональной деятельности</p>

	отвечающими задачам профессиональной деятельности	
УК-8. Способен создавать и поддерживать в повседневной жизни и в профессиональной деятельности безопасные условия жизнедеятельности для сохранения природной среды, обеспечения устойчивого развития общества, в том числе при угрозе и возникновении чрезвычайных ситуаций и военных конфликтов	УК-8.1 Идентифицирует опасные и вредные факторы в рамках осуществляемой деятельности	Знать: нормы техники безопасности при работе в лаборатории Уметь: проводить стандартные операции по определению состава веществ и материалов с соблюдением норм ОХ и ТБ Владеть: навыками безопасного обращения с веществами и приборами при работе в лаборатории
ОПК-1 (на уровне бакалавриата) Способен анализировать и интерпретировать результаты химических экспериментов, наблюдений, измерений	ОПК-1.1. Воспринимает информацию химического содержания, систематизирует и анализирует ее, оценивает актуальность и степень новизны данных	Знать: место органической химии в ряду других химических и естественнонаучных дисциплин; Знать: основные классы органических соединений, методы их синтеза, свойства, пространственное и электронное строение; Знать: основные типы органических реакций и механизмы их протекания; Знать: основные методы исследования структуры и свойств органических соединений; Знать: роль основных классов органических соединений в живой природе, пути их возникновения, функции и трансформации; Знать: основные области применения органических соединений в промышленности, сельском хозяйстве, быту, медицине и других областях
	ОПК-1.2. Предлагает интерпретацию результатов собственных экспериментов и расчетно-теоретических работ с использованием теоретических основ традиционных и новых разделов химии	Знать: основные закономерности, связывающие строение и свойства органических соединений; Уметь: формулировать и решать конкретные задачи на основе законов и закономерностей, освоенных в курсе органической химии
	ОПК-1.3. Формулирует заключения	Уметь: формулировать заключения и выводы по ре-

	и выводы по результатам анализа литературных данных, собственных экспериментальных и расчетно-теоретических работ химической направленности	результатам анализа литературных и собственных экспериментальных данных в области органической химии
ОПК-2 (на уровне бакалавриата) Способен проводить с соблюдением норм техники безопасности химический эксперимент, включая синтез, анализ, изучение структуры и свойств веществ и материалов, исследование процессов с их участием	ОПК-2.1. Работает с химическими веществами с соблюдением норм техники безопасности	Знать: правила техники безопасности при работе в химической лаборатории Уметь: работать с химическими веществами с соблюдением норм техники безопасности органических веществ и материалов
	ОПК-2.2. Проводит синтез веществ и материалов разной природы с использованием имеющихся методик	Знать: основные методы исследования структуры и свойств органических соединений; Уметь: проводить синтез органических веществ по заданной методике Уметь: проводить органический синтез и изучение свойств органических веществ и с соблюдением норм техники безопасности Уметь: корректно интерпретировать результаты определения состава органических веществ
	ОПК-2.3 Проводит стандартные операции для определения химического и фазового состава веществ и материалов на их основе	Уметь: пользоваться стандартным оборудованием химической лаборатории при решении учебных задач курса органической химии
ОПК-5 (на уровне бакалавриата) Способен понимать принципы работы современных информационных технологий и использовать их для решения задач профессиональной деятельности	ОПК-5.2 Использует современные компьютерные технологии при сборе информации химического профиля с использованием общих и профессиональных баз данных, систематизации и обработке данных	Знать: основные базы данных химического профиля Уметь: использовать программные средства удаленного коллективного доступа для решения задач научной деятельности Уметь: представлять результаты своей научной работы в письменном виде согласно требованиям к курсовым работам в соответствующей области химии Уметь: пользоваться программными средствами, автоматизирующими обработку данных (управление базами данных, статистическая обработка, визуализация и т.п.)

		<p>Уметь: корректно составлять поисковый запрос информации химического содержания и находить необходимые для работы сведения в открытых источниках информации</p> <p>Владеть: навыками обмена профессиональной информацией с учетом основных требований информационной безопасности</p>
<p>ОПК-6 (на уровне бакалавриата). Способен представлять результаты своей работы в устной и письменной форме в соответствии с нормами и правилами, принятыми в профессиональном сообществе</p>	<p>ОПК-6.1. Представляет результаты работы в виде отчета по стандартной форме на русском языке</p>	<p>Знать: требования к оформлению и представлению результатов синтетических работ в области органической химии</p> <p>Владеть: навыками оформления протоколов органического синтеза</p>

1. Оценочные средства для текущего контроля и самостоятельной работы

2.1. Текущий контроль

Список вопросов к коллоквиумам по органической химии I 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 эритро-формах.
2. Методы синтеза алканов из алкенов, алкинов, алкилгалогенидов, металлоорганических соединений, альдегидов, кетонов и карбоновых кислот. Конформации этана, бутана, проекционные формулы Ньюмена. Химические свойства алканов. Галогенирование алканов. Механизм реакции. Регионаправленность галогенирования разветвленных алканов. Сульфохлорирование алканов. Термический и каталитический крекинг. Относительный ряд стабильности алкильных радикалов.
3. Природа двойной связи в алкенах. Геометрическая изомерия алкенов (цис-, транс- и Z-, E-номенклатура). Ряд стабильности алкенов, выведенный на основе теплот гидрирования. Методы синтеза алкенов из алкилгалогенидов и спиртов. Стереоселективное восстановление алкинов. Реакции Гофмана, Виттига и Хорнера (на примере использования триэтилового эфира фосфонуксусной кислоты). Гетерогенное и гомогенное гидрирование алкенов, восстановление димидом. Гидрирование алкенов и алкинов. Гидроборирование алкенов.

4. Механизм и стереохимия. Селективные гидроборирующие агенты. Синтез алканов, спиртов, алкилгалогенидов с помощью бороорганических соединений. Гидроборирование алкинов и превращение алкенилборанов в алкены и карбонильные соединения. Электрофильное присоединение к алкенам галогенов, галогенводородов. Механизм реакции. Стереохимия и региоселективность присоединения. Правило Марковникова. Реакции сопряженного присоединения.
5. Гидратация алкенов. Гидроксимеркурирование алкенов как метод синтеза спиртов (механизм и стереохимия). син-Гидроксилирование алкенов до диолов. Реагенты гидроксилирования. Механизм син-гидроксилирования. Эпоксидирование алкенов перкислотами. Кислотный и основной катализ гидролиза эпоксидов (оксиранов). Озонолиз алкенов. Механизм озонолиза. Окислительное и восстановительное расщепление озонидов в органическом синтезе.
6. Радикальные реакции алкенов. Присоединение бромистого водорода, сероводорода и тиолов по кратной связи (механизм). Аллильное галогенирование по Циглеру. Механизм реакции. Гидроборирование алкенов, региоспецифические гидроборирующие агенты и синтез алканов, спиртов и алкилгалогенидов на основе алкилборанов. Карбены - частицы с двухкоординированным углеродом. Методы генерации карбенов и дигалокарбенов. Строение синглетных и триплетных карбенов. Присоединение этих частиц к алкенам. Стереохимия присоединения.
7. 1,3-Алкадиены. Методы синтеза сопряженных диенов. Крекинг алканов, дегидратация диолов. Кросс-сочетание, как метод синтеза 1,3-диенов. Строение бутадиена-1,3, сопряжение двойных связей. MO -1,3-бутадиена. 1,2 и 1,4-присоединение электрофильных агентов к 1,3-диенам. Аллильное участие, аллил-катион. Понятие о кинетическом и термодинамическом контроле реакций электрофильного присоединения к 1,3-диенам.
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. $\text{C}\equiv\text{N}$ кислотность алкинов-1. Получение литиевых, натриевых, магниевых и медных производных алкинов-1. Их применение для синтеза высших алкинов.
10. Конденсация алкинов-1 с альдегидами и кетонами по Фаворскому. Получение пропаргилового спирта и бутин-2-диола-1,4 по Реппе. Ацетилен-алленовая перегруппировка. Смещение тройной связи в концевое положение алкина. Окислительная конденсация терминальных алкинов в присутствии солей меди. Кросс-сочетание ароматических иодпроизводных с ацетиленидами меди. (Реакция Соногаширы).
11. Классификация механизмов нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода ($\text{S}_{\text{N}}1$ - и $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизмы). Основные характеристики бимолекулярного и мономолекулярного механизма. Зависимость механизма реакции от структурных факторов в исходном соединении. Понятие нуклеофильности и факторы, определяющие нуклеофильность. Роль растворителя в $\text{S}_{\text{N}}1$ - и $\text{S}_{\text{N}}2$ -процессах.

12. Реакции нуклеофильного замещения SN2-типа, примеры реакций (получение аминов, нитрилов, эфиров карбоновых кислот, простых эфиров, тиоэфиров, алкилгалогенидов, нитросоединений и других классов органических соединений). Кинетика и стереохимия SN2-реакций. Влияние строения радикала и уходящей группы исходного субстрата на скорость реакции.
13. Понятие о нуклеофильности реагента и факторы, определяющие реакционную способность нуклеофильного реагента, роль растворителя. Межфазный катализ в SN2-процессах. Методы синтеза алкилгалогенидов (алкилхлоридов, бромидов, иодидов и фторидов) из спиртов, алкенов, алканов, самих алкилгалогенидов, алкилсульфонатов и др.
14. Реакции β -элиминирования. Классификация механизмов β -элиминирования. Направление E-2 элиминирования. Правила Зайцева и Гофмана. Факторы определяющие направление элиминирования. Стереохимия E-2 элиминирования. Конкуренция E1 и SN1 реакций. Конкуренция E2 и SN2 реакций. Факторы влияющие на эту конкуренцию. Использование E1- и E2-элиминирования в синтетической практике для получения алкенов, алкинов и диенов.
15. 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.
16. Методы получения одноатомных спиртов из алкенов, алкилгалогенидов, карбонильных соединений, карбоновых кислот, сложных эфиров, оксиранов. Взаимодействие оптически активных вторичных спиртов с хлористым тионом. Замещение гидроксильной группы спиртов на галоген под действием галогеноводородов, галогенидов и оксогалогенидов фосфора и серы.
17. Дегидратация спиртов, образование алкенов и простых эфиров. Механизм дегидратации E1 и E2. Окисление первичных и вторичных спиртов. Реагенты окисления, механизм реакции. Дегидратация спиртов как метод получения простых эфиров.
18. Синтез 1,4-диоксана и тетрагидрофурана из диолов. Спирты как OH 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-кетозэфиров на примере ацетилацетона и ацетоуксусного эфира. Взаимодействие карбонильных соединений с илидами фосфора (реакция Виттига). Область применения реакции Виттига в органическом синтезе. Механизм реакции. Методы генерации илидов фосфора. Реакция Хорнера на примере использования триэтилового эфира фосфонуксусной кислоты.
26. Восстановление альдегидов, кетонов и α,β -непредельных карбонильных соединений. Альдольная конденсация альдегидов и кетонов в кислой и щелочной среде. Механизм реакции. Дегидратация альдолей как метод синтеза α,β -ненасыщенных карбонильных соединений.
27. Перекрестная альдольная конденсация ароматических альдегидов или формальдегида с алифатическими альдегидами и кетонами. Направленная альдольная конденсация с использованием литиевых и кремниевых енолятов. Ограничения в использовании литиевых енолятов альдегидов. Конденсация альдегидов (кетонов) и соединений с "активной метиленовой группой" (конденсация Кневенагеля).
28. Аминометилование альдегидов и кетонов по Манниху. Реакция альдегидов и кетонов с α -галогензамещенными сложными эфирами (реакция Реформатского). Бензоиновая конденсация ароматических альдегидов, область применения и механизм реакции. Сопряженное присоединение енолятов к α,β -енонам (реакция Михаэля).
29. Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов и алканов. Реакции Кижнера-Вольфа и Клемменсена. Восстановительная димеризация кетонов до вицинальных диолов. Реакции гидридного переноса. Восстановление по Меервейну-Понндорфу-Верлею. Диспропорционирование альдегидов по Канниццаро (механизм). Перекрестная реакция Канниццаро.
30. Окисление кетонов перекислотами по Байеру-Виллигеру. α,β -Непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, окисление аллиловых спиртов, и др. Сопряжение карбонильной группы с двойной углерод-углеродной связью.
31. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения литийорганических соединений, триалкилборанов, диалкил- и диарилкупратов, аминов, цианистого водорода, 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, декарбонилирование 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 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.
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 магнием- и литийорганическими соединениями, реакция нитрилов со спиртами и HCl .
39. Амиды. Методы получения: ацилирование аммиака и аминов, пиролиз карбоксилатов аммония, синтез из нитрилов, изомеризация оксимов по Бекману. Синтез циклических амидов - лактамов. Свойства: гидролиз, восстановление до аминов. Дегидратация амидов. Перегруппировки Гофмана и Курциуса. Понятие о секстетных перегруппировках.
40. Двухосновные кислоты, синтез, поведение дикарбоновых кислот при нагревании. Диэтилоксалат в синтезе. Малоновый эфир в синтезе, в реакции Михаэля и Кневенагеля. Адипиновая кислота. Конденсация Дикмана. Ацилоиновая конденсация эфиров дикарбоновых кислот.
41. Непредельные кислоты. Синтез эфиров –реакции Кневенагеля, Виттига, Перкина, Хека, из β - оксикислот. Особенности свойств в зависимости от положения двойной связи: 1) Присоединение бромистого водорода, нуклеофилов, 2) миграция двойной связи. Ненасыщенные жирные кислоты в организме. Понятие о незаменимых жирных кислотах.

Список вопросов к коллоквиумам по органической химии II семестр:

42. 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
43. 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.
44. 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_3-C_9 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.
45. Общие представления о механизме реакций ароматического электрофильного замещения, кинетический изотопный эффект. Представление о у. и р. 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.
 46. 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.
 47. Сульфирование ароматических соединений. Сульфирующие агенты. Механизм реакции. Кинетический и термодинамический контроль в реакциях сульфирования на примере сульфирования фенола и нафталина. Превращение сульфогруппы.
 48. 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.
 49. Алкилирующие агенты, механизм реакции. Полиалкилирование. Реакции изомеризации в процессах алкилирования по Фриделю-Крафтсу. Синтез диарилметанов и триарилметанов. Триарилметановые красители. Ацилирование аренов по Фриделю-Крафтсу.
 50. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования в о- и п-положения. Электрофильное формилирование аренов: реагенты формилирования, механизм реакции и применений в органическом синтезе. Каталитическое гидрирование аренов.
 51. Восстановление бензола и его производных по Бёрчу, восстановление по Берчу нафталина. Окисление алкилбензолов и конденсированных аренов. Свободно-радикальное галогенирование алкилбензолов.
 52. Механизм присоединения-отщепления в реакциях ароматического нуклеофильного замещения. Примеры S_NAr реакций и активирующее влияние электроноакцепторных заместителей. Анионные у-комплексы Мейзенгеймера и их строение. Использование S_NAr реакций в органическом синтезе. Механизм S_{RN}1 в ароматическом ряду и область его применения. Инициирование ион-радикальной цепи. Механизм отщепления-присоединения на примере превращения галогенбензолов в фенолы и ароматические амины. Методы генерации и фиксации дегидробензола. Строение дегидробензола.
 53. Методы получения фенолов из аренсульфоокислот, арилгалогенидов, ионов арендиазония. Получение фенола в промышленности из кумола (изопропилбензола). Фенолы как О-Н кислоты, влияние заместителей на кислотность фенолов. Получение простых и сложных эфиров фенолов. Окисление фенолов. Многоатомные фенолы (пирокатехин, резорцин, гидрохинон). Окисление фенолов.
 54. 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

55. 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.
56. 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.
57. 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.
58. Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце ароматических аминов: галогенирование, сульфирование, нитрование, ацилирование, формилирование. Защита аминогруппы.
59. 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).
60. 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.
61. 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.
62. 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.
63. 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.

64. 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.
65. Индол. Синтез производных индола из арилгидразина и кетонов по Фишеру. Механизм реакции. Реакции электрофильного замещения для индола и его производных. Гидроксииндолы в природе. Индиго.
66. 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.
67. Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилина по Скруппу 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.
68. Нуклеофильное замещение атомов водорода в хинолине и пиридине в реакциях с амидом натрия и литийорганическими соединениями. Имидазол, таутомерия, амфотерность, нуклеофильный катализ гидролиза ацилхлоридов.
69. 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.
70. 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.
71. 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, изопропилиденная защита; б) окисление СНО группы ионами металлов, бромной водой, HNO₃.
72. 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.
73. Реакции, катализируемые комплексами переходных металлов (кросс-сочетание и реакция Хека в синтезе аренов, реакция Соногаширы, реакция метатезиса в синтезе циклоалкенов, палладий-катализируемое аминирование).

Варианты контрольных работ

I контрольная работа

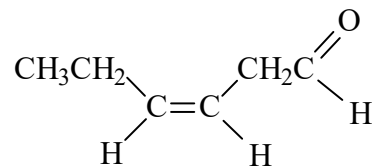
1. В Вашем распоряжении имеются (S)-бутанол-2 и следующие реагенты: а) конц. HBr; б) KBr и ДМСО; в) TsCl, пиридин, KBr и ацетон; г) KBr и H₂SO₄. Какие из приведенных реагентов позволяют превратить (S)-бутанол-2 в (R)-2-бромбутан с хорошим выходом и высокой оптической чистотой? Ответ подробно обоснуйте (схемы и механизмы реакций, побочные процессы).

2. Превратите *транс*-1,2-дифенилэтилен (*транс*-стильбен) в *мезо*- и D,L-1,2-дифенил-этанediолы-1,2. Для полученных Вами диолов приведите проекции Фишера (углеродная цепь расположена по вертикали) и дайте R,S-обозначения асимметрическим центрам.

3. 1-Бром-2-дейтеро-1-фенилпропан, формула Фишера которого изображена ниже, обработали раствором *трет*-бутилата калия в *трет*-бутаноле. Какие продукты (с учетом стереохимии) при этом образуются? Ответ подробно мотивируйте с использованием стереохимических проекций Ньюмена. Для исходного соединения дайте R,S-обозначения асимметрическим центрам.

4. Спектр ЯМР ¹H соединения с брутто-формулой C₉H₁₈O (**4**) содержит 2 синглета с τ 0.96 м. д. и 1.36 м. д., уширенный синглет с τ 2.3 м. д. и 2 дублета с τ 5.39 (³J_{H-H} = 16 Гц) и 5.62 м. д. (³J_{H-H} = 16 Гц) с соотношением интенсивностей сигналов 9:6:1:1:1. После встряхивания этого соединения с D₂O в спектре исчезает сигнал с τ 2.3 м. д. Предложите структуру соединения (**4**) и получите его, используя в качестве исходных соединений метилацетилен и *трет*-бутилацетилен.

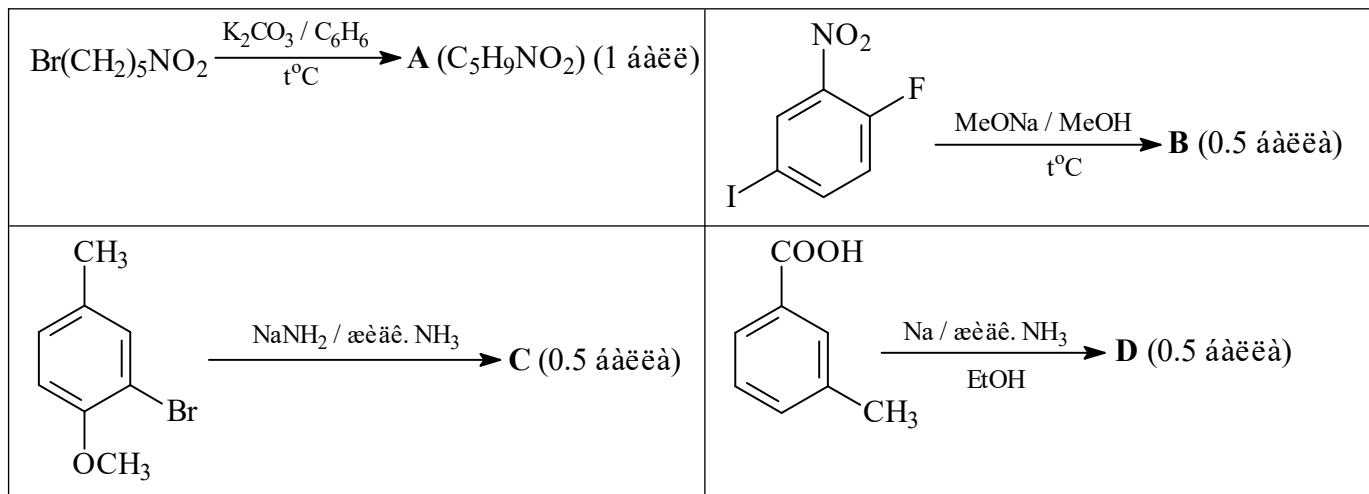
5. Одно из соединений, отвечающих за запах помидоров, имеет следующее строение



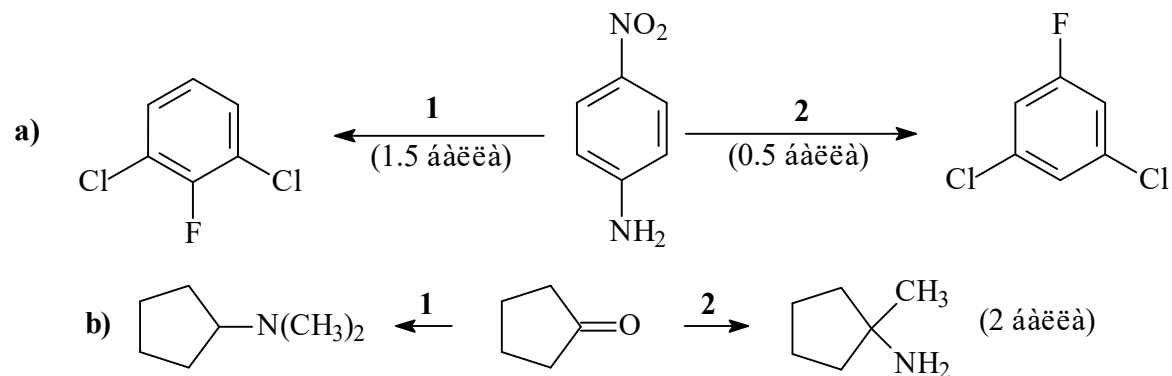
Получите данное соединение из этилена, ацетилена, этанола и других необходимых реагентов.

II контрольная работа

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



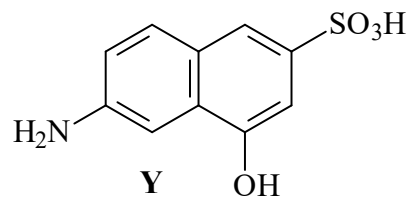
2. Осуществить следующие превращения (реагенты – любые, число стадий – произвольное). (4 балла).



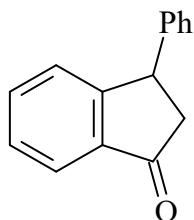
3. Используя неорганические реагенты, превратите толуол в 2,3,4,5,6-пентадейтерийбензойную кислоту. (1 балл).

4. Фенилгидроксиламин при нагревании в присутствии каталитических количеств кислоты перегруппировывается в изомерное ему соединение **X**, в спектре ЯМР ^1H которого обнаружены 2 широких синглета с τ 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**.

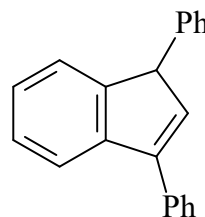
5 Из фталимида получите антраниловую (*орто*-аминобензойную) кислоту. Какова структура азокрасителя **Z**, получающегося при азосочетании диазотированной антраниловой кислоты с соединением **Y** при pH 5.



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



3-òáí èëèí ääí -1-î í



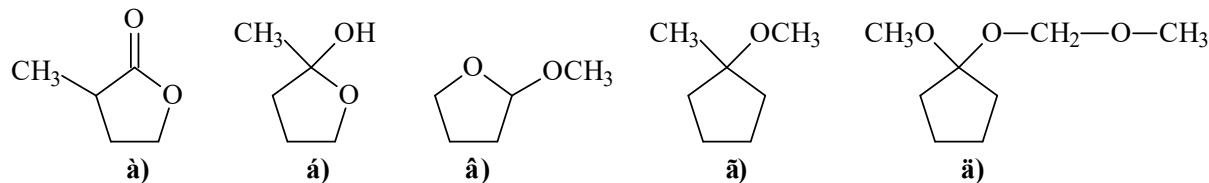
1,3-äèòáí èë-1Í -èí ääí

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

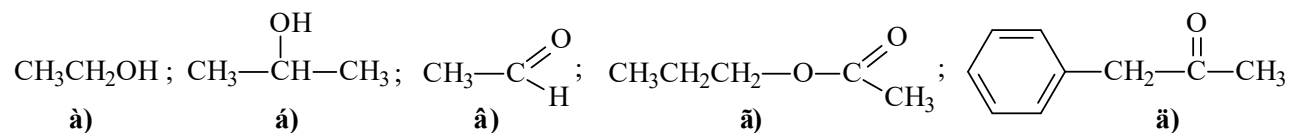
8. Циклопентадиен в присутствии оснований конденсируется с бензофеноном с образованием соединения **I** (молекулярная формула $\text{C}_{18}\text{H}_{14}$). Соединение **I** имеет высокий дипольный момент и способно реагировать как с электрофильными, так и с нуклеофильными реагентами. Так, соединение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

III контрольная работа

1. а) Напишите продукты гидролиза водной кислотой следующих соединений:



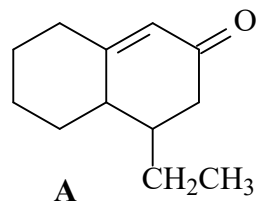
б) Выберите из приведенных ниже соединений те, которые при действии избытка иода в щелочной среде дадут положительную иодоформную реакцию.



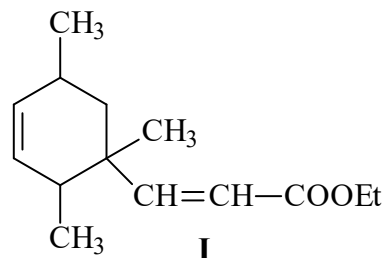
2. Бромирование ацетофенона в кислой среде дает вещество X. Приведите схему образования продукта Y, полученного взаимодействием соединения X с 1-пирролидиноциклогексеном-1 с последующей обработкой реакционной смеси водной кислотой. Напишите реагенты и условия синтеза исходного 1-пирролидиноциклогексена-1.

3. Исходя из бенzalдегида, 4-гидроксибенzalдегида, 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.

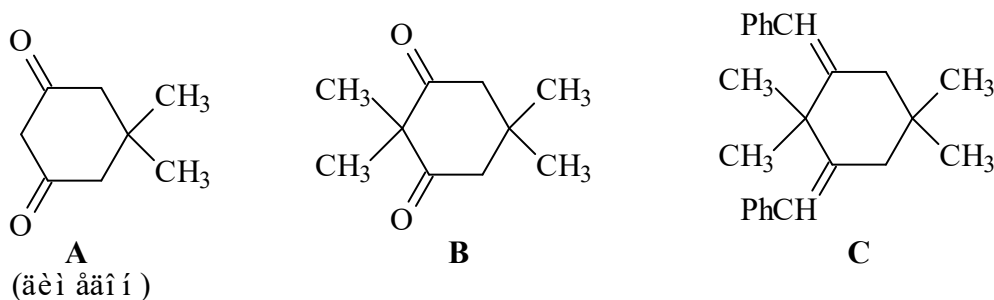


5. Предложите способ синтеза вещества **I**, имея в распоряжении трифенилфосфин, 2-бромпропен-1, гексадиен-2,4, формальдегид и этиловый эфир бромуксусной кислоты.



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

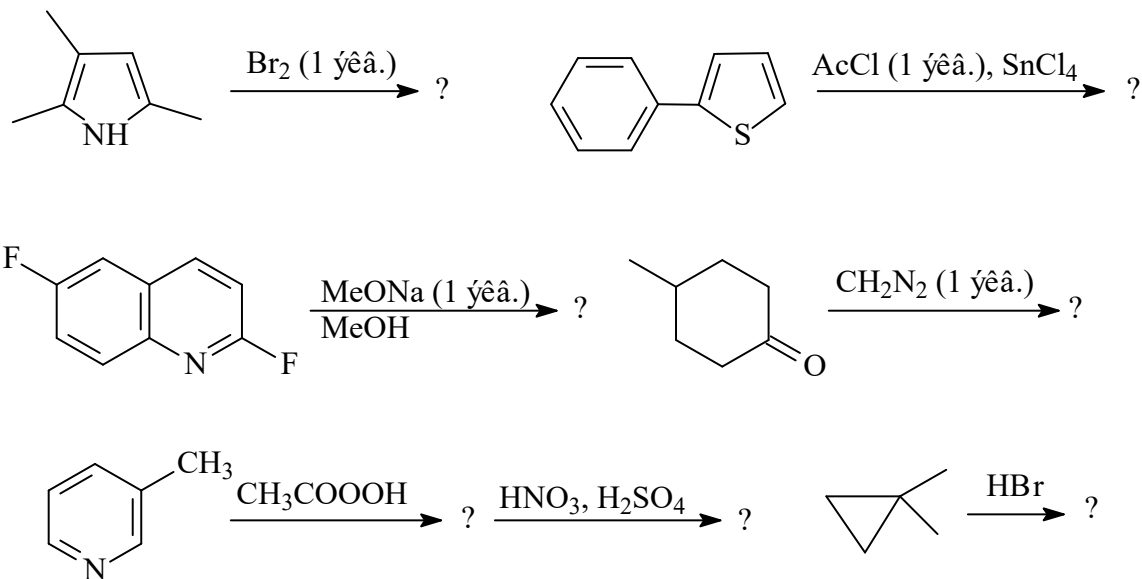
7. а) Из ацетона и малонового эфира, используя любые органические и неорганические реагенты, получите соединения **A**, **B** и **C**



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.

IV контрольная работа

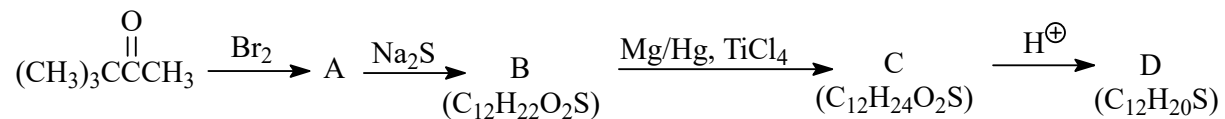
1. Какие продукты образуются в результате каждой из приведенных ниже реакций:



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

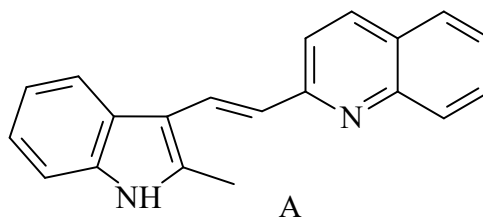
3. Нитрование N-ацетил-2,3-дигидроиндола нитрующей смесью дает продукт состава $C_{10}H_{10}N_2O_3$, имеющий следующий ПМР-спектр (м.д.): 2,5 (3H, с); 3,0 (2H, т, $J=7$ Гц); 3,7 (2H, т, $J=7$ Гц); 6,5 (1H, д, $J=8$ Гц); 7,3 (1H, уш. с); 7,8 (1H, д, $J=1$ Гц); 7,9 (1H, дд, $J=8$ Гц и $J=1$ Гц). Предложите структуру продукта. Ответ кратко аргументируйте.

4. Расшифруйте цепочку превращений:

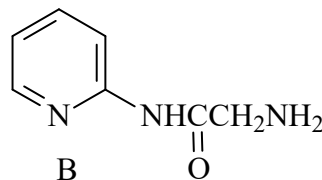


5. Из циклогексанона, метилиодида и других необходимых реагентов получите 1,3-диметилциклогексан (без учета стереохимии). Для *цис*-1,3-диметилциклогексана приведите наиболее устойчивую конформацию. Может ли *цис*-1,3-диметилциклогексан существовать в оптически активной форме?

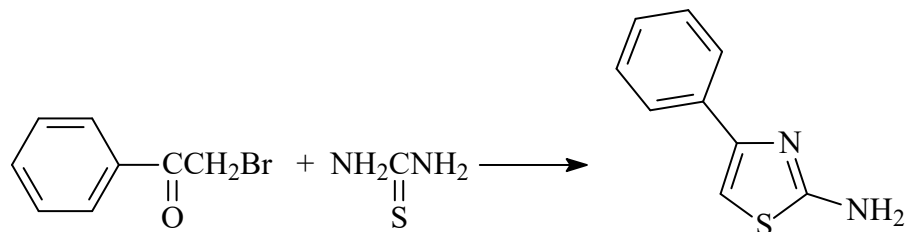
6. Из анилина, ацетальдегида, ацетона, диметилформамида и неорганических реагентов получите соединение А.



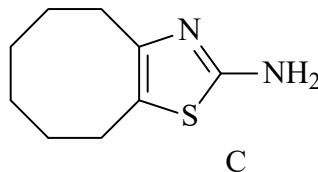
7. Из пиридина, глицина и других необходимых реагентов получите соединение В.



8. Один из методов получения тиазолов основан на взаимодействии α -галогенкетонов с тиомочевинной. Например, 2-амино4-фенилтиазол может быть получен по следующей схеме:



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



2.2. Самостоятельная работа

Темы для самостоятельного изучения:

Индуктивный и мезомерный эффекты.

Номенклатура органических соединений IUPAC. Основные принципы построения названий органических соединений. Стереохимия органических соединений.

Применение физических методов для определения химического строения органических соединений.

Электрофильное присоединение к алкенам, алкинам, диенам. Сравнение реакционной способности алкенов и алкинов. Общее представление о механизме реакций. Галогенирование, гидрогалогенирование, гидроборирование алкенов и алкинов.

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.

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.

Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе. Реакции карбонильных соединений с металлоорганическими реагентами. Кето-енольная 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.

Получение карбоновых кислот, синтез на основе металлоорганических соединений, с использованием малонового эфира. Производные карбоновых кислот: галогенангидриды, сложные эфиры, амиды Конденсации с участием сложных эфиров. Синтезы с ацетоуксусным и малоновым эфиром.

Алифатические и ароматические нитросоединения. Амины. Сравнение основных свойств алифатических и ароматических аминов. Алифатические и ароматические diaзосоединения. Азосочетание как реакция электрофильного замещения. Диазометан.

Методы получения фенолов. Электрофильное замещение в ароматическом кольце фенолов. Хиноны

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.

Ароматичность **гетероциклов**. Ориентация электрофильного замещения в пятичленных и шестичленных ароматических гетероциклах. Синтез. Нуклеофильное замещение атомов водорода в хинолине и пиридине.

Аминокислоты. Классификация (незаменимые, заменимые, гидрофильные, гидрофобные). Кислотно-основные свойства. Химические свойств.

Углеводы. Классификация углеводов: а) по количеству атомов С; б) по наличию С=О или СНО групп; в) по количеству циклических фрагментов.

3. Оценочные средства для промежуточной аттестации

3.1. Экзамен:

Вопросы для подготовки к экзамену (I семестр)

Способы изображения молекул органических соединений (молекулярные, структурные, электронные формулы). Типы углеродного скелета – ациклические, циклические, гетероциклические соединения. Изомерия. Гомология. Основные функциональные группы и классы органических соединений. Теория химического строения Бутлерова.

Основы номенклатуры органических соединений

Заместительная номенклатура органических соединений IUPAC. Основные принципы построения названий органических соединений. Родоначальные структуры, характеристические группы. Названия нефункциональных заместителей и функциональных групп, радикалов. Старшинство функциональных групп.

Основные правила составления заместительных названий органических соединений, выбор и нумерация главной цепи, правило наименьших локантов. Названия основных классов органических соединений, сложных поли- и гетерофункциональных соединений.

Типы связей, промежуточные частицы (катионы, анионы, радикалы, карбены) в органических реакциях. Электронные эффекты. Кислоты и основания.

Углерод. Электронная конфигурация атома углерода в основном и возбужденном состоянии; гибридизация углерода в органических соединениях.

Типы химических связей в органических соединениях. Физические характеристики связей: энергия, длина, полярность, поляризуемость. Гомолитический, гетеролитический разрыв связей. Понятие о промежуточных частицах, строение промежуточных частиц (радикалы, карбокатионы, карбанионы). Кислоты и основания (Бренстед, Льюис). Сопряженные кислоты и основания. Кислотно-основные равновесия (на примере спиртов, альдегидов, кетонов, кислот и аминов). Константа кислотности (pK_a). Влияние заместителей на кислотность и основность органических соединений.

Природа индуктивного эффекта. Классификация основных заместителей по знаку и относительной величине (сильный, слабый) индуктивного эффекта. Природа резонансного (мезомерного) эффекта. Распределение электронной плотности в органических молекулах (диполи и дипольные моменты). Способы обозначения индуктивного (+I и -I) и резонансного эффекта (+M и -M - резонансные структуры). Правила написания резонансных структур. Примеры групп с +M и -M-эффектами. Анализ влияния заместителей (сочетание индуктивного и резонансного эффектов, только индуктивные заместители, примеры заместителей с противоположными эффектами) на типичные свойства (стабильность катионов, анионов, кислотность и основность) органических соединений.

Сtereoхимия органических соединений.

Пространственное изображение тетраэдрического атома углерода. Клиновидные проекции, перспективные модели («лесопильные козлы»), проекции Ньюмена. Конформации, конформеры. Заслоненная, заторможенная, скошенная конформации.

Молекулы, не имеющие элементов симметрии. Асимметрические центры. Энантиомеры. Рацематы. Рацемизация. Хиральность. Различия в свойствах энантиомеров. Измерение угла оптического вращения.

Формулы Фишера. Правила обращения с формулами Фишера. Абсолютная конфигурация. R/S-номенклатура Кана-Ингольда-Прелога. Определение порядка старшинства заместителей у асимметрического атома углерода. Случай нескольких асимметрических атомов. Диастереомерные и энантиомерные пары на примере винных кислот. Мезо-формы.

Алканы. Строение, гомология, природа C-C и C-H связей (длина и энергия), изомерия, геометрия молекулы. Вращение вокруг C-C связей. Понятие о конформациях на примере конформаций этана и бутана. Величина энергетического барьера вращения вокруг C-C связи, в зависимости от пространственных факторов заместителей. Конформации *гош*-, *анти*-, *заслоненные*. Энергетические диаграммы.

Химические свойства алканов. Гомо- и гетеролитический разрыв связи. Хлорирование метана. Механизм цепной радикальной реакции. Доказательство цепного механизма галогенирования алканов (ингибиторы и промоторы радикальных реакций). Относительные скорости хлорирования C-H связей различного типа (первичных, вторичных, третичных). Строение алкильных радикалов, их стабильность. Гиперконъюгация. Селективность хлорирования и бромирования алканов. Избирательность реакции и температура. Другие радикальные реакции алканов. Сульфохлорирование. Нитрование по Коновалову. Крекинг термический и каталитический. Окисление, горение. Распространение алканов в природе и их источники. Применение алканов.

Методы получения алканов (использование металлорганических соединений, гидрирование непредельных соединений, метод Фишера-Тропша, электролиз солей карбоновых кислот, восстановление карбонильных соединений и другие методы). Современный метод синтеза углеводородов сложного строения с использованием литийдиалкилкупратов (простейший пример реакции кросс-сочетания)

. Относительный ряд стабильности алкильных радикалов.

Алкены. Электронное строение двойной связи C=C. Энергия π- и σ-связи в этилене. Геометрическая изомерия. (*цис-транс*- и *Z/E*-номенклатура). Зависимость стабильности алкенов от степени замещения двойной связи (оценка относительной стабильности на основании теплот гидрирования).

Гетерогенное и гомогенное гидрирование алкенов. Гетерогенные катализаторы на основе соединений металлов платиновой группы, комплекс Уилкинсона, никель Ренея. Стереохимия гидрирования. Понятие о электрофильных и нуклеофильных реагентах. Электрофильное присоединение к алкенам. Общее представление о механизме реакций, π- и σ-комплексы, ониевые ионы, скорость определяющая стадия. Стереоселективность процесса. Ad_E2 механизм.

Присоединение хлора и брома к алкенам. Механизм, стереохимия, влияние заместителей на стереохимию присоединения (на примере 1-фенилпропена). Связь стереохимии присоединения с возможностью существования мостиковых ионов. Присоединение брома к *цис*- и *транс*-бутенам-2.

Гидрогалогенирование. Региоселективность электрофильного присоединения к алкенам. Правило Марковникова. Стабильность интермедиата (карбокатиона). Влияние заместителей при C=C связи на скорость присоединения. Важнейшие примеры: присоединение

галогеноводородов к стиrolу, виниловым эфирам и винилхлориду. Исключения из формального правила Марковникова: присоединение к электронодефицитным алкенам; присоединение боранов; радикальное присоединение. Современное объяснение правила Марковникова. Стабильность карбокатионов.

Побочные реакции при электрофильном присоединении к алкенам: сопряжённое присоединение нуклеофила, перегруппировки карбокатионов (гидридные и алкильные сдвиги).

Кислотно-катализируемая гидратация алкенов. Условия и ограничения. Альтернативный непрямой метод гидратации – гидроксимеркурирование. Алкоксимеркурирование.

Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора (боранов). Региоспецифические гидроборирующие агенты. Превращение борорганических соединений в алканы (механизм), спирты (механизм), алкилгалогениды.

Гидрирование алкенов и алкинов. Гидроборирование алкенов. Механизм и стереохимия. Селективные гидроборирующие агенты. Синтез алканов, спиртов, алкилгалогенидов с помощью бороорганических соединений. Гидроборирование алкинов (получение алкенов и карбонильных соединений) и превращение алкенилборанов в алкены и карбонильные соединения.

Озонолиз алкенов. Окислительное и восстановительное расщепление озонидов.

Окисление алкенов до диолов (гидроксилирование) по Вагнеру, Криге (тетраоксид осмия, представление о каталитическом варианте реакции). Гидроксилирование через гидролиз эпоксидов по Прилежаеву. Стереохимия гидроксилирования алкенов. Доказательства отдельных стадий *син*- и *анти*-гидроксилирования промежуточные продукты при *син*- и *анти*-гидроксилировании. *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.

Свободнорадикальные реакции: присоединение бромистого водорода по Харашу, инициаторы реакции, механизм. Аллильное галогенирование: получение хлористого аллила из пропилена в газовой фазе, аллильное бромирование по Волю-Циглеру.

Карбены. Методы генерирования. Понятие о синглетных и триплетных карбенах, стереохимия присоединения к алкенам. Карбеноиды.

Синтез алкенов: реакции элиминирования (спирты, галогеналканы, четвертичные аммониевые основания, региоселективность, правила Зайцева и Гофмана), стереоселективное гидрирование алкинов, реакция Виттига-Хорнера.

Синтез илидов фосфора на основе трифенилфосфина. Реакция Виттига. Использование реакции Виттига для получения непредельных органических соединений, содержащих различные функциональные группы (алкенов, простых эфиров, сложных эфиров, диенов, аллиловых спиртов, α,β -непредельных карбонильных соединений).

Алкины. Электронная природа тройной углерод-углеродной связи. Строение ацетилена. Методы синтеза алкинов (использование реакций элиминирования, ацетиленидов металлов, реакции, катализируемые переходными металлами, миграция тройной связи, реакция Фаворского-Реппе). Стереоселективное гидрирование алкинов. С-Н-кислотность алкинов. Ацетилениды натрия, лития, получение и использование в органическом синтезе. Радикальные реакции алкинов (окислительное сдвигание терминальных алкинов). Электрофильное присоединение к алкинам. Сравнение реакционной способности алкенов и алкинов. Гидратация алкинов (реакция

Кучерова). Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора. Гидроалюминирование алкинов с ДИБАЛ-Н. Превращение бор-органических производных в алкены, карбонильные соединения. Ацетилен-алленовая изомеризация. Смещение тройной связи в терминальное положение. Симметричное и несимметричное сочетание алкинов в присутствии солей меди. Нуклеофильное присоединение к алкинам. Синтез виниловых эфиров.

Алкадиены. Методы получения диенов (в промышленности и в лаборатории, использование реакций, катализируемых переходными металлами и их комплексами). Диены: а) сопряжённые, б) аллены, в) несопряжённые. Сопряжение. *s-цис*- и *s-транс*- конформации. 1,2- и 1,4-присоединение к сопряженным диенам. Реакция Дильса-Альдера как метод образования C–C связей и синтеза шестичленных циклов. Диены и диенофилы. Необходимая конформация нециклического диена. Механизм реакции. Реакция с циклическими диенами (циклопентадиеном, циклогексадиеном). Экзо- и эндо-аддукты. Реакция Дильса-Альдера. Область применения и стереохимия реакции. Синтез бициклических и полициклических соединений с помощью реакций Дильса-Альдера.

Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду. Природа нуклеофила. Нуклеофильность и основность. Факторы, определяющие реакционную способность нуклеофильного реагента. Поляризуемость и сольватация нуклеофила. Конкуренция S_N и E реакций. Межфазный катализ. Классификация органических растворителей. Влияние природы растворителя на протекание реакций нуклеофильного замещения и природы уходящей группы. Оценка нуклеофугности группы.

Содействие соседних групп. Важнейшие примеры синтетического использования реакций нуклеофильного замещения. Методы синтеза алкилгалогенидов из алканов, алкенов, алкинов, алкилгалогенидов (реакция Финкельштейна), различных типов карбонильных соединений. Реакции нуклеофильного замещения S_N2 -типа, примеры реакций (получение аминов, нитрилов, эфиров карбоновых кислот, простых эфиров, тиоэфиров, алкилгалогенидов, нитросоединений и других классов органических соединений). Кинетика и стереохимия S_N2 -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 S_N2 -процессах.

Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода в алкилгалогенидах, как метод создания связи углерод-углерод, углерод-азот, углерод-кислород, углерод-сера, углерод-фосфор (получение алкилгалогенидов, спиртов, тиолов, простых эфиров, нитросоединений, аминов, нитрилов, сложных эфиров и др.). Типы нуклеофилов (анионы, нейтральные молекулы, растворители). Уходящие группы. Классификация по механизму: S_N1 и S_N2 . Вид энергетического профиля реакции. Стереохимия реакций. Вальденовское обращение. Влияние пространственных факторов на скорость реакций. Карбокатионы, факторы, определяющие их устойчивость. Перегруппировки карбокатионов. Методы генерирования карбокатионов. Понятие о ионных парах.

Винил-, фенил-, аллил- и бензил- галогениды и α -галогенкарбонильные соединения. в условиях реакций нуклеофильного замещения.

Реакции элиминирования. Примеры α -, β - и γ -элиминирования. Конкуренция с реакциями нуклеофильного замещения. Механизмы элиминирования (E1, E2). Основные закономерности протекания этих реакций (кинетическое уравнение, региоселективность, правила Гофмана и Зайцева, стереоселективность, использование в синтезе. Использование реакций элиминирования для синтеза алкенов, диенов и алкинов. Использование реакций E2 элиминирования для получения алкенов определенной геометрии.

Металлоорганические соединения на примере литий- и магнийорганических производных. Литийдиалкилкупраты и их использование в органическом синтезе. Реакции реактивов Гриньяра с соединениями, имеющими подвижный водород, с окислителями (неметаллами и солями переходных металлов), с галогенидами Zn, Hg, Si, P (как общий метод получения элементоорганических соединений). Реакции реактива Гриньяра с карбонильными соединениями, сложными эфирами, амидами, хлорангидридами карбоновых кислот, нитрилами, диоксидом углерода, окисью этилена.

Литийорганические соединения. Получение из алкил- и арилгалогенидов.

Купраты. Особенности их реакционной способности по сравнению с алкиллитиевыми производными. Взаимодействие литийдиалкилкупратов с алкил, винил и арилгалогенидами, как простейший пример реакций кросс-сочетания. 1,4-Присоединение купратов к α,β -непредельным карбонильным соединениям и эфирам α,β -непредельных карбоновых кислот. Синтез кетонов из хлорангидридов с использованием купратов разнообразного строения.

Спирты, простые эфиры, оксираны, тиолы. Способы синтеза одноатомных спиртов (из алкенов, алкилгалогенидов, с использованием реактивов Гриньяра, восстановлением карбонильных соединений, карбоновых кислот и их производных, а также оксиранов). Промышленные способы синтеза метанола, этанола.

Спирты, как слабые O-H кислоты и как основания Льюиса. Методы создания хорошей уходящей группы. Замещение гидроксильной группы в спиртах на галоген. Реакция спиртов с галогенидами фосфора и хлористым тиоилом. Нуклеофильное замещение с участием оптически активных вторичных спиртов. Механизм и стереохимия замещения. Реагенты регио- и стереоспецифического замещения (комплексы трифенилфосфина с галогенами и четыреххлористым углеродом). Дегидратация спиртов. Защита гидроксильной группы в спиртах. Окисление спиртов. Важнейшие методы и реагенты, применяемые для окисления спиртов в альдегиды и карбоновые кислоты на основе реагентов окисления Cr(VI).

Диолы. Типы диолов. Методы синтеза диолов: гидроксирование алкенов, использование реакции Фаворского-Реппе, восстановление α,ω -дикарбоновых кислот или их эфиров, восстановительная (пинаконовая) димеризация кетонов. Особенности химических свойств вицинальных диолов (с соседними гидроксильными группами). Пинакон-пинаколиновая перегруппировка, дегидратация до диенов, окислительное расщепление 1,2-диолов периодатами или тетраацетатом свинца.

Простые эфиры. Синтез из спиртов, алкенов и алкилгалогенидов. Реакция Вильямсона. Эфиры как основания Льюиса. Свойства: расщепление кислотами, образование перекисей. Краун-эфиры и их применение. Кислотное расщепление простых эфиров. Комплексы простых эфиров с кислотами Льюиса.

Оксираны. Методы получения (эпоксилирование алкенов, циклизация галогенгидринов). Реакции раскрытия эпоксидов: раскрытие цикла в них под действием электрофильных и нуклеофильных агентов.

Альдегиды и кетоны. Методы получения альдегидов и кетонов: окисление спиртов, озонлиз алкенов, использование реакций гидроборирования, магнийорганических соединений, купратов, окислительное расщепление диолов, пинаколиновая перегруппировка, восстановление карбоновых кислот и их производных, пиролиз солей карбоновых кислот, гидролиз *гем*-дигалогенидов, реакция Кучерова, Вакер-процесс. Синтез карбонильных соединений с помощью реакций конденсации, с использованием ацетоуксусного эфира (кетонное расщепление ацетоуксусных фрагментов). Особые способы синтеза ароматических карбонильных соединений (электрофильное формилирование и ацилирование ароматических соединений, окисление метильных групп, связанных с ароматическим кольцом).

Строение альдегидов и кетонов. Физические свойства альдегидов, сравнение со спиртами. Сравнение энергий ординарных и двойных связей C–C и C–O.

Присоединение нуклеофилов к карбонильной группе. Обратимость реакции, механизм. Различие в реакционной способности между альдегидами и кетонами. Электронные и пространственные эффекты заместителей и их влияние на реакционную способность карбонильной группы. Примеры реакций (гидратация, присоединение спиртов, гидросульфита натрия, цианистого водорода, ацетилена). Кислотный и основной катализ при присоединении воды и спиртов. Гидратные формы карбонильных соединений. Примеры стабильных и нестабильных 1,1-диолюв и полуацеталей. Кетали (ацетали) – образование, разложение. Присоединение азотистых нуклеофилов. Имины и енамины, их использование в органическом синтезе. Оксимиы, гидразоны.

1,3-Дитианы. Синтез, СН-кислотность. Обращение полярности карбонильного атома углерода. Использование анионов дитианов в синтезе.

Перегруппировка Бекмана. Механизм. Применение в промышленности.

Синтез илидов фосфора из фосфинов. Реакция Виттига.

Реакция карбонильных соединений с магнией- и литийорганическими соединениями.

Восстановление карбонильных соединений, особенности использования боргидрида натрия и алюмогидрида лития. Превращение C=O группы в CH₂. Восстановление по Кижнеру-Вольфу, по Клемменсену, через дитианы.

Окислительно-восстановительная реакция неенолизуемых альдегидов в щелочной среде (реакция Канниццаро). Прямая, перекрестная и внутримолекулярная реакция Канниццаро). Использование в органическом синтезе.

Окисление карбонильных соединений. Методы окисления альдегидов (использование хроматов, перманганата калия, солей серебра). Окисление кетонов перкислотами по Байеру-Виллигеру. Синтез гидроксикислот с различным удалением гидроксильных и карбоксильных групп.

Защита C=O группы и примеры применения в синтезе.

Влияние C=O на кислотность α-C-H связей в карбонильных соединениях (КС). Сравнение кислотности КС и спиртов. Кето-енольная таутомерия кетонов, дикетонов и кетозфигов. Енолизация, катализируемая кислотами и основаниями.

Реакции, протекающие через образование енольной формы. Дейтерообмен, галогенирование и рацемизация карбонильных соединений. Кинетическое уравнение. Направление енолизации несимметричных кетонов. Галоформная реакция.

Альдольная конденсация в кислой и щелочной среде. Кротоновая конденсация. Понятие «метиленовой» и «карбонильной» компоненты. Недостатки классического варианта альдольно-кротоновой конденсации. Направленная альдольная конденсация.

Енамины и их использование в синтезе.

Реакции Манниха, Кневенагеля. Реакция Перкина. Нитрозирование. Бензоиновая конденсация как пример обращения полярности карбонильной группы.

α,β-Непредельные альдегиды и кетоны. Способы синтеза. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения на примере аминов, цианистого водорода, металлорганических соединений, купратов). Аннелирование по Робинсону. Сопряженное присоединение енолятов и енаминов. Доноры и акцепторы Михаэля.

7. Карбоновые кислоты и их производные. Синтез карбоновых кислот. Окисление спиртов, карбонильных соединений, непредельных и алкилароматических соединений. Гидролиз нитрилов и других производных, использование металлоорганических соединений, синтеза с малоновым и ацетоуксусным эфиром, галоформная реакция, промышленные способы синтеза важнейших кислот.

Строение карбоксильной группы. Физико-химические свойства кислот: ассоциация, диссоциация, влияние заместителей на кислотность. замещение гидроксильной группы, восстановление, синтез производных. Декарбоксилирование (термическое, по Кольбе, реакция Бородина-Хундиккера, пиролитическая кетонизация.) Реакции по α -углеродному атому (Гелль-Фольгард-Зелинский).

Производные карбоновых кислот.

Галогенангидриды. Синтез хлорангидридов из кислот. Механизм нуклеофильного замещения при sp^2 -углеродном атоме в $C=O$ группе. Взаимодействие с нуклеофильными реагентами, восстановление, реакции с металлоорганическими соединениями. Метод удлинения углеродной цепи по Арндту-Эйстерту. Диазометан как нуклеофил (реакция Арндта-Эйстера); перегруппировка Вольфа. Синтез ацилазидов. Перегруппировка Курциуса.

Ангидриды карбоновых кислот и кетены. Их использование в качестве ацилирующих реагентов. Получение несимметричных ангидридов. Муравьиноуксусный ангидрид, как формирующий реагент. Ряд ацилирующих реагентов, по убыванию электрофильности. Реакция Перкина.

Сложные эфиры. Синтез и свойства. Получение из карбоновых кислот (алкилирование карбоксилат-ионов, реакция этерификации по Кляйзену (механизм), взаимодействие с диазометаном), из галогенангидридов и ангидридов. Равновесные и не равновесные методы получения сложных эфиров. Внутримолекулярные сложные эфиры – лактоны (методы получения и их использование в органическом синтезе). Реакция переэтерификации. Гидролиз сложных эфиров, взаимодействие с аминами и металлоорганическими соединениями.

Сложноэфирная конденсация. Конденсация двух различных сложных эфиров. Направленная сложноэфирная конденсация. Конденсация сложного эфира и кетона. Сложноэфирная конденсация Кляйзена. Область применения и механизм реакции. Перекрестная конденсация сложных эфиров с эфиром щавелевой кислоты или эфирами ароматических кислот. Конденсация кетонов со сложными эфирами как метод синтеза 1,3-дикетонов.

Свойства ацетоуксусного эфира (АУЭ). Таутомерия. Влияние растворителей на положение равновесия. Синтезы с использованием АУЭ. Кетонное и кислотное расщепление. Примеры С- и О-алкилирования и ацилирования енолята АУЭ. Дианион АУЭ и его отдельное алкилирование. Синтезы с использованием малонового эфира.

Синтез амидов карбоновых кислот. Свойства (гидролиз, дегидратация, восстановление). Секстетные перегруппировки – Гофмана, Курциуса.

Непредельные кислоты. Синтез – реакции Кнёвенагеля, Виттига, Перкина, из β -оксикислот. Окисление продуктов кротоновой конденсации. Особенности свойств в зависимости от положения $C=C$ связи. (присоединение HBr , нуклеофилов).

Двухосновные кислоты. Синтез важнейших дикарбоновых кислот. Особенности химических свойств и использование в синтезе (диэтилоксалат, малоновый эфир, N-бромсукцинимид). Внутримолекулярная конденсация сложных эфиров двухосновных кислот по Дикману. Ацилоиновая конденсация эфиров дикарбоновых кислот как метод синтеза средних и макроциклов. Фталевая и терефталевая

кислоты, получение в промышленности. Фталимид и его использование в синтезе. Фумаровая и малеиновая кислоты, их эфиры и использование в синтезе.

Оксикислоты. Методы синтеза α -оксикислот, известные из предыдущих разделов программы (гидролиз α -галогенкарбоновых кислот, циангидринный синтез). Понятие о β - и γ -оксикислотах. Синтез, особенности химических свойств. Реакция Реформатского с α -галогензамещенными сложными эфирами. Сопряженное присоединение енолятов к α,β -енонам (реакция Михаэля).

Оксокислоты. Методы получения и свойства.

Нитрилы. Методы получения: дегидратация амидов кислот, использование межфазного катализа. Свойства: гидролиз, восстановление комплексными гидридами металлов до аминов и альдегидов, взаимодействие с магнием- и литийорганическими соединениями.

Вопросы для подготовки к экзамену (II семестр):

Промышленные методы получения ароматических углеводородов: каталитический риформинг нефти и выделение аренов из продуктов коксования каменного угля. Лабораторные методы получения: реакция Вюрца-Фиттига, кросс-сочетания, катализируемые комплексами переходных металлов. Восстановление жирноароматических кетонов по Клемменсену и Кижнеру-Вольфу. Алкилирование и ацилирование бензола и других аренов по Фриделю-Крафтсу. Концепция ароматичности на примере строения бензола. Формула Кекуле. Правило Хюккеля для моноциклических аннуленов. Конденсированные ароматические углеводороды. Признаки и критерии ароматичности (термодинамический, квантово-механический, структурный и магнитный). Понятие об антиароматичности. Ароматические катионы и анионы C₃-C₉ и методы генерирования этих ионов. Пяти- и шестичленные гетероциклические соединения, их бензопроизводные. Общие представления о механизме реакций ароматического электрофильного замещения. Изотопный обмен водорода как простейшая реакция электрофильного замещения. Влияние заместителя на скорость и направление электрофильного замещения. Факторы парциальных скоростей.

Электрофильное замещение в замещенных бензолах. Согласованная и несогласованная ориентация. Нитрование ароматических соединений: бензола, замещенных бензолов, бифенила и нафталина. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Понятие об *ipso*-атаке и *ipso*-замещении в реакции нитрования. Сульфирование ароматических соединений. Механизм реакции. Кинетический и термодинамический контроль в реакциях сульфирования фенола и нафталина. Галогенирование (хлорирование и бромирование): бензола, замещенных производных бензола, конденсированных аренов и бифенила. Окислительное иодирование аренов. Реакции алкилирования аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты. Побочные процессы при алкилировании бензола по Фриделю-Крафтсу (полиалкилирование и изомеризация). Ацилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования в *o*- и *p*-положения. Восстановление ацильных производных бензола как путь к синтезу длинноцепочечных алкилбензолов. Электрофильное формилирование аренов: реагенты формилирования, механизм реакции и применений в органическом синтезе. Каталитическое гидрирование аренов как путь к синтезу замещенных циклогексанов. Восстановление бензола, нафталина и их производных по Бёрчу. Окисление алкилбензолов и конденсированных аренов. Свободно-радикальное галогенирование алкилбензолов.

Спектр доказанных механизмов нуклеофильного замещения в ароматическом ряду. Бимолекулярный механизм присоединения-отщепления на примере активированных субстратов. Примеры S_{NAr} реакций и активирующее влияние электроноакцепторных заместителей. Анионные σ -комплексы Мейзенгеймера и их строение. Использование S_{NAr} реакций в органическом синтезе. Механизм $S_{RN}1$ в ароматическом ряду и область его применения. Иницирование ион-радикальной цепи. Механизм отщепления-присоединения на примере превращения галогенбензолов в фенолы и ароматические амины. Строение дегидробензола и методы генерации.

Амины. Классификация аминов. Амины как основания и нуклеофилы. 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. Реакция Риттера как метод синтеза первичных аминов с третичным углеродным радикалом. Сравнение основных свойств алифатических и ароматических аминов. Влияние заместителей в ароматическом ядре на основность аминов. Алкилирование и ацилирование аминов. Термическое разложение гидроксидов тетраалкиламмония по Гофману и N-окисей третичных аминов по Коупу. Взаимодействие первичных, вторичных и третичных аминов с азотистой кислотой. Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце ароматических аминов: галогенирование, сульфирование, нитрование, ацилирование, формилирование. Защита аминогруппы. 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 *m*-динитробензоле как подход к синтезу 1,3-дизамещенных бензолов. Диазометан. Строение. Реакции с фенолами, кислотами, галогенангидридами, кетонами. Каталитические реакции с алкенами (механизм и стереохимия). Диазоуксусный эфир. Синтез и использование в органическом синтезе.

Ароматические diazosоединения. Условия и механизм diaзотирования первичных ароматических аминов в зависимости от строения амина. Механизм, природа нитрозирующего агента. Строение и устойчивость солей diaзония. Реакции ароматических diazosоединений с выделением азота (замена diaзогруппы на гидроксил-, галоген-, циано-, нитрогруппу и водород). Реакции diazosоединений без выделения азота: восстановление до арилгидразинов, азосочетание. Образование линейных и циклических триазенов. Азосочетание как реакция электрофильного замещения. Азо- и diazosоставляющие, условия сочетания с аминами и фенолами. Азокрасители и индикаторы.

Фенолы и хиноны. Методы получения фенолов из аренсульфокислот, арилгалогенидов, ионов арендиязония, окисление формильных производных аренов по Байеру-Виллигеру с последующим гидролизом. Получение фенола в промышленности из кумола (изопропилбензола). Фенолы как O-H кислоты, влияние заместителей на кислотность фенолов. Фенолят-анион как нуклеофил. Получение простых и сложных эфиров фенолов. Расщепление простых эфиров фенолов концентрированной иодистоводородной кислотой. Окисление фенолов. Многоатомные фенолы (пирокатехин, резорцин, гидрохинон). Окисление фенолов. Хиноны. Синтез 1,4-бензохинона, 1,4-нафтохинона. Использование хинонов в качестве окислителей (хлоранил, и DDQ), ненасыщенных кетонов, диенофилов в реакции Дильса-Альдера. Ароксильные радикалы. Использование фенолов в качестве антиоксидантов. 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.

Алициклические углеводороды. Классификация алициклов. Энергия напряжения, типы напряжения в циклоалканах. Малые циклы -циклопропан и циклобутан, методы синтеза и строение, Особенности химических свойств соединений с трехчленным циклом. Синтез соединений ряда циклопентана и циклогексана (обычные циклы). Конформации циклогексана, моно- и дизамещенных циклогексанов и их взаимные переходы. Влияние конформационного положения функциональных групп на реакционную способность на примере реакций замещения, отщепления, окисления (связь структура-свойства). Алициклы со средним размером кольца (C₇-C₁₂). Специальные методы синтеза соединений со средним размером цикла и макроциклов. Ацилоиновая конденсация как универсальный метод синтеза алициклов, начиная с циклобутана (силильный вариант).

Ароматические гетероциклические соединения. Электроноизбыточные пятичленные ароматические соединения на примере пиррола, фурана и тиофена. Синтез из 1,4-дикарбонильных соединений (Пааль-Кнорр). Ориентация электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование и др. Конденсированные пятичленные гетероциклические соединения на примере индола. Синтез производных индола из арилгидразина и кетонов по Фишеру. Механизм реакции. Реакции электрофильного замещения для индола и его производных. Индиго. Шестичленные гетероциклические соединения на примере пиридина. 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, получение, нитрование и использование продукта нитрования в синтезе C₄-замещенных пиридинов. Конденсированные шестичленные гетероциклические соединения: хинолин и изохинолин. Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилина по Краупу 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 и атомов галогенов в хинолине и пиридине. Реакции с амидом натрия и литийорганическими соединениями.

Аминокислоты. Классификация и специфические свойства аминокислот различного строения. Заменяемые и незаменимые α-аминокислоты. Кислотно-основные свойства. Амфотерность, изоэлектрическая точка, подтверждение цвиттер-ионного строения, электрофорез. Химические свойства α-аминокислот (свойства карбоксильной и амино-групп, хелаты, бетаины, поведение при нагревании, синтез сложных эфиров и N-ацилирование – путь к пептидному синтезу). Синтез из галогенкарбоновых кислот (аммонолиз и фталимидный метод синтеза с участием их солей или сложных эфиров), синтез Штреккера. Получение α-аминокислот в оптически активной форме: энантиоселективный синтез аминокислот с использованием хиральных катализаторов и ферментативное разделение рацемических α-аминокислот и α-аминонитрилов. Пептидный синтез. Получение пептидов со строго определенной последовательностью аминокислот. Защитные группы в пептидном синтезе. Классический пептидный синтез. Использование дициклогексилкарбодиимида (ДЦК) в качестве конденсирующего средства. Твердофазный пептидный синтез (метод Меррифилда). Определение N- и C-концевых аминокислот. Белки. Строение и пространственная организация.

Углеводы. D- и L-ряды 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 и рибозы. Формулы Хеуорса. Пиранозы и фуранозы. Эпимеры, аномеры, мутаротация. Химические свойства глюкозы как альдегидоспирта. Получение озаонов. Дегградация по Волю и Руффу. D-фруктоза как представитель

кетоз. Открытая и циклическая формулы. Реакция серебряного зеркала для фруктозы. Дисахариды (сахароза, трегалоза, лактоза). Восстанавливающие и невосстанавливающие моно- и дисахариды.

Современные методы идентификации органических соединений (основные понятия и возможности). Инфракрасная спектроскопия (ИК). Электронная спектроскопия (УФ). Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P). Масс-спектрометрия. Принципы установления строения органических веществ по данным УФ, ИК, ПМР и масс-спектрометрии. Рентгеноструктурный анализ.

3.2. Шкала и критерии оценивания

Шкала оценивания знаний, умений и навыков является единой для всех дисциплин (приведена в таблице ниже)

ШКАЛА И КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТА ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю) Органическая химия				
Оценка	2	3	4	5
Результат				
Знания	Отсутствие знаний	Фрагментарные знания	Общие, но не структурированные знания	Сформированные систематические знания
Умения	Отсутствие умений	В целом успешное, но не систематическое умение	В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы умение (допускает неточности непринципиального характера)	Успешное и систематическое умение
Навыки (владения)	Отсутствие навыков	Наличие отдельных навыков	В целом, сформированные навыки, но не в активной форме	Сформированные навыки, применяемые при решении задач

Разработчик: д.х.н. профессор Лукашев Николай Вадимович, кафедра органической химии химического факультета МГУ, nvluk@org.chem.msu.ru nvlukashev@gmail.com Тел. Раб. +7 (495) 939 53 10