

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

УТВЕРЖДЕНО
решением ученого совета ННГУ
протокол от "26" апреля 2022 г. № 6

Рабочая программа дисциплины
«Органическая химия (кандидатский экзамен)»

Уровень высшего образования
Подготовка научных и научно-педагогических кадров

Научная специальность
1.4.3 Органическая химия

Форма обучения
Очная

Нижний Новгород
2022 год

1. Место и цель дисциплины в структуре ПА

Дисциплина «Органическая химия (кандидатский экзамен)» относится к числу элективных дисциплин образовательного компонента программы аспирантуры и изучается на 4 году обучения в 7 семестре.

Цель дисциплины.

Целью освоения дисциплины является получение теоретических и практических знаний по органической химии для решения вопросов, связанных с синтезом новых органических веществ, и изучением их свойств и превращений, практическими навыками ведения химического эксперимента в органической лаборатории, пользования справочной и научной литературой по органической химии. Курс базируется на основополагающих разделах 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.

2. Планируемые результаты обучения по дисциплине

Выпускник, освоивший программу, должен

Знать:

- современное состояние науки в области органической химии и в смежных областях,
- требования к содержанию и правила оформления рукописей к публикации в рецензируемых научных изданиях,
- требования к корректному выбору методов обработки экспериментальных данных и/или методов численного моделирования химических процессов; современные направления развития методом обработки экспериментальных данных и/или методов численного моделирования в своей профессиональной области,
- основные приемы химического эксперимента, методы получения органических соединений и исследования их свойств,
- химические, физические и технические аспекты химических промышленных процессов; основные требования правил безопасности при работе с оборудованием различных классов сложности и опасности; цели и задачи научных исследований по направлению деятельности, базовые принципы и методы их организации; требования к представлению отчетных материалов; основные методы обработки экспериментальных данных.

Уметь:

- представлять научные результаты по теме диссертационной работы в виде публикаций в рецензируемых научных изданиях,
- представлять результаты НИР (в т.ч., диссертационной работы) академическому и бизнес-сообществу,
- корректно использовать современные методы обработки экспериментальных данных и/или современные методы численного моделирования сложных химических процессов в своей профессиональной области,
- осуществлять исследования реакций с участием органических соединений,
- использовать новое сложное технологическое (в том числе – нанотехнологическое) оборудование для получения перспективных материалов (в том числе – наноматериалов) различного функционального назначения; использовать современные физические модели, а также результаты фундаментальных и прикладных исследований для

разработки новых методик аттестации структуры и свойств перспективных материалов различного функционального назначения.

Владеть:

- методами планирования, подготовки, проведения НИР, анализа полученных данных, формулировки выводов и рекомендаций научной специальности,
- современными методами обработки экспериментальных данных и/или современными методами численного моделирования химических процессов; систематическими знаниями в области современных методов обработки экспериментальных данных в области органической химии,
- навыками разработки фундаментальных основ технологических процессов реакций органических соединений, осуществления исследований процессов реакций органических соединений и изучения свойств органических соединений,
- навыками работы со сложным исследовательским, контрольно-измерительным и технологическим оборудованием (в том числе – нанотехнологическим оборудованием мирового уровня),
- навыками разработки и верификации новых методик аттестации структуры и свойств конструкционных и многофункциональных материалов (в том числе – наноматериалов).

3. Структура и содержание дисциплины.

Объем дисциплины (модуля) составляет 1 зачётная единица, всего - 36 часов, из которых 28 часов составляет контактная работа обучающегося с преподавателем (занятия лекционного типа), 8 часов составляет самостоятельная работа обучающегося.

Таблица 1

Структура дисциплины

Наименование раздела (модуля) дисциплины	Всего, часов	В том числе					
		Контактная работа, часов					Самостоятельная работа обучающегося, часов
		Занятия лекционного типа	Занятия семинарского типа	Занятия лабораторного типа	Консультации	Всего	
Закономерности строения и реакционного поведения органических соединений	5	4	-	-	-	4	1
Общие принципы реакционной способности	5	4	-	-	-	4	1
Основные типы органических реакций и их механизмы	5	4	-	-	-	4	1
Принципы современного органического синтеза и установления строения органических соединений	5	4	-	-	-	4	1
Использование ЭВМ в органической химии и информатика	5	4	-	-	-	4	1
Синтетические методы в органической химии и химические свойства соединений	11	8				8	3

в том числе текущий контроль	1 час.					
Промежуточная аттестация: – Экзамен						
Итого	36	28	-	-	-	28 8

Таблица 2

Содержание дисциплины

№ п/п	Наименование раздела (модуля) дисциплины	Содержание раздела	Форма проведения занятия	Форма текущего контроля*
1.	Закономерности строения и реакционного поведения органических соединений	<p>1.1. Современные представления о природе химической связи.</p> <p>1.1.1. Электронные представления о природе связей. Типы связей в органической химии. Гибридизация атомов углерода и азота. Электронные эффекты. Электроотрицательность атомов и групп.</p> <p>1.1.2. Основные положения квантовой химии. Атомные и молекулярные орбитали. Приближение МО-ЛКАО. Метод МО Хюккеля и более строгие квантовохимические методы расчета. Понятие о полуэмпирических методах, основанных на приближении Хартри-Фока (MNDO, AM1, PM3 и др.). Методы ab initio. Метод функционала плотности (DFT). Компромиссные подходы (локализованные связи, гибридизация, частичный учет делокализации электронов на примере \square-\square-приближения).</p> <p>1.1.3. Теория возмущений МО. Возмущения первого и второго порядков. Индексы реакционной способности. Метод граничных орбиталей. Зарядовый и орбитальный контроль органических реакций.</p> <p>1.1.4. Понятие о резонансе (сопряжении) в классической и квантовой химии. Сопряжение в методе МО Хюккеля. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля. Мезоионные соединения. Антиароматичность.</p> <p>1.2. Стереохимия. Пространственное строение органических молекул. Пространственное взаимодействие несвязанных атомов и групп, Ван-дер-Ваальсовы радиусы.</p> <p>1.2.1. Понятие о конформации молекулы. Вращение вокруг связей: величины и симметрия 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.</p> <p>1.2.2. Связь конформации и реакционной способности. Принцип Кертиса-Гаммета. Стерический и стереоэлектронный контроль реакций. Стереоселективность и стереоспецифичность.</p>	Лекции	Реферат

		<p>1.2.3. Пространственное строение этиленовых и диеновых систем. Номенклатура геометрических изомеров. Конформация диенов и триенов. Атропоизомерия.</p> <p>1.2.4. Энантиомерия. Асимметрия и хиральность. Эквивалентные, энантиотопные и диастереотопные группы; их проявление в химическом поведении молекул в хиральных и ахиральных средах и спектрах ЯМР. Номенклатура оптических антиподов. Неуглеродные атомы как центры хиральности.</p> <p>1.2.5. Способы получения и разделения энантиомеров. Оптическая чистота и методы ее определения. Определение абсолютной и относительной конфигурации. Понятие о дисперсии оптического вращения и круговом дихроизме.</p>		
2.	Общие принципы реакционной способности	<p>2.1. Классификация реакций по типу образования и разрыва связей в лимитирующей стадии, по типу реагента и по соотношению числа молекул реагентов и продуктов</p> <p>2.1.1. Теория переходного состояния. Гиперповерхность потенциальной энергии, координата и энергетический профиль реакции. Термодинамические параметры активации. Кинетические уравнения основных типов реакций. Методы экспериментального изучения кинетики и механизмов реакций. Метод стационарного состояния (принцип Боденштейна). Постулат Хэммонда.</p> <p>2.1.2. Эмпирический (экстратермодинамический) подход к реакционной способности. Корреляционные уравнения, принцип линейности свободных энергий Гиббса. Уравнения Гаммета и Тафта. Связь параметров корреляционных уравнений с механизмом реакций.</p> <p>2.1.3. Принцип ЖМКО; его обоснование на основе теории возмущений МО.</p> <p>2.2. Количественная теория кислот и оснований. Кислоты Бренстеда и Льюиса. Кисотно-основное равновесие. Понятие рН. Кинетическая и термодинамическая кислотность. Уравнение Бренстеда. Общий и специфический кислотно-основной катализ. Суперкислоты. Функции кислотности. Постулат Гаммета.</p> <p>2.3. Влияние среды на скорости и равновесие органических реакций. Специфическая и неспецифическая (универсальная) сольватация. Клеточный эффект. Водородная связь. Классификация и шкалы параметров растворителей. Влияние сольватации на скорость и равновесие органических реакций. Уравнения Уинштейна и Грюнвальда, Коппеля-Пальма. Кислотность и основность в газовой фазе. Ассоциация ионов. Типы ионных пар и доказательства их существования. Влияние ассоциации ионов на их реакционную способность. Уравнение Акри. Межфазный катализ. Краун-эфиры, криптанды, поданды, катализаторы межфазного переноса. Понятие о супрамолекулярной химии.</p> <p>2.4. Основные типы интермедиатов.</p>	Лекции	Реферат

		<p>2.4.1. 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.</p> <p>2.4.2. Карбанионы и СН-кислоты. Влияние структурных и эффектов среды на стабилизацию карбанионов. Основные реакции карбанионов, анионные перегруппировки. Амбидентные и полиидентные анионы. Карбены. Электронная структура, синглетное и триплетное состояние карбенов. Методы генерации карбенов и использование их в органическом синтезе. Нитрены, их генерация, строение и свойства.</p> <p>2.4.3. Свободные радикалы и ион-радикалы. Методы генерирования радикалов. Электронное строение и факторы стабилизации свободных радикалов. Типы стабильных свободных радикалов. Основы методов ЭПР и ХПЯ. Катион- и анион-радикалы. Методы генерирования и свойства. Основные реакции ион-радикалов. Комплексы с переносом заряда.</p>		
3.	Основные типы органических реакций и их механизмы	<p>3.1. Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду. Механизмы S_N1 и S_N2, 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. Корреляционные уравнения Суэйна-Скотта и Эдвардса.</p> <p>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. Моно- и бимолекулярные процессы нуклеофильного замещения в ароматическом ряду. Катализ переходными металлами. Нуклеофильное замещение в нитропроизводных бензола. Нуклеофильное замещение водорода (викариозное замещение). Комплексы Мейзенхеймера. Нуклеофильное замещение в ароматических гетероциклах. Кинезамещение.</p> <p>3.3. Электрофильное замещение у атома углерода. Механизмы замещения $SE1$, $SE2$, SEi. 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. Ипсо-замещение. Кинетические изотопные эффекты.</p>	Лекции	Реферат

		<p>3.4. Реакции элиминирования (отщепления). Механизмы гетеролитического элиминирования E1 и E2. Стереoeлектронные требования и стереоспецифичность при E2-элиминировании. Термическое син-элиминирование.</p> <p>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. Анионная полимеризация олефинов.</p> <p>3.6. Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе: присоединение оснований, включая карбанионы, металлоорганических соединений. 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. Нуклеофильное присоединение к альд- и кетиминам и карбоний-иммониевым ионам (реакция Манниха).</p> <p>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.</p> <p>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.</p> <p>3.9. Молекулярные реакции (цис-транс-изомеризация, распад молекул, размыкание циклов). Коарктатные реакции.</p> <p>3.10. Согласованные реакции. Концепция сохранения орбитальной симметрии и правила Вудворда-Гофмана. Электроциклические реакции, сигматропные перегруппировки. Перициклические реакции (2+2) и (2+4)-циклоприсоединения. 1,3-Диполярное циклоприсоединение.</p> <p>3.11. Двойственная реакционная способность и таутомерия органических соединений. Прототропные и сигматропные перегруппировки. Правило Корнблюма. Кето-енольное равновесие. Нитросоединения и нитроновые кислоты., нитрозосоединения и оксимы. Металлотропия.</p> <p>3.12. Основы фотохимии органических соединений. Синглетные и триплетные</p>		
--	--	---	--	--

		состояния, флуоресценция и фосфоресценция, интеркомбинационная конверсия. Основные типы фотохимических реакций. Явление фотохромизма.		
4.	Принципы современного органического синтеза и установления строения органических соединений	<p>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.</p> <p>4.2. Основные пути построения углеродного скелета.</p> <p>4.3. Методы введения важнейших функциональных групп и пути перехода от одних функций к другим.</p> <p>4.4. Элементоорганические соединения (производные фосфора, бора, кремния, меди, лития, магния, олова) в органическом синтезе. Металлокомплексный катализ.</p> <p>4.5. Использование химических и физико-химических методов для установления структуры органических соединений. Спектроскопия ЯМР, ЭПР, колебательная и электронная спектроскопия, масс- и хроматомасс-спектрометрия. Газожидкостная и жидкостная хроматография, ионообменная и гель-проникающая хроматография, электрофорез. Рентгеноструктурный анализ и электронография. Рефрактометрия.</p> <p>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. Техника безопасности и экологические проблемы органического синтеза. “Зеленая химия”. Термохимия органических реакций. Тепловой взрыв.</p>	Лекции	Реферат
5.	Использование ЭВМ в органической химии и информатика	<p>5.1. Основные представления о применении неэмпирических и полуэмпирических методов квантовохимических вычислений и расчетов методами молекулярной механики для определения электронного и пространственного строения, конформационного состава, теплот образования, энергий напряжения и активации химических реакций, колебательных и электронных спектров, реакционной способности органических соединений.</p> <p>5.2. Традиционные средства химической информации и методы их использования. Автоматизированные информационно-поисковые системы.</p> <p>5.3. 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.</p>	Лекции	Реферат

6.	Синтетические методы в органической химии и химические свойства соединений	<p>6.1. Алканы</p> <p>6.1.1. Методы синтеза: гидрирование непредельных углеводородов, синтез через литийдиалкилкупраты, электролиз солей карбоновых кислот (Кольбе), восстановление карбонильных соединений.</p> <p>6.1.2. Реакции алканов: галогенирование, сульфохлорирование. Селективность радикальных реакций и относительная стабильность алкильных радикалов. Термический и каталитический крекинг. Ионные реакции алканов в суперкислых средах (дейтериеводородный обмен и галогенирование).</p> <p>6.1.3. Циклоалканы. Методы синтеза и строение циклопропанов, циклобутанов, циклопентанов и циклогексанов. Синтез соединений со средним размером цикла (ацилоиновая конденсация). 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 (\square-галогенциклоалканоны).</p> <p>6.2. Алкены</p> <p>6.2.1. Методы синтеза: элиминирование галогеноводородов из алкилгалогенидов, воды из спиртов. Синтез алкенов из четвертичных аммониевых солей (Гофман), N-окисей третичных аминов (Коуп). Стереоселективное восстановление алкинов. Стереоселективный синтез цис- и транс-алкенов из 1,2-диолюв (Кори, Уинтер). Региоселективный синтез алкенов из тозилгидразонов (Шапино). Реакция Виттига как региоспецифический метод синтеза алкенов. Основания, используемые в реакции. Стабилизированные и нестабилизированные илиды. Стереохимия реакции. Хемоселективность реакции Виттига. Получение эфиров алкилфосфоновых кислот (Михаэль-Арбузов) и их использование в синтезе алкенов (вариант Виттига-Хорнера-Эммонса). Область применения реакции.</p> <p>6.2.2. Реакции алкенов: электрофильное присоединение галогенов, галогеноводородов, воды. Процессы, сопутствующие Ad_E-реакциям: сопряженное присоединение, гидридные и алкильные миграции. Гидрокси- и алкоксимеркурирование. Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора. Региоспецифические гидроборирующие агенты. Превращение бороорганических соединений в алканы, спирты, алкилгалогениды. Окисление алкенов до оксиданов (Прилежаев). Понятие об энантиомерном эпоксицировании алкенов по Шарплесу (в присутствии изопротилата титана и эфира L-(+)-винной</p>	Лекции	Реферат
----	--	---	--------	---------

		<p>кислоты). Цис-гидроксилирование алкенов по Вагнеру (KMnO_4) и Криге (OsO_4). Окисление алкенов галогеном в присутствии солей серебра: цис-(Вудворт) и транс-(Прево) гидроксилирование. Радикальные реакции алкенов: присоединение бромистого водорода по Харашу, сероводорода и тиолов. Аллильное галогенирование по Циглеру. Внутримолекулярная радикальная циклизация 6-галогеналканов при действии трибутилового гидрида. 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.</p> <p>6.3. Алкины</p> <p>6.3.1. Методы синтеза: отщепление галогеноводородов из дигалогенидов, реакция 1,2-дигидразонов с оксидом ртути (II) и тетраацетатом свинца. Усложнение углеродного скелета алкинов: реакции ацетиленидов натрия и меди, магнийорганических производных алкинов. Конденсация алкинов-1 с кетонами и альдегидами (Фаворский, Реппе).</p> <p>6.3.2. Реакции алкинов. Галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация (Кучеров). Ацетилен-алленовая изомеризация. Смещение тройной связи в терминальное положение. Окислительная конденсация терминальных алкинов в присутствии солей меди.</p> <p>6.4. Алкадиены</p> <p>6.4.1. Методы синтеза 1,3-диенов: дегидрирование алканов, синтез Фаворского-Реппе, кросс-сочетание на металлокомплексных катализаторах.</p> <p>6.4.2. 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. 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.</p> <p>6.5. Спирты и простые эфиры</p> <p>6.5.1. Методы синтеза одноатомных спиртов: из алкенов, карбонильных соединений, сложных эфиров и карбоновых кислот.</p> <p>6.5.2. 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</p>		
--	--	---	--	--

		<p>соединений хрома (VI), диоксида марганца и диметилсульфоксида (методы Моффета и Сверна).</p> <p>6.5.3. Методы синтеза и реакции двухатомных спиртов. Окислительное расщепление 1,2-диолов (йодная кислота, тетраацетат свинца). Пинаколиновая перегруппировка.</p> <p>6.5.4. Методы синтеза простых эфиров: реакция Вильямсона, алкоксимеркурирование спиртов.</p> <p>6.5.5. Реакции простых эфиров: образование оксониевых солей, расщепление кислотами.</p> <p>6.5.6. Гидропероксиды. Краун-эфиры, их получение и применение в синтезе.</p> <p>6.5.7. Оксираны. Способы получения. Раскрытие оксиранового цикла под действием электрофильных и нуклеофильных агентов.</p> <p>6.6. Альдегиды и кетоны</p> <p>6.6.1. Методы получения альдегидов и кетонов: из спиртов, производных карбоновых кислот, алкенов (озонолиз), алкинов (гидроборирование), на основе металлоорганических соединений. Ацилирование и формилирование аренов.</p> <p>6.6.2. 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 металлоорганическими соединениями. Енамины, их алкилирование и ацилирование. Альдольно-кетоновая конденсация альдегидов и кетонов как метод усложнения углеродного скелета. Направленная альдольная конденсация разноименных альдегидов с использованием литиевых и кремниевых эфиров енолов. Конденсация альдегидов и кетонов с малоновым эфиром и другими соединениями с активной метиленовой группой (Кневенагель). Аминометилование альдегидов и кетонов (Манних). Бензоиновая конденсация. Конденсация с нитроалканами (Анри). Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов, реагенты восстановления. Дезоксигенирование альдегидов и кетонов: реакции Клемменсена и Кижнера-Вольфа. Окисление альдегидов, реагенты окисления. Окисление кетонов надкислотами по Байеру-Виллигеру.</p> <p>6.6.3. Альфа, бета-γ-непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, окисление аллиловых спиртов. Реакция 1,2- и 1,4-присоединения литийорганических соединений, триалкилборанов, диалкил- и диарилкупратов, цианистого водорода, галогеноводородов. Эпоксидирование альфа, бета-непредельных кетонов. Сопряженное присоединение енолятов и енаминов к альфа, бета-непредельным альдегидам и кетонам</p>		
--	--	---	--	--

		<p>(Михаэль). Доноры и акцепторы Михаэля. Катализаторы реакции, ее обратимость. Ретро-реакция. Реакции анелирования. Вариант Робинсона. Использование бета-хлоркетонов и производных оснований Манниха. альфа-Силилированные винилкетоны (Сторк) и енамины в реакциях анелирования.</p> <p>6.7. Карбоновые кислоты и их производные</p> <p>6.7.1. 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.</p> <p>6.7.2. Реакции карбоновых кислот: галогенирование по Гелю-Фольгардту-Зелинскому, пиролизная кетонизация, электролиз по Кольбе, декарбоксилирование по Хунсдиккеру.</p> <p>6.7.3. Методы получения производных карбоновых кислот: галогенангидридов, ангидридов, сложных эфиров, нитрилов, амидов. Кетены, их получение и свойства.</p> <p>6.7.4. 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 (реакция 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 альфа-галогенокислот в реакциях Реформатского. Ацетоуксусный эфир и его использование в синтезе.</p> <p>6.7.5. Методы синтеза альфа, бета-непредельных карбоновых кислот: дегидратация гидроксикислот, реакции Кневенагеля, Виттига, Перкина (синтез коричных кислот). Реакции присоединения по двойной связи. Бром- и иодо-лактонизация альфа, бета-непредельных карбоновых кислот.</p> <p>6.8. Синтетическое использование реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду</p> <p>Классификация реакций ароматического электрофильного замещения. Влияние заместителей в бензольном кольце на скорость и направление электрофильного замещения. Согласованная и несогласованная ориентация.</p> <p>6.8.1. Нитрование. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и его замещенных. Нитрование бифенила, нафталина, ароматических аминов и фенола. Получение полинитросоединений. Ипсо-</p>		
--	--	--	--	--

		<p>атака и ипсо-замещение в реакциях нитрования. Восстановление нитро-группы в различных условиях.</p> <p>6.8.2. Галогенирование. Галогенирующие агенты. Механизм галогенирования аренов и их производных.</p> <p>6.8.3. Сульфирование. Сульфирующие агенты. Кинетический и термодинамический контроль реакции (сульфирование фенола и нафталина). Превращение сульфо-группы.</p> <p>6.8.4. Алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты. Механизм реакции. Полиалкилирование. Побочные процессы: изомеризация алкилирующего агента и конечных продуктов. Синтез диарил- и триарилметанов.</p> <p>6.8.5. Ацилирование аренов. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования. Особенности ацилирования фенолов, перегруппировка Фриса. Формилирование по Гаттерману-Коху, Гаттерману и Вильсмейеру. Область применения этих реакций.</p> <p>6.9. Нитросоединения и амины</p> <p>6.9.1. Нитроалканы. Синтез из алкилгалогенидов. Кислотность и таутомерия нитроалканов. Конденсация с карбонильными соединениями (Анри). Восстановление в амины. Превращение вторичных нитроалканов в кетоны (Мак-Марри).</p> <p>6.9.2. 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).</p> <p>6.9.3. 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 5-членных азотистых гетероциклов).</p> <p>6.10. Методы синтеза и реакции ароматических гетероциклических соединений</p> <p>6.10.1. 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-аминамнотолуолов (Маделунг). Реакции электрофильного</p>		
--	--	---	--	--

		<p>замещения в пиррольном кольце индола: нитрование, формилирование, галогенирование.</p> <p>6.10.2. Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин и хинолин. Синтез производных пиридина по Ганчу. Синтез частично гидрированных производных пиридина путем [4+2]-циклоприсоединения (гетерореакция 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 в амидом натрия (Чичибабин) и фениллитием. 2- и 4-Метилпиридины и -хинолины как метиленовые компоненты в конденсациях с альдегидами.</p>		
--	--	--	--	--

4. Формы организации и контроля самостоятельной работы обучающихся

Целью самостоятельной работы является овладение навыками работы с литературой (в читальном зале библиотеки, с доступом к ресурсам Интернет), более углубленное изучение отдельных разделов дисциплины при подготовке к написанию реферата, подготовке к экзамену. Самостоятельная работа подкрепляется учебно-методическим и информационным обеспечением, включающим учебники, учебно-методические пособия, конспекты лекций. Текущий контроль успеваемости осуществляется в форме контроля самостоятельной работы (защита рефератов). Итоговый контроль проводится в виде экзамена.

Темы рефератов:

1. Алканы: получение, строение, свойства, применение
2. Алкены: получение, строение, свойства, применение
3. Алкины: получение, строение, свойства, применение
4. Алкадиены: получение, строение, свойства, применение
5. Циклоалканы: получение, строение, свойства, применение
6. Галогенуглеводороды: получение, строение, свойства, применение
7. Арены: получение, строение, свойства, применение
8. Алканола: получение, строение, свойства, применение
9. Многоатомные спирты: получение, строение, свойства, применение
10. Фенолы: получение, строение, свойства, применение
11. Альдегиды и кетоны: получение, строение, свойства, применение
12. Карбоновые кислоты: получение, строение, свойства, применение

5. Фонд оценочных средств для аттестации по дисциплине

5.1. Критерии и процедуры оценивания результатов обучения по дисциплине.

При выполнении всех работ учитываются следующие **основные критерии**:

- уровень теоретических знаний (подразумевается не только формальное воспроизведение информации, но и понимание предмета, которое подтверждается правильными ответами на дополнительные, уточняющие вопросы, заданные членами комиссии);
- умение использовать теоретические знания при анализе конкретных проблем, ситуаций;
- качество изложения материала, то есть обоснованность, четкость, логичность ответа, а также его полнота (то есть содержательность, не исключающая сжатости);
- способность устанавливать внутри- и межпредметные связи,
- оригинальность мышления, знакомство с дополнительной литературой и другие факторы.

Экзамен проводится в устной форме в виде ответа обучающегося на теоретические вопросы курса (с предварительной подготовкой) и последующим собеседованием в рамках тематики курса. Собеседование проводится в форме вопросов, на которые аспирант должен дать полный и развернутый ответ.

К экзамену допускаются обучающиеся, написавшие реферат по предлагаемой преподавателем теме.

Описание шкалы оценивания на промежуточной аттестации в форме экзамена

Оценка *отлично* – исчерпывающее владение программным материалом, понимание сущности рассматриваемых процессов и явлений, твердое знание основных положений дисциплины, умение применять концептуальный аппарат при анализе актуальных проблем. Логически последовательные, содержательные, конкретные ответы на все вопросы.

Оценка *хорошо* – достаточно полные знания программного материала, правильное понимание сути вопросов, знание определений, умение формулировать тезисы и аргументы. Ответы последовательные и в целом правильные, хотя допускаются неточности, поверхностное знакомство с отдельными теориями и фактами, достаточно формальное отношение к рекомендованным для подготовки материалам.

Оценка *удовлетворительно* – фрагментарные знания, расплывчатые представления о предмете. Ответ содержит как правильные утверждения, так и ошибки, возможно, грубые. Испытуемый плохо ориентируется в учебном материале, не может устранить неточности в своем ответе даже после наводящих вопросов.

Оценка *неудовлетворительно* – отсутствие ответа хотя бы на один из основных вопросов, либо грубые ошибки в ответах, полное непонимание смысла проблем, не достаточно полное владение терминологией.

5.2. Примеры типовых заданий для самостоятельной работы или иных материалов, необходимых для оценки результатов обучения

Контрольные вопросы к экзамену:

1. Электронные представления о природе связей. Типы связей в органической химии. Гибридизация атомов углерода и азота. Электронные эффекты. Электроотрицательность атомов и групп.
2. Основные положения квантовой химии. Атомные и молекулярные орбитали. Приближение МО-ЛКАО. Метод МО Хюккеля и более строгие квантовохимические методы расчета. Понятие о полуэмпирических методах, основанных на приближении Хартри-Фока (MNDO, AM1, PM3 и др.). Методы *ab initio*. Метод функционала плотности (DFT). Компромиссные подходы (локализованные связи, гибридизация, частичный учет делокализации электронов на примере сигма-пи-приближения).
3. Теория возмущений МО. Возмущения первого и второго порядков. Индексы реакционной способности. Метод граничных орбиталей. Зарядовый и орбитальный контроль органических реакций.
4. Понятие о резонансе (сопряжении) в классической и квантовой химии. Сопряжение в методе МО Хюккеля. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля. Мезоионные соединения. Антиароматичность.
5. Стереохимия. Пространственное строение органических молекул. Пространственное взаимодействие несвязанных атомов и групп, Ван-дер-Ваальсовы радиусы.
6. Понятие о конформации молекулы. Вращение вокруг связей: величины и симметрия 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.
7. Связь конформации и реакционной способности. Принцип Кертиса-Гаммета. Стерический и стереоэлектронный контроль реакций. Стереоселективность и стереоспецифичность.
8. Пространственное строение этиленовых и диеновых систем. Номенклатура геометрических изомеров. Конформация диенов и триенов. Атропоизомерия.
9. Энантиомерия. Асимметрия и хиральность. Эквивалентные, энантиотопные и диастереотопные группы; их проявление в химическом поведении молекул в хиральных и ахиральных средах и спектрах ЯМР. Номенклатура оптических антиподов. Неуглеродные атомы как центры хиральности.
10. Способы получения и разделения энантиомеров. Оптическая чистота и методы ее определения. Определение абсолютной и относительной конфигурации. Понятие о дисперсии оптического вращения и круговом дихроизме.
11. Классификация реакций по типу образования и разрыва связей в лимитирующей стадии, по типу реагента и по соотношению числа молекул реагентов и продуктов
12. Теория переходного состояния. Гиперповерхность потенциальной энергии, координата и энергетический профиль реакции. Термодинамические параметры активации. Кинетические уравнения основных типов реакций. Методы экспериментального изучения кинетики и механизмов реакций. Метод стационарного состояния (принцип Боденштейна). Постулат Хэммонда.
13. Эмпирический (экстратермодинамический) подход к реакционной способности. Корреляционные уравнения, принцип линейности свободных энергий Гиббса. Уравнения Гаммета и Тафта. Связь параметров корреляционных уравнений с механизмом реакций.
14. Принцип ЖМКО; его обоснование на основе теории возмущений МО.

15. Количественная теория кислот и оснований. Кислоты Бренстеда и Льюиса. Кислотно-основное равновесие. Понятие pH. Кинетическая и термодинамическая кислотность. Уравнение Бренстеда. Общий и специфический кислотно-основной катализ. Суперкислоты. Функции кислотности. Постулат Гаммета.
16. Влияние среды на скорости и равновесие органических реакций. Специфическая и неспецифическая (универсальная) сольватация. Клеточный эффект. Водородная связь. Классификация и шкалы параметров растворителей. Влияние сольватации на скорость и равновесие органических реакций. Уравнения Уинштейна и Грюнвальда, Коппеля-Пальма. Кислотность и основность в газовой фазе. Ассоциация ионов. Типы ионных пар и доказательства их существования. Влияние ассоциации ионов на их реакционную способность. Уравнение Акри. Межфазный катализ. Краун-эфиры, криптанды, поданды, катализаторы межфазного переноса. Понятие о супрамолекулярной химии.
17. 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.
18. Карбанионы и СН-кислоты. Влияние структурных и эффектов среды на стабилизацию карбанионов. Основные реакции карбанионов, анионные перегруппировки. Амбидентные и полиидентные анионы. Карбены. Электронная структура, синглетное и триплетное состояние карбенов. Методы генерации карбенов и использование их в органическом синтезе. Нитрены, их генерация, строение и свойства.
19. Свободные радикалы и ион-радикалы. Методы генерирования радикалов. Электронное строение и факторы стабилизации свободных радикалов. Типы стабильных свободных радикалов. Основы методов ЭПР и ХПЯ. Катион- и анион-радикалы. Методы генерирования и свойства. Основные реакции ион-радикалов. Комплексы с переносом заряда.
20. Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду. Механизмы S_N1 и S_N2 , 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. Корреляционные уравнения Суэйна-Скотта и Эдвардса.
21. Нуклеофильное замещение при кратной углерод-углеродной связи и в ароматическом ядре. Типичные механизмы нуклеофильного замещения у sp^2 -гибридного атома углерода. Винильный катион. Моно- и бимолекулярные процессы нуклеофильного замещения в ароматическом ряду. Катализ переходными металлами. Нуклеофильное замещение в нитропроизводных бензола. Нуклеофильное замещение водорода (викариозное замещение). Комплексы Мейзенхаймера. Нуклеофильное замещение в ароматических гетероциклах. Кине-замещение.
22. 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. Ипсо-замещение. Кинетические изотопные эффекты.

23. Реакции элиминирования (отщепления). Механизмы гетеролитического элиминирования E1 и E2. Стереoeлектронные требования и стереоспецифичность при E2-элиминировании. Термическое син-элиминирование.
- 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. Анионная полимеризация олефинов.
24. Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе: присоединение оснований, включая карбанионы, металлоорганических соединений. 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. Нуклеофильное присоединение к альд- и кетиминам и карбоний-имманиевым ионам (реакция Манниха).
25. 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.
26. 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.
27. Молекулярные реакции (цис-транс-изомеризация, распад молекул, размыкание циклов). Коарктатные реакции.
28. Согласованные реакции. Концепция сохранения орбитальной симметрии и правила Вудворда-Гофмана. Электроциклические реакции, сигматропные перегруппировки. Перициклические реакции (2+2) и (2+4)-циклоприсоединения. 1,3-Диполярное циклоприсоединение.
29. Двойственная реакционная способность и таутомерия органических соединений. Прототропные и сигматропные перегруппировки. Правило Корнблума. Кето-енольное равновесие. Нитросоединения и нитроновые кислоты, нитрозосоединения и оксимы. Металлотропия.
30. Основы фотохимии органических соединений. Синглетные и триплетные состояния, флуоресценция и фосфоресценция, интеркомбинационная конверсия. Основные типы фотохимических реакций. Явление фотохромизма.
31. 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.
32. Основные пути построения углеродного скелета.
33. Методы введения важнейших функциональных групп и пути перехода от одних функций к другим.
34. Элементоорганические соединения (производные фосфора, бора, кремния, меди, лития, магния, олова) в органическом синтезе. Металлокомплексный катализ.
35. Использование химических и физико-химических методов для установления структуры органических соединений. Спектроскопия ЯМР, ЭПР, колебательная и электронная

спектроскопия, масс- и хроматомасс-спектрометрия. Газожидкостная и жидкостная хроматография, ионообменная и гель-проникающая хроматография, электрофорез. Рентгеноструктурный анализ и электронография. Рефрактометрия.

36. 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. Техника безопасности и экологические проблемы органического синтеза. “Зеленая химия”. Термохимия органических реакций. Тепловой взрыв.

37. Основные представления о применении неэмпирических и полуэмпирических методов квантовохимических вычислений и расчетов методами молекулярной механики для определения электронного и пространственного строения, конформационного состава, теплот образования, энергий напряжения и активации химических реакций, колебательных и электронных спектров, реакционной способности органических соединений.

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

39. 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.

Раздел 6. Синтетические методы в органической химии и химические свойства соединений

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

41. 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 (\square -галогенциклоалканоны).

42. Стабилизированные и нестабилизированные илиды. Стереохимия реакции. Хемоселективность реакции Виттига. Получение эфиров алкилфосфоновых кислот (Михаэль-Арбузов) и их использование в синтезе алкенов (вариант Виттига-Хорнера-Эммонса). Область применения реакции.

43. Реакции алкенов: превращение бороорганических соединений в алканы, спирты, алкилгалогениды. Окисление алкенов до оксиранов (Прилежаев). Понятие об энантиомерном эпоксировании 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-(Вудворт) и транс-(Прево) гидроксилирование.

44. Реакции алкинов. Галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация (Кучеров). Ацетилен-алленовая изомеризация. Смещение тройной связи в терминальное положение. Окислительная конденсация терминальных алкинов в присутствии солей меди.

45. 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. 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.

46. 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).

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

48. Реакции альдегидов и кетонов: альдольно-кетоновая конденсация альдегидов и кетонов как метод усложнения углеродного скелета. Направленная альдольная конденсация разноименных альдегидов с использованием литиевых и кремниевых эфиров енолов. Конденсация альдегидов и кетонов с малоновым эфиром и другими соединениями с активной метиленовой группой (Кневенагель). Аминометилование альдегидов и кетонов (Манних). Бензоиновая конденсация. Конденсация с нитроалканами (Анри). Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов, реагенты восстановления. Дезоксигенирование альдегидов и кетонов: реакции Клемменсена и Кижнера-Вольфа. Окисление альдегидов, реагенты окисления. Окисление кетонов надкислотами по Байеру-Виллигеру.

49. Альфа, бета-непредельные альдегиды и кетоны. Сопряженное присоединение енолятов и енаминов к альфа, бета-непредельным альдегидам и кетонам (Михаэль). Доноры и акцепторы Михаэля. Катализаторы реакции, ее обратимость. Ретро-реакция. Реакции анелирования. Вариант Робинсона. Использование бета-хлоркетонных и производных оснований Манниха. Альфа-силилированные винилкетоны (Сторк) и енамины в реакциях анелирования.

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

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

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

53. 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 (реакция 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).

54. Сложноэфирная и ацилоиновая конденсации. Особенности эфиров двухосновных кислот (образование карбоциклов) в этих реакциях. Сложные эфиры альфа-галогенокислот в реакциях Реформатского. Ацетоуксусный эфир и его использование в синтезе.

55. Методы синтеза альфа, бета-непредельных карбоновых кислот: дегидратация гидроксикислот, реакции Кневенагеля, Виттига, Перкина (синтез коричных кислот).

Реакции присоединения по двойной связи. Бром- и иодо-лактонизация альфа-бета-непредельных карбоновых кислот.

56. 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.

57. 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.

58. Сульфирование. Сульфирующие агенты. Кинетический и термодинамический контроль реакции (сульфирование фенола и нафталина). Превращение сульфо-группы.

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

60. Методы получения аминов: перегруппировки Гофмана и Курциуса. Синтез аминов с третичным алкильным радикалом (Риттер), взаимодействие альдегидов и кетонов с формиатом аммония (Лейкарт).

61. 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 5-членных азотистых гетероциклов).

62. Методы синтеза и реакции ароматических гетероциклических соединений

63. 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-аминамнотолуолов (Маделунг). Реакции электрофильного замещения в пиррольном кольце индола: нитрование, формилирование, галогенирование.

64. Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин и хинолин. Синтез производных пиридина по Ганчу. Синтез частично гидрированных производных пиридина путем [4+2]-циклоприсоединения (гетерореакция 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.

65. 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 в амидом натрия (Чичибабин) и фениллитием. 2- и 4- Метилпиридины и -хинолины как метиленовые компоненты в конденсациях с альдегидами.

а) основная литература:

1. Органическая химия. В 4 ч. Ч. 1 [Электронный ресурс] / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. - М. : БИНОМ, 2012. - 567 с.
<http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785996308088.html>
2. Органическая химия: в 4 ч. Ч. 2 [Электронный ресурс] / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. - М. : БИНОМ, 2014. - 626 с.
<http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785996324255.html>
3. Органическая химия. Часть 3. [Электронный ресурс] / Реутов О.А. - М. : БИНОМ, 2012. - 544 с. <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785996310999.html>

б) дополнительная литература:

1. Органическая химия: ч. 4 [Электронный ресурс] / Реутов О.А., Курц А.Л., К.П. Бутин. - М. : БИНОМ, 2013. - 726 с.
<http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785996322763.html>
2. Органическая химия. Т. I [Электронный ресурс] / Травень В.Ф. - М. : БИНОМ, 2013. - 368 с. <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785996321094.html>
3. Органическая химия. Т. II [Электронный ресурс] / Травень В.Ф. - М. : БИНОМ, 2013. - 517 с. <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785996321100.html>

в) программное обеспечение и Интернет-ресурсы

Органическая химия [Электронный ресурс] : в 4 ч. Ч. 2 / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. — 6-е изд. (эл.). — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. — 626 с.

<http://znaniyum.com/catalog.php?bookinfo=542433#none>

О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин Органическая химия [Электронный ресурс] : в 4 ч. Ч. 3 / — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. — 547 с.

<http://znaniyum.com/catalog.php?bookinfo=541050#none>

Смит, В.А. Основы современного органического синтеза [Электронный ресурс] : учебное пособие / В. А. Смит, А. Д. Дильман.—М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. — 753 с.
<http://znaniyum.com/catalog.php?bookinfo=541053#none>

7. Материально-техническое обеспечение дисциплины

- помещения для проведения занятий: лекционного типа, семинарского типа, групповых и индивидуальных консультаций, текущего контроля и промежуточной аттестации, а также помещения для хранения и профилактического обслуживания оборудования и помещения для самостоятельной работы обучающихся, оснащенные компьютерной техникой с возможностью подключения к сети "Интернет" и обеспечением доступа в электронную информационно-образовательную среду ННГУ;
- материально-техническое обеспечение, необходимое для реализации дисциплины, включая лабораторное оборудование;
- лицензионное программное обеспечение: *Windows, Microsoft Office*;

- обучающиеся из числа лиц с ограниченными возможностями здоровья обеспечиваются электронными и (или) печатными образовательными ресурсами в формах, адаптированных к ограничениям их здоровья.

Рабочая программа учебной дисциплины составлена в соответствии с учебным планом, Положением о подготовке научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре (адъюнктуре) (Постановление Правительства РФ от 30.11.2021 № 2122), Федеральными государственными требованиями к структуре программ подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре (адъюнктуре) (Приказ Минобрнауки РФ от 20.10.2021 № 951).

Автор:

Заведующий кафедрой органической химии
химического факультета, д.х.н., профессор

_____ Федоров А.Ю.

Рецензент:

Заведующий кафедрой физической химии
химического факультета, д.х.н., профессор

_____ Маркин А.В.

Заведующий кафедрой

органической химии

химического факультета, д.х.н., профессор

_____ Федоров А.Ю.

Программа рекомендована на заседании кафедры органической химии химического факультета от «___» _____ 2022 г. протокол № ____.

Программа одобрена на заседании Методической комиссии химического факультета от «___» _____ 2022 г. протокол № ____.