

# БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**УТВЕРЖДАЮ**

Проректор по учебной работе и  
образовательным инновациям

\_\_\_\_\_ **Э. Н. Здрок**  
« 20 » \_\_\_\_\_ 2020 г.

Регистрационный № УД-9188/уч.



## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Учебная программа учреждения высшего образования  
по учебной дисциплине для специальностей:**

**1-31 05 01 Химия (по направлениям)**

направления специальности:

***1-31 05 01-01 Химия (научно-производственная деятельность)***

***1-31 05 01-02 Химия (научно-педагогическая деятельность)***

***1-31 05 01-03 Химия (фармацевтическая деятельность)***

***1-31 05 01-04 Химия (охрана окружающей среды)***

**1-31 05 02 Химия лекарственных соединений**

**1-31 05 03 Химия высоких энергий**

**1-31 05 04 Фундаментальная химия**

2020 г.

Учебная программа составлена на основе ОСВО 1-31 05 01-2013, 1-31 05 02-2013, 1-31 05 03-2013, 1-31 05 04-2013 и учебных планов УВО №G31-155/уч., №G31-152/уч., №G31-153/уч., №G31-154/уч., №G31-145/уч., №G31-146/уч., №G31-147/уч. от 30.05.2013 и №G31и-201/уч., №G31и-202/уч., №G31и-203/уч., №G31и-204/уч. от 30.05.2014.

### **СОСТАВИТЕЛИ:**

Дмитрий Александрович Асташко, доцент кафедры органической химии Белорусского государственного университета, кандидат химических наук, доцент

Наталья Андреевна Ильина, доцент кафедры органической химии Белорусского государственного университета, кандидат химических наук, доцент;

Владимир Евгеньевич Исаков, доцент кафедры органической химии Белорусского государственного университета, кандидат химических наук;

Тимур Аркадьевич Шевчук, доцент кафедры органической химии Белорусского государственного университета, кандидат химических наук, доцент;

### **РЕЦЕНЗЕНТЫ**

Кафедра химии Учреждения образования «Белорусский государственный педагогический университет им. М. Танка»;

Поткин Владимир Иванович, заведующий отделом органической химии Государственного научного учреждения «Институт физико-органической химии» Национальной академии наук Беларуси, член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор.

### **РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ:**

Кафедрой органической химии  
(протокол № 16 от 05.06. 2020 г.);

Научно-методическим советом Белорусского государственного университета  
(протокол № 5 от 17.06. 2020 г.);

Заведующий кафедрой органической химии  
К.х.н., доцент



Д.А.Асташко

## ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

### Цели и задачи учебной дисциплины

Цель данной учебной дисциплины – обеспечить объем знаний по химии соединений углерода, необходимый для подготовки на современном уровне квалифицированных специалистов, обучающихся по специальностям 1-31 05 01 «Химия (по направлениям)», 1-31 05 02 «Химия лекарственных соединений», 1-31 05 03 «Химия высоких энергий», 1-31 05 04 «Фундаментальная химия».

Задачи учебной дисциплины:

1. Изучение особенностей строения, химических свойств, важнейших методов получения и идентификации основных классов органических соединений.
2. Знакомство с внутренней логикой органической химии как науки. Формирование представлений о связи строения органических молекул с их реакционной способностью, о механизмах органических реакций, о взаимосвязи различных классов органических соединений и их взаимопревращений.
3. Формирование представлений о роли органических соединений в природе и живых организмах и влиянии на них.

**Место учебной дисциплины** в системе подготовки специалиста с высшим образованием: учебная дисциплина относится к государственному компоненту цикла специальных дисциплин.

**Связи с другими учебными дисциплинами:** изучение дисциплины «Органическая химия» базируется на понятиях неорганической, аналитической химии, а также тесно переплетается с основными понятиями физической химии. Знания, умения и навыки, приобретенные студентами в результате изучения органической химии, необходимы для успешного освоения дисциплин «Тонкий органический синтез», «Биохимия», «Высокомолекулярные соединения», «Свободные радикалы в химии, биологии и медицине», «Фармацевтическая химия».

### Требования к компетенциям

Освоение дисциплины «Органическая химия» совместно с дисциплиной «неорганическая химия» должно обеспечить формирование следующих компетенций:

АК-1. Уметь применять базовые научно-теоретические знания для решения теоретических и практических задач.

- АК-2. Владеть системным и сравнительным анализом.
- АК-4. Уметь работать самостоятельно.
- АК-5. Быть способным порождать новые идеи (обладать креативностью).
- АК-6. Владеть междисциплинарным подходом при решении проблем.
- АК-7. Иметь навыки, связанные с использованием технических устройств, управлением информацией и работой с компьютером.
- АК-8. Обладать навыками устной и письменной коммуникации.
- АК-9. Уметь учиться, повышать свою квалификацию в течение всей жизни.
- СЛК-4. Владеть навыками здоровьесбережения.
- ПК-1. Использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, анализировать перспективы и направления развития отдельных областей химической науки.

В результате изучения дисциплины студент должен:

**знать:**

состав, строение и свойства представителей основных классов органических соединений

основные теоретические представления органической химии

основные физико-химические методы исследования органических соединений

**уметь:**

прогнозировать реакционную способность веществ на основе их строения, функциональности, представлять общепринятым способом механизм превращений

планировать и осуществлять эксперимент по синтезу простых органических соединений с использованием методических указаний и литературных источников

представлять итоги выполненной работы в виде отчетов, рефератов и докладов

**владеть:**

основными способами изображения структуры и пространственного строения молекул органических соединений

основными приемами работы в лаборатории органической химии

### **Структура учебной дисциплины**

Дисциплина изучается в двух семестрах. Для специальностей 1-31 05 02 «Химия лекарственных соединений», 1-31 05 03 «Химия высоких энергий», 1-31 05 04 «Фундаментальная химия» и 1-31 05 01 «Химия (по направлениям)» [направления специальности 1-31 05 01-01 Химия (научно-

производственная деятельность), 1-31 05 01-02 Химия (научно-педагогическая деятельность), 1-31 05 01-04 Химия (охрана окружающей среды)] изучение дисциплины осуществляется в 4 и 5 семестрах; для специальности «Химия (по направлениям)» [направление специальности 1-31 05 01-03 Химия (фармацевтическая деятельность)] – в 3 и 4 семестрах.

Всего на изучение дисциплины «Органическая химия» отведено:

-для очной формы получения высшего образования - 556 часов, в том числе аудиторных 322, из них: лекции – 120 часов, лабораторные занятия – 138 часов, семинарские занятия -12 часов, практические занятия – 36 часов, управляемая самостоятельная работа – 16 часов (из них 4 часа ДО).

Трудоемкость учебной дисциплины составляет 15 зачетных единиц.

Форма текущей аттестации – два зачета, два экзамена.

# СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

## Раздел 1. Общие представления в органической химии

### Тема 1.1. Введение

Предмет органической химии. Связь с другими науками, роль в жизни общества. Органические соединения, их многообразие. Основные источники органического сырья. Методы выделения, очистки и идентификации органических соединений.

### Тема 1.2. Строение, классификация и номенклатура органических соединений

Формирование и основные положения теории строения органических соединений (А.М. Бутлеров, А. Кекуле, А. Купер). Значение теории строения для развития органической химии. Основные типы структурных фрагментов органических молекул. Гомология и гомологические ряды

Основные признаки классификации органических соединений: скелет молекулы, степень ненасыщенности, наличие функциональных групп. Многообразие номенклатур органических соединений. Принципы составления названий по заместительной номенклатуре IUPAC. Родоначальная структура, характеристические группы и нефункциональные заместители, выбор и нумерация главной цепи, локанты. Принципы составления названий по радикало-функциональной номенклатуре IUPAC.

### Тема 1.3. Изомерия органических соединений

Структурная изомерия и ее разновидности. Структурные формулы как средство отображения строения органических соединений.

Способы изображения пространственного строения молекул: перспективные (клиновидные) проекции, "лесопильные козлы", проекции Ньюмена, Фишера: принципы построения и правила пользования ими. Молекулярные модели.

Пространственная изомерия (стереоизомерия) органических соединений. Конфигурационная и конформационная изомерия. Энантиомерия и диастереомерия.

Хиральность и оптическая активность. Типы хиральности. Соединения с одним асимметрическим атомом углерода. Энантиомеры и рацематы. Абсолютная и относительная конфигурация. *R,S*-Номенклатура. Конфигурационные ряды (*D,L*-номенклатура). Соединения с двумя асимметрическими атомами углерода.  $\sigma$ -Диастереомеры. *Эритро-/трео-* и *син-/анти-*номенклатура. Число стереоизомеров у соединений с *n* асимметрическими атомами углерода. Мезо-формы.

Способы разделения рацематов. Стереохимическая чистота органических соединений. Энантиомерный (диастереомерный) избыток, оптическая чистота и методы их установления.

#### **Тема 1.4. Электронные представления в органической химии**

Типы связей в молекулах органических соединений, характеристики связей: энергия, длина, полярность, поляризуемость, направленность (валентные углы). Представление о квантово-химических моделях электронного строения молекул. Метод валентных связей (ВС) и молекулярных орбиталей (МО). Локализованные и делокализованные МО, гибридизация орбиталей,  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи. Концепция резонанса.

Взаимное влияние атомов и групп атомов в молекулах. Электронные (индуктивный, мезомерный, гиперконъюгации) и пространственные эффекты в молекулах органических соединений.

#### **Тема 1.5. Реакционная способность органических соединений**

Кислоты и основания в органической химии. Кислотность и основность по Бренстеду-Лоури и по Льюису. Количественная оценка кислотных и основных свойств.  $pK_a$  и  $pK_a(BH)$ .

Представление о механизмах реакций органических соединений. Гомо- и гетеролитический разрыв ковалентных связей, промежуточные частицы (интермедиаты): радикалы, карбокатионы, карбанионы, карбены. Субстрат и реагент. Нуклеофильные, электрофильные и радикальные реагенты. Классификация реакций по характеру превращения (замещение, присоединение, элиминирование), типу реагента и молекулярности скоростьюлимитирующей стадии. Перициклические реакции.

Энергетический профиль реакции: переходные состояния (активированные комплексы), энергия активации, тепловой эффект реакции. Постулат Хэммонда. Гомогенный, гетерогенный и межфазный катализ.

## **Раздел 2. Углеводороды**

### **Тема 2.1. Алканы**

Гомологический ряд линейных алканов, номенклатура и изомерия. Названия алкильных групп. Природные источники алканов. Методы синтеза: гидрирование непредельных углеводородов, восстановление различных классов органических соединений, реакция Вюрца и родственные процессы (реакция Кори — Хауза), прототиз металлоорганических соединений, декарбоксилирование и электролиз солей карбоновых кислот (реакция Кольбе).

Электронное и пространственное строение алканов, длины связей и валентные углы ( $sp^3$ -гибридизация). Конформационная изомерия алканов. Представление об относительных энергиях конформационных изомеров

алканов. Конформеры. Физические свойства алканов и их зависимость от длины углеродной цепи и степени ее разветвленности. Соединения включения.

Химические свойства алканов. Общие представления о механизме цепных свободнорадикальных реакций замещения в алканах: галогенирование, сульфохлорирование, окисление. Нитрование алканов (реакция Коновалова). Сравнение региоселективности реакций хлорирования и бромирования, относительная стабильность алкильных радикалов. Термолиз алканов. Основные способы промышленной переработки углеводородов нефти.

Основные пути использования алканов.

## Тема 2.2. Алкены

Классификация, номенклатура алкенов. Структурная и пространственная изомерия. *Z/E*-Номенклатура. Способы образования двойной связи: дегидрирование алканов, частичное (парциальное) гидрирование алкинов, дегидрогалогенирование алкилгалогенидов и дегидратация спиртов (правило Зайцева), термическое разложение четвертичных аммониевых оснований (реакция Гофмана), и *N*-оксидов третичных аминов (реакция Коупа), восстановительное сочетание (реакция МакМарри) и олефинирование карбонильных соединений (реакция Виттига), метатезис алкенов.

Электронное строение алкенов ( $sp^2$ -гибридизация). Физические свойства.

Химические свойства алкенов. Общие представления о реакционной способности алкенов. Гетерофазное каталитическое гидрирование, гомогенное гидрирование. Проявление в теплотах гидрирования относительной стабильности структурных и геометрических изомеров алкенов.

Реакции электрофильного присоединения по связи  $C=C$ . Присоединение галогенов, галогеноводородов, смешанных галогенидов, воды, спиртов. Реакции сольвомеркурирования. Общие представления о механизме  $Ad_E$ . Региоселективность этих реакций: правило Марковникова и его современная интерпретация. Кабокатионы, их строение и факторы, влияющие на устойчивость. Процессы, сопутствующие  $Ad_E$ -реакциям: сопряженное присоединение, гидридные и алкильные миграции. Стереохимия электрофильного присоединения.

Оксосинтез. Гидроборирование и его использование для восстановления и гидратации алкенов.

Особенности радикального присоединения бромоводорода к несимметрично замещенным алкенам (присоединение по Харашу). Теломеризация алкенов.

Реакции окисления  $C=C$  связи: эпоксирирование (реакция Прилежаева), *син*-дигидроксилирование (перманганатом калия по Вагнеру и тетраоксидом



осмия), методы *анти*-дигидроксилирования. Окисление терминальных алкенов в карбонильные соединения, катализируемое солями палладия. Озонолиз алкенов, окислительное и восстановительное расщепление озонидов.

Реакции алкенов по аллильному положению: галогенирование, окисление, окислительный аммонолиз. Представление об электронном строении и устойчивости аллильных радикала, катиона и аниона (узловые свойства  $\pi$ -МО).

Основные пути использования алкенов. Полимеризация алкенов как важный метод получения высокомолекулярных соединений.

### **Тема 2.3. Алкины**

Классификация, номенклатура и изомерия алкинов. Карбидный и пиролизный методы получения ацетилена, применение ацетилена в синтезе гомологов. Способы образования тройной связи, основанные на реакциях дегидрогалогенирования.

Электронное строение алкинов ( $sp$ -гибридизация). Физические свойства алкинов.

Химические свойства алкинов. Сравнение реакционной способности алкинов и алкенов. Способы стереоселективного восстановления алкинов в алкены: каталитическое гидрирование, восстановление натрием в жидком аммиаке. Гидроборирование алкинов в синтезе алкенов, диенов, альдегидов. Региоселективные гидроборирующие агенты.

Электрофильное присоединение к алкинам: галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация (реакция Кучерова). Оксосинтез с использованием алкинов. Нуклеофильное присоединение по тройной связи в синтезе практически важных винильных производных.

Кислотные свойства терминальных алкинов, ацетилениды металлов, реактивы Иоцича. Использование алкинов и ацетиленидов металлов в органическом синтезе, реакции Фаворского и Реппе. Изомеризация алкинов, ацетилен-алленовая перегруппировка.

Алкины как диенофилы. Циклоолигомеризация алкинов. Окислительное сочетание терминальных алкинов (реакция Глазера). Полиацетилен.

Основные пути применения алкинов.

### **Тема 2.4. Алкадиены**

Классификация, номенклатура и изомерия. Важнейшие 1,3-диены и способы их получения реакциями дегидрирования, дегидрогалогенирования, дегидратации. Получение 1,3-бутадиена из этилового спирта (Лебедев). Синтезы на основе ацетилена и его гомологов (реакции Реппе, Фаворского, различные варианты сочетания алкинов и продуктов их превращений).

Особенности электронного строения 1,3-бутадиена: сопряжение кратных связей ( $\pi, \pi$ -сопряжение). Представление о делокализованных  $\pi$ -МО сопряженных диенов. Пространственное строение сопряженных диенов (*s-цис*- и *s-транс*-конформации). Физические свойства диенов.

Химические свойства 1,3-диенов: каталитическое гидрирование, электрофильное присоединение галогенов и галогеноводородов. Образование в этих реакциях продуктов 1,2- и 1,4-присоединения. Представление о кинетическом и термодинамическом контроле состава продуктов.

Реакция Дильса — Альдера (диеновый синтез) как пример перициклического процесса. Понятие о правилах Вудворда — Хофмана; представление о разрешенных и запрещенных по симметрии реакциях циклоприсоединения с позиций рассмотрения граничных МО реагентов.

Полимеризация и циклоолигомеризация 1,3-диенов. Природный и синтетический каучуки. Гуттаперча. Вулканизация каучука. Понятие об изопреноидах. Каротиноиды.

Аллены: электронное и пространственное строение. Представление об энантиомерии соединений, не содержащих асимметрического атома углерода. Особенности реакций присоединения к алленам.

### Тема 2.5. Алициклические углеводороды

Классификация, номенклатура и изомерия. Методы синтеза алициклических углеводородов из ациклических предшественников внутримолекулярными реакциями. Реакции циклоприсоединения как важный метод синтеза трех-, четырех- и шестичленных карбоциклов: присоединение карбенов к кратным связям, димеризация алкенов, диеновый синтез. Гидрирование ароматических углеводородов. Реакции расширения и сужения циклов. Методы макроциклизации.

Пространственное строение циклоалканов. Конформации циклогексана и его производных, экваториальные и аксиальные положения заместителей. Физические свойства циклоалканов.

Относительная устойчивость циклов по данным теплот сгорания и взаимопревращений циклов разных размеров, ее анализ на основе представлений о различных типах напряжений. Сравнение химических свойств циклопропана, циклобутана, циклопентана и циклогексана. Стереохимия реакций присоединения к циклогексанам. Общие представления о средних циклах и макроциклах. Трансаннулярные взаимодействия.

Полициклические насыщенные углеводороды. Номенклатура и типы бициклических систем: соединения с изолированными циклами, спираны, конденсированные и мостиковые бициклы. Декалины и их пространственное строение. Представление о природных циклических системах терпенов и

стероидов: ментол, пинены, камфора, холестерин. Каркасные соединения (адамantan). Представление о катенанах и ротаксанах.

### **Тема 2.6. Одноядерные ароматические углеводороды (арены)**

Классификация аренов. Номенклатура и изомерия гомологов бензола. Получение ароматических углеводородов в промышленности: каталитический риформинг нефти, переработка коксового газа и каменноугольной смолы. Физические свойства бензола и его гомологов.

Электронное строение бензольного кольца и особенности химических свойств бензола: относительная устойчивость к окислению, склонность к реакциям замещения, теплоты реакций гидрирования и сгорания бензола, его образование в реакции диспропорционирования циклогексена и циклогексадиена («необратимый катализ» Зелинского). Понятие об ароматичности и ее критериях, правило Хюккеля. Небензоидные ароматические системы: циклопропенилий- и тропилий-катионы, циклопентадиенил-анион, азулен, аннулены.

Гидрирование бензола, восстановление натрием в жидком аммиаке до дигидробензола (восстановление по Берчу).

Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду: сульфирование, нитрование, галогенирование, алкилирование, ацилирование (реакция Фриделя-Крафтса). Механизм реакций  $S_E(Ar)$ .  $\pi$ -Комплексы и  $\sigma$ -комплексы (аренониевые ионы). Влияние заместителей в бензольном кольце на изомерный состав продуктов и скорость реакции. Активирующие и дезактивирующие заместители. *Орто*-, *пара*- и *мета*-ориентанты. Согласованная и несогласованная ориентация. Значение реакций электрофильного замещения для функционализации и промышленной переработки аренов.

Алкилбензолы. Способы получения с использованием реакций алкилирования и ацилирования бензола, реакция Вюрца — Фиттига и другие процессы кросс-сочетания, восстановление жирноароматических кетонов. Химические свойства. Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце алкилбензолов и особенности ориентации в этих реакциях. Протонирование полиалкилбензолов, образование стабильных аренониевых ионов. Дезалкилирование, диспропорционирование, изомеризация алкилбензолов. Реакции радикального замещения и окисления в боковой цепи. Причины устойчивости бензильных радикалов. Озонолиз алкилбензолов.

Стирол, стильбены, фенилацетилен.

### **Тема 2.7. Многоядерные арены**

Общие представления о производных дифенилметана, трифенилметана, дифенила. Атропоизомерия в ряду дифенила.

Нафталин. Источники нафталина и других многоядерных углеводородов. Номенклатура и изомерия производных нафталина, его электронное строение и ароматичность. Химические свойства нафталина: каталитическое гидрирование и восстановление натрием в жидком аммиаке. Окисление нафталина и его производных. Реакции электрофильного замещения в нафталиновом ядре. Сульфирование нафталина в условиях кинетического и термодинамического контроля.

Антрацен, фенантрен: электронное строение и ароматичность, особенности химических свойств.

### **Раздел 3. Гомофункциональные соединения**

#### **Тема 3.1. Галогенпроизводные углеводородов**

Моногалогензамещенные алканы, их номенклатура и изомерия. Способы образования связи углерод-галоген при насыщенном атоме углерода: замещение атома водорода, реакции присоединения по кратной связи, замещение гидроксильной группы. Особенности синтеза фторалканов.

Полярность и поляризуемость связи C—Hal. Физические свойства галогеналканов.

Химические свойства галогеналканов. Реакции нуклеофильного замещения атома галогена как метод получения органических соединений различных классов (спиртов, простых и сложных эфиров, тиолов, сульфидов, аминов, нитроалканов, нитрилов, соединений фосфора). Представление об «идеализированных» механизмах реакций нуклеофильного замещения  $S_N2$  и  $S_N1$ , экспериментальных подходах к их установлению. Кинетика, стереохимия, энергетический профиль, влияние природы субстрата, реагента и растворителя на скорость реакций  $S_N1$  и  $S_N2$ -типов. Анхимерное содействие. Перегруппировки карбокатионов в ходе  $S_N1$  реакций. Орбитальный и зарядовый контроль региоселективности реакций амбидентных нуклеофилов (правило Корнблума). Смешанный и ион-парный механизмы.

Реакции элиминирования (дегидрогалогенирование) в синтезе алкенов. Механизмы E1, E2 и E1cB. Теория переменного переходного состояния при механизме E2. Региоселективность элиминирования. Правило Зайцева. Элиминирование по Гофману. Стереохимические особенности реакций элиминирования. Конкуренция реакций замещения и элиминирования. Факторы, определяющие предпочтительное протекание процессов элиминирования или замещения.

Восстановление моногалогеналканов (замещение галогена на водород). Окисление первичных галогеналканов (Корнблум).

Полигалогенпроизводные простейших углеводородов: ди-, три- и тетрагалогенметаны, гексахлорциклогексан, фреоны. Способы получения и применение.

Соединения с повышенной подвижностью атома галогена. Аллил- и бензилгалогениды, способы их получения и особенности химических свойств. Аллильные перегруппировки. Хлорметилирование ароматических соединений. Ди- и трифенилхлорметаны. Стабилизированные радикалы и карбокатионы.

Соединения с пониженной подвижностью атома галогена. Винилхлорид и хлоропрен. Способы их получения, химические свойства и применение. Полихлорированные и полифторированные производные этилена. Тефлон.

Ароматические галогенпроизводные, способы получения: галогенирование ароматических углеводородов, синтез из солей диазония. Реакции нуклеофильного замещения атома галогена в галогенаренах. Механизм отщепления-присоединения. Генерирование и фиксация дегидробензола. Кинезамещение. Механизм присоединения-отщепления, примеры реакций и активирующее влияние электроноакцепторных заместителей. Анионные  $\sigma$ -комплексы Мейзенгеймера и их строение. Викариозное замещение.

### **Тема 3.2. Металлоорганические соединения**

Способы получения из галогенпроизводных и углеводородов, обладающих СН-кислотностью. Роль растворителя в синтезе реактивов Гриньяра. Равновесие Шленка. Природа связи углерод—металл. Химические свойства магний-, цинк- и литийорганических соединений: взаимодействие с протонодонорными соединениями, галогенами, кислородом, галогенпроизводными углеводородов, карбонильными соединениями, производными карбоновых кислот, оксиранами и диоксидом углерода. Использование в синтезе других элементоорганических соединений. Диалкил- и диарилкупраты.

Особенности реакций органических соединений переходных металлов. Примеры реакций сочетания (образования С—С связи) при участии галогенпроизводных, катализируемые комплексными соединениями переходных металлов.

### **Тема 3.3. Спирты**

Классификация, номенклатура, изомерия спиртов.

Одноатомные насыщенные спирты. Основные способы получения спиртов: гидратация алкенов, гидролиз галогенпроизводных углеводородов, восстановление карбонильных соединений и сложных эфиров, синтезы с использованием металлоорганических соединений. Промышленные способы получения простейших алифатических спиртов, циклогексанола.

Строение спиртов. Физические свойства спиртов.

Химические свойства спиртов: кислотнo-основные свойства, замещение гидроксильной группы на галоген действием галогеноводородов и галогенангидридов минеральных кислот, дегидратация; рассмотрение этих реакций с позиций общих представлений о механизмах нуклеофильного замещения и отщепления в алифатическом ряду. Способы активации ОН группы в реакциях замещения и элиминирования. Синтез, свойства, синтетическое использование алкиловых эфиров минеральных кислот. Диметилсульфат как метилирующий реагент. Эфиры сульфоновых кислот (сульфонаты). Спирты и алкоголяты как нуклеофильные агенты, их взаимодействие с галогенпроизводными углеводородов (синтез простых эфиров по Вильямсону). Присоединение спиртов к олефинам, ацетиленовым соединениям, взаимодействие с карбонильными соединениями, карбоновыми кислотами и их производными. Дериватизация спиртов с целью защиты гидроксильной группы.

Методы окисления спиртов. Реакция Оппенауэра.

Ненасыщенные спирты. Аллиловый спирт. Методы синтеза, химические свойства и их особенности, связанные с аллильным положением гидроксильной группы. Эпоксидирование аллиловых спиртов по Шарплессу. Понятие об асимметрическом синтезе. Пропаргиловый спирт. Виниловый спирт и его производные. Винилацетат и полимеры на его основе. Природные ненасыщенные спирты.

Бензиловый спирт, ди- и трифенилкарбинолы, методы синтеза и химические свойства.

### **Тема 3.4. Многоатомные спирты**

Гликоли, способы их получения, физические и химические свойства: окисление тетраацетатом свинца и иодной кислотой, взаимодействие с гидроксидом меди и борной кислотой, дегидратация, пинаколиновая перегруппировка. Этиленгликоль, ди- и полиэтиленгликоли, глицерин, пентаэритрит, ксилит, сорбит, инозит. Эфиры многоатомных спиртов и азотной кислоты.

### **Тема 3.5. Фенолы**

Классификация, изомерия и номенклатура фенолов. Фенол и его гомологи. Нафтолы. Многоатомные фенолы.

Способы введения гидроксильной группы в ароматическое ядро: щелочное плавление солей сульфокислот, гидролиз галогенпроизводных, замена аминогруппы на гидроксил через соли диазония, кумольный способ получения фенола.

Строение молекулы фенола. Физические свойства фенолов.

Химические свойства. Причины повышенной кислотности фенолов по сравнению с алифатическими спиртами, влияние заместителей на кислотность фенолов. Получение фенолятов, простых и сложных эфиров фенолов. Перегруппировка Кляйзена аллиловых эфиров фенолов.

Реакции электрофильного замещения: галогенирование, сульфирование, нитрование, алкилирование. Перегруппировка Фриса сложных эфиров фенолов как метод С-ацилирования фенолов. Конденсация фенолов с формальдегидом, фенолоформальдегидные смолы. Специфические реакции электрофильного замещения, характерные для фенолов и фенолятов: карбоксилирование (реакция Кольбе – Шмитта), нитрозирование, азосочетание, введение ацильной и формильной групп (реакции Гаттермана, Хеша, Раймера – Тимана, Вильсмайера – Хаака).

Гидрирование и окисление фенолов. Стабильные феноксильные радикалы. Фенольные стабилизаторы полимерных материалов. Основные пути использования замещенных фенолов.

### **Тема 3.6. Простые эфиры**

Классификация, номенклатура, изомерия простых эфиров.

Диалкиловые эфиры, способы получения, основанные на реакциях присоединения спиртов к алкенам, взаимодействия алкилгалогенидов с алкоголями, дегидратации спиртов. Использование этих реакций для защиты ОН группы.

Взаимодействие с протонными кислотами и кислотами Льюиса. Реакции расщепления и окисления простых эфиров. Образование гидропероксидов, их обнаружение и разложение.

Виниловые эфиры, их получение и гидролиз. Жирноароматические и ароматические простые эфиры.

Циклические простые эфиры. Тетрагидрофуран. 1,4-Диоксан. Краун-эфиры, комплексообразование с ионами металлов, применение в межфазном катализе. Оксираны, способы получения реакциями окисления олефинов (реакция Прилежаева) и циклизации галогенгидринов. Взаимодействие оксиранов с галогеноводородами, водой, спиртами, этиленгликолем, аммиаком и аминами, магнийорганическими соединениями, регионаправленность этих реакций (правило Красуского). Изомеризация оксиранов под действием кислот и оснований. Эпихлоргидрин.

### **Тема 3.7. Органические соединения серы**

Классификация и номенклатура. Тиоспирты (меркаптаны), тиоэфиры (сульфиды), сульфоксиды, сульфоны, сульфокислоты и их производные. Основные способы получения и химические свойства. Сульфониевые соли и илиды серы, использование в реакциях эпоксидирования и циклопропанирования.

### Тема 3.8. Карбонильные соединения: получение и реакции по карбонильной группе

Классификация, изомерия и номенклатура. Альдегиды и кетоны, промышленные методы синтеза важнейших представителей. Общие способы образования карбонильной группы: окисление алканов и алкиларенов, озонлиз и каталитическое окисление олефинов, оксосинтез, гидратация алкинов (реакция Кучерова, гидроборирование — окисление), гидролиз геминальных дигалогенидов и виниловых эфиров, окисление и дегидрирование спиртов, первичных алкил- и бензилгалогенидов, тозилатов, окислительное расщепление гликолей, изомеризация оксиранов и пинаколиновая перегруппировка. Синтез альдегидов и кетонов из карбоновых кислот и их производных: восстановление хлорангидридов (реакция Розенмунда — Зайцева) и нитрилов, реакции производных карбоновых кислот с металлоорганическими соединениями, пиролиз солей карбоновых кислот и его каталитические варианты. Синтез макроциклических кетонов (работы Ружички). Мускон, циветон. Получение ароматических карбонильных соединений ацилированием аренов (реакция Фриделя-Крафтса и родственные процессы).

Электронное строение карбонильной группы. Физические свойства альдегидов и кетонов.

Химические свойства. Общие представления о механизме реакций нуклеофильного присоединения по карбонильной группе альдегидов и кетонов, роль кислотного и основного катализа, относительная реакционная способность альдегидов и кетонов. Стереохимические аспекты нуклеофильного присоединения к хиральным альдегидам и кетонам (правило Крама, модель Фелкина — Ана). Присоединение гетероатомных нуклеофилов: гидратация, образование полуацеталей, ацеталей и их тиоаналогов, бисульфитных производных, *гем*-дигалогенидов. Применение этих процессов для защиты, восстановления и обращения полярности карбонильной группы, а также выделения и очистки карбонильных соединений. Циклоолигомеризация и полимеризация альдегидов (триоксан, паральдегид, параформ). Взаимодействие с азотцентрированными нуклеофилами: реакции с первичными и вторичными аминами (имины, енамины), получение оксимов, гидразонов, азинов, замещенных гидразонов и семикарбазонов. Особенности реакций формальдегида и других простейших альдегидов с аммиаком (уротропин). Действие уротропина на бензилгалогениды (реакция Соммле). Геометрическая изомерия оксимов; перегруппировка Бекмана и родственные процессы. Восстановление оксимов, иминов. Восстановительное аминирование карбонильных соединений (реакция Лейкарта — Валлаха). Катализируемое основанием



разложение гидразонов как способ восстановления карбонильных соединений (реакция Кижнера — Вольфа). Взаимодействие карбонильных соединений с С-нуклеофилами: цианидами, металлоорганическими соединениями, алкинами, илидами фосфора (реакция Виттига и ее модификации) и серы, алкенами и фенолами. Бензоиновая конденсация.

### **Тема 3.9. Реакции карбонильных соединений по углеводородной части молекулы**

СН-Кислотность карбонильных соединений и кето-енольная таутомерия. Реакции при участии  $\alpha$ -метиленового звена альдегидов и кетонов: галогенирование и галоформное расщепление, нитрозирование, алкилирование. Альдольно-кетоновая конденсация и ее механизм при кислотном и основном катализе. Конденсация Клайзена — Шмидта. Способы управления регионарностью перекрестной альдольной конденсации. Использование сильных пространственно затрудненных оснований (LDA) для генерирования енолятов. Использование синтетических эквивалентов енолятов (енаминов, силиловых эфиров енолов). Конденсация альдегидов и кетонов с соединениями других типов, содержащих активную метиленовую группу (реакция Кневенагеля). Реакция Манниха.

Реакции электрофильного замещения в ароматических альдегидах и кетонах.

### **Тема 3.10. Окислительно-восстановительные реакции карбонильных соединений**

Окисление альдегидов до карбоновых кислот, окисление кетонов без разрыва и с разрывом углерод-углеродных связей. Реакция Байера — Виллигера. Способы окисления по  $\alpha$ -положению к карбонильной группе.

Каталитическое гидрирование карбонильных соединений, восстановление комплексными гидридами металлов, спиртами в присутствии алкоголятов алюминия (равновесие Меервейна — Понндорфа — Верлея, реакция Тищенко), амальгамированным цинком и соляной кислотой (реакция Клемменсена), восстановление кетонов металлами с образованием и пинаконов. Металл-кетилы. Реакция МакМарри. Взаимодействие неенолизирующихся альдегидов со щелочами (реакции Канниццаро).

### **Тема 3.11. Дикарбонильные соединения. $\alpha,\beta$ -Непредельные карбонильные соединения. Хиноны**

Классификация дикарбонильных соединений. Особенности химических свойств 1,2- и 1,3-дикарбонильных соединений, обусловленные взаимным влиянием функциональных групп. Глиоксаль, диацетил и его диоксим, бензил. Ацетилацетон (таутомерия, хелатные металлические комплексы).

Общие методы синтеза  $\alpha,\beta$ -непредельных альдегидов и кетонов. Электронное строение и связь с реакционной способностью  $\alpha,\beta$ -непредельных карбонильных соединений. Эффект винилогии. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения водорода, воды, спиртов, галогеноводородов, бисульфита натрия, аммиака и аминов, циановодорода, металлоорганических соединений и СН-активных соединений (реакция Михаэля). Аннелирование (Робинсон). Эпоксидирование пероксидами в присутствии оснований (реакция Вейца – Шеффера).

Хиноны. Получение *o*- и *n*-бензо- и нафтохинонов, 9,10-антрахинона. Свойства хинонов: получение моно- и диоксимов, присоединение хлороводорода, анилина, уксусного ангидрида, реакция с диенами. Сопоставление свойств хинонов и  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов. Окислительно-восстановительные свойства хинонов. Хингидрон. 2,3-Дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон (DDQ). Представление о природных соединениях ряда хинонов.

### Тема 3.12. Карбоновые кислоты

Алифатические и ароматические одноосновные карбоновые кислоты, их номенклатура.

Методы получения: окисление углеводов, спиртов и карбонильных соединений, синтезы с использованием магний- и литийорганических реагентов, оксида углерода(II), малонового эфира (Конрад), гидролиз нитрилов и сложных эфиров. Синтез уксусной кислоты карбонилированием метанола на родиевом катализаторе. Природные источники карбоновых кислот. Высшие карбоновые (жирные) кислоты: пальмитиновая, стеариновая.

Строение карбоксильной группы. Физические свойства карбоновых кислот, образование ассоциатов.

Химические свойства. Кислотность, ее связь с электронным строением карбоновых кислот и их анионов, зависимость от характера и положения заместителей в алкильной цепи или бензольном ядре. Производные карбоновых кислот: соли, сложные эфиры, галогенангидриды, ангидриды, амиды, гидразиды, азиды, гидроксамовые кислоты, ортоэфиры, амидины, нитрилы, образование их из карбоновых кислот. Представление о механизмах взаимопревращений карбоновых кислот и их производных, роль кислотного и основного катализа.

Восстановление карбоксильной группы.

$\alpha$ -Галогенирование кислот (реакция Гея – Фольгарда – Зелинского). Реакции замещения в бензольном кольце кислот ароматического ряда.

Представление об основных путях использования карбоновых кислот.

### Тема 3.13. Производные карбоновых кислот

Соли карбоновых кислот. Реакция декарбоксилирования и ее каталитические варианты, анодное окисление карбоксилат-анионов (реакция Кольбе), действие галогенов на серебряные соли (реакция Бородина — Хунсдиккера). Практическое использование солей карбоновых кислот. Мыла.

Хлорангидриды: реакции с нуклеофилами и использование хлорангидридов в качестве агентов ацилирования, восстановление в альдегиды, реакции с магнийорганическими соединениями. Бензоилхлорид, особенности строения и реакционной способности (бензоилирование по Шоттену — Бауману).

Ангидриды карбоновых кислот как ацилирующие агенты, реакция Перкина. Кетены. Методы синтеза. Ацилирование кетенами нуклеофильных реагентов. Дикетен.

Сложные эфиры. Получение из карбоновых кислот (реакция этерификации и ее механизм), ангидридов, хлорангидридов. Физические и химические свойства сложных эфиров. Реакции омыления, переэтерификации, взаимодействие сложных эфиров с реактивами Гриньяра, особенности его протекания в присутствии алкоксидов титана (реакция Кулинковича). Восстановление комплексными гидридами металлов, щелочными металлами в спиртах (метод Буво — Блана). Ацилоиновая конденсация. Реакции сложноэфирной конденсации. Представление об основных путях использования сложных эфиров.

Амиды. Получение из карбоновых кислот и их производных, из оксимов (перегруппировка Бекмана). Строение амидной группы. Причины пониженной основности и повышенной кислотности амидов по сравнению с аммиаком и аминами. Генерирование и перегруппировка ацилнитренов (реакция Гофмана и родственные ей превращения азидов и гидроксамовых кислот). Реакция амидов с азотистой кислотой. Восстановление амидов до аминов или до альдегидов. Основные пути использования амидов.

Нитрилы. Синтез из галогенпроизводных углеводородов, амидов карбоновых кислот и оксимов. Частичный и полный гидролиз, алкоголиз, взаимодействие с третичными спиртами (реакция Риттера), каталитическое гидрирование, гидридное восстановление, реакции с литий- и магнийорганическими соединениями.

Нитрилоксиды, реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения.

Амидины, причины их повышенной основности по сравнению с амидами и аминами. Амидиновые основания (DBU).

### **Тема 3.14. Дикарбоновые кислоты. Непредельные карбоновые кислоты**

Общие методы синтеза дикарбоновых кислот, способы получения важнейших представителей. Кислотные свойства и их зависимость от взаимного расположения карбоксильных групп.

Щавелевая кислота. Диэтилоксалат, реакции сложноэфирной конденсации с его участием.

Малоновая кислота. Декарбоксилирование замещенных малоновых кислот. Химические свойства малонового эфира: алкилирование, конденсация с карбонильными соединениями (реакция Кневенагеля), присоединение по активированной электроноакцепторными заместителями кратной связи (реакция Михаэля), окислительная конденсация. Синтетическое использование продуктов этих реакций для получения карбоновых кислот (синтезы Конрада) и циклических соединений.

Янтарная и глутаровая кислоты: образование ангидридов и имидов. Сукцинимид.

Адипиновая кислота и ее производные, их свойства и пути практического использования. Нейлон-66.

Фталевая кислота и ее производные: фталевый ангидрид, фталимид. Репелленты, пластификаторы. Терепфталевая кислота, лавсан.

Непредельные карбоновые кислоты и их производные. Методы получения  $\alpha,\beta$ -непредельных карбоновых кислот. Электронное строение, взаимное влияние карбоксильной группы и связи  $C=C$ . Реакции 1,2- и 1,4-присоединения к  $\alpha,\beta$ -непредельным карбоновым кислотам и их производным. Присоединение воды, аммиака и аминов, галогеноводородов.

Пути использования акриловой, метакриловой кислот и их производных. Полиметилметакрилат, полиакрилонитрил.

Ненасыщенные жирные кислоты. Природные источники и практическое значение олеиновой, линолевой, линоленовой, арахидоновой кислот. Понятие о простагландинах. Липиды, жиры, масла.

Непредельные дикарбоновые кислоты. Малеиновая и фумаровая кислоты. Зависимость их химических свойств от пространственного строения. Малеиновый ангидрид и ацетилендикарбоновая кислота в диеновом синтезе.

### **Тема 3.15. Производные угольной кислоты**

Методы получения и химические свойства фосгена, мочевины, эфиров угольной и хлоругольной кислот, изоцианатов, уретанов, семикарбазида, ксантогенатов, гуанидина.

### **Тема 3.16. Нитросоединения**

Классификация, номенклатура, изомерия нитросоединений.

Способы получения нитросоединений: нитрование углеводов, обмен атома галогена на нитрогруппу, окисление аминов, синтез ароматических нитросоединений из аминов через соли диазония.

Электронное строение нитрогруппы. Физические свойства нитросоединений.

Алифатические нитросоединения. СН-Кислотность, таутомерия и реакции аци-форм: нитрозирование, конденсация с карбонильными соединениями (реакция Анри), гидролиз (реакция Нефа), перегруппировка в гидроксамовые кислоты. Синтез гидросиламина из динитроэтана. Превращение нитроалканов в нитрилы, нитрилоксиды. Способы восстановления нитрогруппы в алифатических нитросоединениях.

Специфические свойства ароматических нитросоединений: электрофильное замещение и влияние нитрогруппы как заместителя на скорость и ориентацию в этих реакциях; нуклеофильное замещение в нитроаренах. Полное и частичное восстановление нитроаренов в кислой и щелочной средах. Продукты неполного восстановления нитросоединений: нитрозосоединения (димеризация), фенилгидросиламин, азоксибензол, азобензол, гидразобензол. Бензидиновая перегруппировка.

### **Тема 3.17. Амины**

Классификация, номенклатура, изомерия аминов.

Способы получения, основанные на реакциях нуклеофильного замещения в ряду галоген- и гидроксипроизводных углеводов, восстановления нитросоединений (работы Зинина), азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, перегруппировках N-галогенамидов по Гофману, азидов по Курциусу. Замещение гидроксигруппы на аминогруппу в 2-нафтоле (реакция Бухерера).

Электронное строение аминогруппы, пространственное строение аминов. Физические свойства аминов.

Химические свойства. Роль неподеленной электронной пары азота в проявлении основных и нуклеофильных свойств алкил- и ариламинов. Основность и кислотность аминов, зависимость от природы углеводородных радикалов. Проявление нуклеофильных свойств аминов в реакциях с галогенуглеводородами, карбонильными соединениями, производными карбоновых кислот, азотистой кислотой и другими реагентами нитрозирования. Четвертичные аммониевые соли. Ацилирование и алкилирование аминов как способ защиты аминогруппы.

Окисление алифатических и ароматических аминов. Реакции разложения четвертичных аммониевых оснований и оксидов аминов с образованием олефинов (реакции Гофмана и Коупа).



Дисахариды: мальтоза, целлобиоза, лактоза, сахароза. Полисахариды: целлюлоза и крахмал.

Углеводы как доступные источники хиральных органических соединений.  
Представление о нуклеозидах, нуклеотидах и нуклеиновых кислотах.

#### **Тема 4.2. Гидроксикарбоновые кислоты**

Классификация, номенклатура, изомерия гидроксикислот.

Алифатические гидроксикислоты. Природные источники и важнейшие представители гидроксикислот: гликолевая, молочная, яблочная, винная, лимонная кислоты. Стереохимия природных  $\alpha$ -гидроксикислот.

Синтез  $\alpha$ -гидроксикислот: циангидриновый, диазотированием  $\alpha$ -аминокислот. Синтез  $\beta$ -гидроксикислот. Реакция Реформатского. Физические свойства гидроксикислот. Химические свойства. Реакции замещения ОН группы в  $\alpha$ -гидроксикислотах и их стереохимические особенности. Работы Вальдена. Направленность процесса дегидратации в зависимости от взаимного расположения карбоксильной и гидроксигруппы. Лактиды, лактоны.

Ароматические гидроксикислоты. Природные источники и основные представители. Салициловая, пара-гидроксibenзойная, галловая кислоты. Получение карбоксилированием фенолятов и нафтолятов по Кольбе — Шмитту. Реакции по ОН и СООН группе. Аспирин.

#### **Тема 4.3. Оксокарбоновые кислоты**

Классификация, номенклатура, изомерия оксокислот.

Пировиноградная кислота, ее синтез и свойства (декарбоксилирование и декарбонилирование).

Ацетоуксусная кислота, ее свойства. Получение сложных эфиров  $\beta$ -кетокислот по реакции Клайзена. Ацетоуксусный эфир как типичный представитель  $\beta$ -кетозэфиров, его СН-кислотность и таутомерия, бромирование, нитрозирование, азосочетание, взаимодействие с бисульфитом натрия, циановодородом, гидроксиламином и производными гидразина. Образование металлических производных, их строение и двойственная реакционная способность. Реакции алкилирования, ацилирования, окислительное сочетание. Конденсация Кневенагеля, присоединение по Михаэлю. Синтез кетонов и карбоновых кислот на основе ацетоуксусного эфира (кетонное и кислотное расщепление).

#### **Тема 4.4. Аминокислоты**

Классификация, номенклатура, изомерия аминокислот.

Важнейшие природные  $\alpha$ -аминокислоты, стереохимия и конфигурационные ряды. Физические свойства.

Синтезы из альдегидов и кетонов (синтез Штреккера), галоген- и кетокарбоновых кислот. Методы синтеза  $\beta$ -аминокислот, основанные на реакциях непредельных и дикарбоновых кислот.

Кислотно-основные свойства аминокислот и зависимость их строения от рН среды. Изoeлектрическая точка. Образование производных по карбоксильной и аминогруппе, бетаины. Взаимодействие с азотистой кислотой. Превращения аминокислот, протекающие при нагревании, и зависимость их результата от взаимного расположения функциональных групп. Дегидратация  $\alpha$ -аминокислот с образованием дикетопиперазинов. Пептиды. Представление о пептидном синтезе. Принципы установления структуры пептидов. Белки, их структура и биологическая роль.

$\gamma$ -Аминомасляная кислота. Капролактамы и его техническое значение. Антралиловая и *n*-аминобензойная кислоты.

Применение аминокислот в органическом синтезе.

## **Раздел 5. Гетероциклические соединения**

### **Тема 5.1. Классификация гетероциклических систем**

Признаки классификации. Основы номенклатуры Ганча — Видмана.

### **Тема 5.2. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом**

Фуран, тиофен, пиррол, их ароматичность. Синтез из 1,4-дикарбонильных соединений (метод Пааля — Кнорра), из углеводов, взаимопревращения пятичленных гетероциклов (Юрьев). Физические свойства.

Реакции электрофильного замещения в фуране, пирроле, тиофене. Ацидофобность фурана и пиррола. Фурфурол.

Кислотные свойства пиррола и их использование в синтезе. Пиррольный цикл как структурный фрагмент хлорофилла и гемоглобина.

Индол и его производные. Методы построения индольного ядра, основанные на использовании ароматических аминов и арилгидразонов (реакция Фишера). Регионаправленность реакций электрофильного замещения в индоле. Представление о природных соединениях индольного ряда. Индиго.

### **Тема 5.3. Пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами**

Пиразол, имидазол, бензимидазол, их кислотно-основные свойства. 1,3-Тиазол. Соли 1,3-диалкиламидазолия и понятие об органокатализе.

### **Тема 5.4. Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом**

Пиридин и его гомологи. Номенклатура и изомерия производных. Синтез Ганча.

Ароматичность и основность пиридинового цикла. Проявление нуклеофильных свойств: реакции с электрофилами по атому азота и образование *N*-оксида. Отношение пиридина и его гомологов к окислителям.



Особенности реакций электрофильного замещения в ядре пиридина и его *N*-оксида. Аминирование как реакция нуклеофильного замещения (реакция Чичибабина). *SH*-Кислотность алкилпиридинов и связанные с ней свойства.

Хинолин и его простейшие производные. Методы построения хинолинового ядра (синтезы Скраупа и Дебнера — Миллера). Основность и реакции электрофильного замещения в сравнении со свойствами пиридина. Изохинолин.

*N*-содержащие гетероциклы в природе. Понятие об алкалоидах.

## УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

### Дневная форма получения образования с применением дистанционных образовательных технологий

Номер раздела, темы	Название раздела, темы	Количество аудиторных часов				Количество часов УСП	Форма контроля знаний
		Лекции	Практические занятия	Семинарские занятия	Лабораторные занятия		
1	2	3	4	5	6	7	8
<b>1</b>	<b>Общие представления в органической химии</b>	<b>10</b>	2		<b>12</b>		
1.1	Введение.	6	2		12		Опрос, отчет по лабораторным работам, коллоквиум
1.2	Строение, классификация и номенклатура органических соединений.						
1.3	Изомерия органических соединений						
1.4	Электронные представления в органической химии	2					Учебная дискуссия
1.5	Реакционная способность органических соединений.	2					Учебная дискуссия
<b>2</b>	<b>Углеводороды</b>	<b>30</b>	<b>10</b>	<b>2</b>	<b>30</b>	<b>6</b>	
2.1	Алканы	4	2				Опрос, учебная дискуссия
2.2	Алкены	8	4		12	1	Опрос, решение открытых эвристических заданий, отчет по лабораторным работам, коллоквиум, контрольная

							работа
2.3	Алкины.	6	2			1	Опрос, контрольная работа
2.4	Алкадиены						
2.5	Алициклические углеводороды	4				2(ДО)	Письменный опрос или тест
2.6	Одноядерные ароматические углеводороды (арены)	6		2	12	1	Опрос, отчет по лабораторным работам, коллоквиум, контрольная работа
2.7	Многоядерные арены	2	2		6	1	Отчет по лабораторным работам, контрольная работа
<b>3</b>	<b>Гомофункциональные соединения</b>	<b>66</b>	<b>24</b>	<b>8</b>	<b>90</b>	<b>8</b>	
3.1	Галогенпроизводные углеводородов.	10	2	4	12	1	Опрос, учебная дискуссия, решение открытых эвристических заданий, отчет по лабораторным работам, коллоквиум, контрольная работа
3.2	Металлоорганические соединения						
3.3	Спирты.	6	2		<b>6</b>	1	Отчет по лабораторным работам, коллоквиум, контрольная работа
3.4	Многоатомные спирты						
3.5	Фенолы	2			6		Отчет по лабораторным работам, коллоквиум
3.6	Простые эфиры.	2			4		Отчет по лабораторным работам, коллоквиум
3.7	Органические соединения серы						
3.8	Карбонильные соединения: получение и реакции	10	4		12	1	Учебная дискуссия, отчет по

	по карбонильной группе						лабораторным работам, коллоквиум, контрольная работа
3.9	Реакции карбонильных соединений по углеводородной части молекулы.	12	4	2	18	1	Учебная дискуссия, решение открытых эвристических заданий, отчет по лабораторным работам, коллоквиум, контрольная работа
3.10	Окислительно-восстановительные реакции карбонильных соединений.						
3.11	Дикарбонильные соединения. $\alpha,\beta$ -Непредельные карбонильные соединения. Хиноны						
3.12	Карбоновые кислоты	6	6		8	1	Учебная дискуссия, отчет по лабораторным работам, коллоквиум, контрольная работа
3.13	Производные карбоновых кислот						
3.14	Дикарбоновые кислоты. Непредельные карбоновые кислоты.	5	2		4	1	Учебная дискуссия, отчет по лабораторным работам, коллоквиум, контрольная работа
3.15	Производные угольной кислоты						
3.16	Нитросоединения	3	2		10	1	Учебная дискуссия, отчет по лабораторным работам, коллоквиум, контрольная работа
3.17	Амины.	8	2	2	10	1	Опрос, учебная дискуссия, отчет по лабораторным работам, коллоквиум,
3.18	Диазо- и азосоединения						

							контрольная работа
3.19	Органические соединения фосфора	2					Учебная дискуссия
<b>4</b>	<b>Гетерофункциональные соединения</b>	<b>10</b>		<b>2</b>		<b>2</b>	
4.1	Углеводы	4		2			Опрос, учебная дискуссия
4.2	Гидроксикарбоновые кислоты	6			2	2(ДО)	отчет по лабораторным работам, коллоквиум, письменный опрос
4.3	Оксокарбоновые кислоты						
4.4	Аминокислоты						
<b>5</b>	<b>Гетероциклические соединения</b>	<b>4</b>			<b>4</b>		
5.1	Классификация гетероциклических систем.	4			4		Отчет по лабораторным работам, коллоквиум
5.2	Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом						
5.3	Пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами.						
5.4	Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом						
	<b>ИТОГО</b>	<b>120</b>	<b>36</b>	<b>12</b>	<b>138</b>	<b>16</b>	

## ИНФОРМАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### Перечень основной литературы

#### Учебники:

1. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия: в 4 т. — М.: МГУ, 2004-2007.
2. Травень В.Ф. Органическая химия. В 3 т. — М.: Лаборатория знаний, 2019.
3. Тюкавкина Н.А., Зурабян с.Э., Белобородов В.Л. Органическая химия: учебник для вузов. Под ред. Тюкавкиной Н.А. — М.: ГЭОТАР-Медиа, 2019. — 640 с.
4. Шабаров Ю.С. Органическая химия. — СПб.: Лань, 2011. — 848 с.

#### Задачники и практические руководства:

5. Агрономов А.Е. Сборник задач по органической химии. — М.: Изд. МГУ, 2000. — 160 с.
6. Ильина Н. А., Бекиш А. В., Исаков В. Е., Коник Ю. А. Лабораторные работы по органической химии: учеб.-метод. пособие. В 2 ч. — Минск: БГУ, 2020.
7. Курц А. Л., Ливанцов М. В., Чепраков А. В., Ливанцова Л. И., Зайцева Г. С., Кабачник М. М. Задачи по органической химии с решениями. — М.: БИНОМ, 2004. — 264 с.
8. Органикум: в 2 т. / Х. Беккер [и др.]; пер. с нем. — М. : Мир, 2008.
9. Практикум по органической химии: учеб. для высш. шк. / В. И. Теренин [и др.]; под ред. Н. С. Зефирова. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. — 568 с.
10. Травень В. Ф., Сухоруков А. Ю., Пожарская Н. А. Задачи по органической химии. — М.: Лаборатория знаний, 2016. — 263 с.
11. Травень, В. Ф., Щекотихин А. Е. Практикум по органической химии: учеб. пособие — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. — 592 с.

#### Перечень дополнительной литературы

12. Агрономов А. Е. Избранные главы органической химии. М.: МГУ, 1990. — 560 с.
13. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия. М.: Химия, 1979. — 831 с.
14. Ли Дж. Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций. — М.: Бином: Лаборатория знаний, 2006. — 456 с.
15. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. — М.: Мир, 1974. — 1093 с.
16. Нейланд О. Я. Органическая химия. — М.: Высшая школа, 1990. — 751 с.
17. Потапов В. М. Стереохимия. — М.: Химия, 1988. — 464 с.
18. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. — М.: Химия, 1991. — 448 с.

19. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. М.: Мир, 2017. — 704 с.
20. Тюкавкина Н. А., Зурабян С. Э., Белобородов В. Л. Органическая химия: учебник для вузов: в 2 кн. Кн. 2: Специальный курс. — М.: Дрофа, 2009. — 592 с.
21. Brown W. H., Iverson B. L., Anslyn E. V., Foote C. S. Organic Chemistry. — Cengage Learning: Australia, Brazil, Japan, Korea, Mexico, Singapore, Spain, United Kingdom, United States, 2013. — 1318 p.
22. Clayden J., Greeves N., Warren S., Wothers P. Organic Chemistry. — Oxford: University Press, 2001, — 1512 p.
23. Loudon M., Parise J. Organic Chemistry — W. H. Freeman and Company, New York, 2016. — 1595 p.
24. Morrison R. Th., Boyd R. N. Organic Chemistry. — Prentice-Hall of India Private Limited, New Delhi – 110 001, 2002, — 2262 p.

#### **Перечень рекомендуемых средств диагностики и методика формирования итоговой оценки**

Оценка за выполнение заданий для самостоятельной работы (домашних заданий, выдаваемых к практическим занятиям).

Оценка за ответы на семинарских и практических занятиях может включать полноту ответа, наличие аргументов, примеров из практики и т.д.

Оценка за выполнение письменных заданий по темам (контрольной работы, теста или письменного опроса) включает: правильность и полноту ответов на поставленные вопросы.

Оценка за отчет по выполненным лабораторным работам может включать: правильность выполнения эксперимента по приведенной методике, корректность интерпретации наблюдений, выход и чистоту продукта, правильность и полноту оформления отчета.

Оценка за коллоквиум может включать полноту ответа, наличие аргументов, примеров из практики и т.д.

Оценка за выполнение открытых эвристических заданий может включать: способность к анализу и обобщению учебного материала, и как результат – способность прогнозировать свойства сложных органических соединений на основе полученных знаний.

Оценка за участие в учебной дискуссии может включать оценку активности студента в целенаправленном обмене мнениями, идеями при обсуждении открытых заданий, заданий повышенной сложности в ходе практических занятий.

Формами текущей аттестации по дисциплине «Органическая химия» учебным планом предусмотрены два зачета и два экзамена.

При формировании итоговой оценки используется рейтинговая оценка знаний студента, дающая возможность проследить и оценить динамику процесса достижения целей обучения. Рейтинговая оценка предусматривает использование весовых коэффициентов для текущего контроля знаний и текущей аттестации по дисциплине.

Весовые коэффициенты, определяющие вклад текущего контроля знаний и текущей аттестации в рейтинговую оценку:

Формирование оценки за текущую успеваемость:

- выполнение заданий для самостоятельной работы, ответы на семинарских занятиях, участие в учебной дискуссии, в решении открытых эвристических заданий – 10%
- отчеты по лабораторным работам – 20%
- коллоквиумы – 20%
- выполнение контрольных работ по темам (или теста) – 50%

Рейтинговая оценка по дисциплине рассчитывается на основе оценки текущей успеваемости и экзаменационной оценки с учетом весовых коэффициентов 30-40% и 70-60% соответственно.

### **Примерный перечень заданий для управляемой самостоятельной работы студентов**

**Темы 2.2.- 2.4** Алкены. Алкины, алкадиены (2 ч.)

Форма контроля – контрольная работа

**Темы 2.6-2.7.** Одноядерные ароматические углеводороды (арены).

Многоядерные арены (2 ч)

Форма контроля - контрольная работа

Тема 2.5. Алициклические углеводороды (2ч., ДО)

Форма контроля – письменный опрос или тест

**Темы 3.1.-3.4** Галогенпроизводные углеводородов. металлоорганические соединения. Спирты. Многоатомные спирты (2 ч)

Форма контроля - контрольная работа

**Темы 3.8-3.11.** Карбонильные соединения: получение и реакции по карбонильной группе. Реакции карбонильных соединений по углеводородной части молекулы. Окислительно-восстановительные реакции карбонильных соединений. Дикарбонильные соединения.  $\alpha,\beta$ -Непредельные карбонильные соединения. Хиноны (2 ч)

Форма контроля - контрольная работа

**Темы 3.12-3.15.** Карбоновые кислоты. Производные карбоновых кислот

Дикарбоновые кислоты. Непредельные карбоновые кислоты. Производные угольной кислоты (2 ч)

Форма контроля - контрольная работа



**Тема 3.16-3.18.** Нитросоединения. Амины. Диазо- и азосоединения. (2 ч)

Форма контроля - контрольная работа

Темы 4.2-4.4. Гидроксикарбоновые кислоты. Оксокарбоновые кислоты. Аминокислоты (2ч., ДО)

Форма контроля – письменный опрос или тест.

### Образцы открытых эвристических заданий

#### Тема 2.2. Алкены. Реакции присоединения

1. Объясните следующие данные о региоселективности реакции:

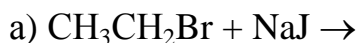
аллилбромид +  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$  3-бром-2-хлорпропанол-1 (40%) + 1-бром-3-хлорпропанол-2 (32%) + 2-бром-3-хлорпропанол-1 (28%)

2. Прокомментируйте данные о стереохимии следующих реакций:

При взаимодействии (*E*)-1-фенилпропена (А) с  $\text{Cl}_2(\text{CCl}_4, 0^\circ\text{C})$  образуется смесь *син*- и *анти*-диастереомерных продуктов присоединения с выходом 46% и 38% соответственно. При взаимодействии соединения (А) с  $\text{Br}_2$  в аналогичных условиях выходы *син*- и *анти*-диастереоизомерных продуктов присоединения составляют 12% и 88% соответственно.

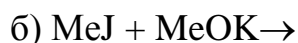
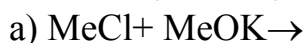
#### Тема 3.1. Галогенпроизводные углеводородов.

1. Напишите уравнения реакций и приведите их механизмы. Сравните распределение зарядов в исходных соединениях и активированном комплексе и выберите в каждом случае наиболее подходящий растворитель для осуществления реакции (этанол или ацетон):



2. (*R*)-2-Бромоктан при сольволизе в 40% водном ацетоне образует рацемический спирт. Рассмотрите механизм, стереохимию и кинетику реакции. Попробуйте оценить, изменится ли отношение *R* : *S* для продукта при использовании (*R*)-2-хлор- и (*R*)-2-иодоктанов в качестве субстратов. Используйте представления об ион-парном механизме.

3. Как изменится скорость указанных реакций при замене протонного растворителя ( $\text{MeOH}$ ,  $\epsilon = 33$ ) апротонным (ацетонитрил  $\text{MeC}\equiv\text{N}$ ,  $\epsilon = 38$ )? Для какой из упомянутых реакций это изменение ожидается меньшим?



#### Тема 3.9. Реакции карбонильных соединений с участием углеводородных радикалов

1) Предположите, почему 1,2-циклогександион почти на 100% существует в енольной форме

2) Из пропанола-1 и ацетальдегида, используя на одной из стадий синтез Гриньяра, получите изомерные амиловые (пентиловые) спирты, которые дают положительный иодоформный тест.

- 3) Покажите, каким образом приведенные ниже соединения могут быть синтезированы из указанных веществ с использованием альдольной конденсации как одной из промежуточных стадий в процессе синтеза:
- а) (Е)-бутен-2-ол-1 из уксусного альдегида, б) 2-метилпентан из ацетона, в) 2-метилпентанон-3 из пропаналя.

### **Примерная тематика семинарских и практических занятий**

#### **1 часть**

- 1. Практическое занятие.** Строение, классификация, номенклатура и изомерия органических соединений
- 2. Практическое занятие.** Алканы
- 3. Практическое занятие.** Алкены. Реакции электрофильного присоединения
- 4. Практическое занятие.** Алкены. Реакции окисления по двойной связи. Реакции по аллильному положению.
- 5. Практическое занятие.** Алкины. Алкадиены
- 6. Семинарское занятие.** Арены: ароматичность и реакции электрофильного замещения.
- 7. Практическое занятие.** Арены: реакции электрофильного замещения. Ориентация заместителей
- 8. Семинарское занятие.** Галогеналканы. Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода
- 9. Практическое занятие.** Галогеналканы. Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода
- 10. Семинарское занятие.** Галогеналканы. Реакции элиминирования
- 11. Практическое занятие.** Спирты.

#### **2 часть**

- 1. Практическое занятие.** Методы получения карбонильных соединений  
Реакции карбонильных соединений с гетеронуклеофилами
- 2. Практическое занятие.** Реакции карбонильных соединений с С-нуклеофилами.
- 3. Семинарское занятие.** Кето-енольная таутомерия карбонильных соединений. Реакции при участии альфа-метиленового звена.  
Галогенирование, алкилирование.
- 4. Практическое занятие.** Альдольные реакции карбонильных соединений
- 5. Практическое занятие.** Дикарбонильные соединения.  $\alpha,\beta$ -Непредельные карбонильные соединения. Хиноны
- 6. Практическое занятие.** Карбоновые кислоты, соли, ангидриды, хлорангидриды
- 7. Практическое занятие.** Сложные эфиры.

8. Практическое занятие. Амиды. Нитрилы
9. Практическое занятие. Дикарбоновые кислоты. Непредельные карбоновые кислоты. Производные угольной кислоты
10. Практическое занятие. Нитросоединения
11. Семинарское занятие. Амины
12. Практическое занятие. Диазосоединения
13. Семинарское занятие. Углеводы

### Примерная тематика лабораторных занятий

#### 1 часть – 70 часов

№ занятия	Тема	КОЛ-ВО часов, работ
1-2	1.1. Методы очистки органических веществ: перегонка, экстракция, сублимация, перекристаллизация	12 час, 2 работы
3-4	2.2. Реакции электрофильного присоединения к двойной связи. Реакции циклоприсоединения как метод синтеза карбоциклов. Реакции син- и анти-дигидроксилирования алкенов.	12 час, 1 работа
5-6	2.6-2.7. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду: бромирование нитрование, сульфирование одно- и многоядерных аренов.	12 час, 1 работа
7-8	2.6-2.7, 3.5. Реакции алкилирования и ацилирования, окисления одно- и многоядерных аренов, алкиларенов, фенолов	12 час, 1 работа
9-10	3.1, 3.5. Реакции нуклеофильного замещения атома галогена в алифатическом ряду. Получение простых эфиров, аминов. Реакции элиминирования.	12 час, 1 работа
11-12	3.3, 3.6. Реакции замещения ОН группы в спиртах на галоген. Получение простых эфиров дегидратацией спиртов. Окисление спиртов.	10 час, 1 работа

#### 2 часть – 68 часов

1-2	3.8. Карбонильные соединения: получение и реакции присоединения к карбонильной группе.	12 час, 1 работа
3-4	3.10. Окислительно-восстановительные реакции карбонильных соединений.	12 час, 1 работа
5-6	3.9, 4.3-4.4, 5.2-5.4. Реакции карбонильных соединений по углеводородной части молекулы. Ацетоуксусный эфир.	12 час, 1 работа

	Аминокислоты (глицин). Синтез гетероциклических систем.	
<b>7-8</b>	3.13. 3.14. Реакции производных карбоновых кислот. Дикарбоновые кислоты (малоновый эфир)	12 час, 1 работа
<b>9-10</b>	3.16-3.17. Полное и частичное восстановление нитроаренов.	10 час, 1 работа
<b>10-12</b>	3.18. Диазотирование ароматических аминов и реакции солей диазония	10 час, 1 работа

### Примерная тематика коллоквиумов

#### 1 часть

- 1) Общие приемы работы в лаборатории органической химии. Очистка и определение констант органических веществ
- 2) Реакции присоединения к двойной связи
- 3) Образование связи углерод-гетероатом и углерод-углерод в ароматическом ряду (реакции электрофильного замещения).
- 4) Образование связи углерод-гетероатом реакциями нуклеофильного замещения. Реакции элиминирования
- 5) Образование связи углерод-кислород реакциями окисления

#### 2 часть

- 1) Синтезы на основе реакций карбонильных соединений по карбонильной группе
- 2) Окислительно-восстановительные реакции карбонильных соединений
- 3) Синтезы на основе реакций енольных форм
- 4) Синтез аминов и реакции диазотирования

### Описание инновационных подходов и методов к преподаванию учебной дискуссии

При организации образовательного процесса используются *эвристический, практико-ориентированный подходы,*

*Использование эвристического подхода* предполагает:

- демонстрацию многообразия органических соединений, выявление в которых простейших структурных фрагментов позволяет прогнозировать их свойства на основе полученных в ходе освоения дисциплины знаний;

*Использование практико-ориентированного подхода* предполагает:

- освоение содержания предмета «Органическая химия» через решение практических задач;

- приобретение навыков выполнения лабораторных работ по синтезу, выделению и очистке органических соединений, необходимых для профессиональной деятельности;

При организации лабораторных и семинарских занятий используется метод *учебной дискуссии*, который предполагает участие студентов в целенаправленном обмене мнениями, идеями для предъявления и/или согласования существующих позиций по определенной проблеме. Использование метода обеспечивает появление нового уровня понимания изучаемой темы, применение знаний (теорий, концепций) при решении проблем, определение способов их решения.

### **Методические рекомендации по организации самостоятельной работы обучающихся**

Рекомендуется организовать следующие формы самостоятельной работы студентов:

- подготовка к семинарским и лабораторным занятиям;
- выполнение контрольных работ;
- решение обучающих и контролирующих тестов для самоконтроля по изучаемым темам;
- подготовка отчетов по выполненным лабораторным работам;
- подготовка к зачету и экзамену по дисциплине;

С целью облегчения повседневной работы с литературой следует уделить особое внимание обеспечению доступа студентов к электронным версиям учебников и пособий, а также справочников, монографий и энциклопедических изданий.

При составлении заданий УСР по учебной дисциплине необходимо предусмотреть возрастание их сложности: от заданий, формирующих достаточные знания по изученному учебному материалу на уровне узнавания, к заданиям, формирующим компетенции на уровне воспроизведения, и далее к заданиям, формирующим компетенции на уровне применения полученных знаний.

### **Примерный перечень вопросов к зачету**

Для получения зачета необходимо выполнить все лабораторные работы, отчитаться за них и ответить на вопросы ниже (в рамках сдачи коллоквиумов).

#### **1 часть**

1. Чистое органическое вещество и его константы (т. кип., т. пл.,  $n_D^{20}$ ). Способы определения этих констант.

2. Методы выделения и очистки органических веществ. Экстракция. Перегонка при обычном и уменьшенном давлении, перегонка с водяным паром. Дефлегматоры и их назначение.

3. Особенности перекристаллизации из органических растворителей. Приемы фильтрования.
4. Возгонка. Хроматографические методы очистки и анализа органических веществ. Тонкослойная и колоночная хроматография. Способы детектирования.  $R_f$ .
5. Присоединение электрофильных реагентов по связи  $C=C$ . Правило Марковникова и его интерпретация. Кабокатионы, их строение и факторы, влияющие на устойчивость. Стереохимия реакций электрофильного присоединения.
6. Реакции циклоприсоединения с участием ненасыщенных соединений: присоединение карбенов, диеновый синтез (реакция Дильса-Альдера).
7. Окислительное присоединение по двойной связи (эпоксидование, *син*- и *анти*-дигидроксилирование),
8. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду, обобщенный механизм.  $\sigma$ - и  $\pi$ -Комплексы.
9. Влияние заместителей в бензольном ядре на скорость электрофильного замещения и изомерный состав продуктов. Согласованная и несогласованная ориентация.
10. Реагенты и условия галогенирования ароматических соединений в ядро и в боковую цепь. Различия в механизмах этих реакций. Роль кислот Льюиса в реакции галогенирования ядра.
11. Нитрующие агенты. Нитроний-катион. Условия нитрования бензола и его гомологов, нафталина. Особенности нитрования фенолов и ароматических аминов. Реакция нитрования как важный метод получения азотсодержащих органических соединений.
12. Сульфирование бензола и его гомологов, нафталина, антрацена, фенола и нафтолов, анилина. Обратимость реакции сульфирования. Особенности выделения и идентификации сульфокислот. Использование сульфогрупп в качестве ориентирующих и защитных группировок.
13. Алкилирование аренов. Алкилирующие реагенты (спирты, галогеналканы, олефины). Катализаторы и механизм их действия. Побочные процессы при алкилировании по Фриделю-Крафтсу: изомеризация, полиалкилирование, дезалкилирование (ипсо-замещение). Использование алкильных групп в качестве ориентирующих и защитных группировок.
14. Способы получения алкилбензолов с использованием реакций ацилирования бензола, реакции Вюрца – Фиттига и других процессов кросс-сочетания. Алкилирование ароматических аминов, фенолов карбонильными соединениями. Красители трифенилметанового ряда (малахитовый зеленый, бриллиантовый зеленый, фенолфталеин, флуоресцеин).

15. Ацилирование аренов. Ацилирующие реагенты (галогенангидриды, ангидриды), катализаторы в реакциях ацилирования ароматических соединений. Особенности ацилирования фенолов. Перегруппировка Фриса.
16. Формилирование аренов. Реакции Реймера-Тимана, Вильсмейера, Гаттермана (реагенты, условия, область применения).
17. Общие представления о механизмах реакций нуклеофильного замещения атома галогена. Механизмы  $S_N1$  и  $S_N2$ . Влияние строения субстрата, природы нуклеофила и уходящей группы на скорость реакций  $S_N1$  и  $S_N2$ . Анхимерное содействие. Нуклеофильность и основность. Амбидентные ионы как нуклеофилы. Влияние растворителей разных типов. Межфазный катализ. Стереохимические особенности реакций нуклеофильного замещения.
18. Синтетически важные реакции нуклеофильного замещения атома галогена. Получение нитрилов, изонитрилов, нитросоединений, нитритов, аминов, меркаптанов, простых и сложных эфиров. Синтез иод- и фторалканов. Гидролиз галогенпроизводных, склонных к реакциям  $S_N1$ -типа. Конкуренция процессов нуклеофильного замещения и 1,2-элиминирования.
19. Гидроксил как уходящая группа. Способы активации гидроксильной группы (протонирование, превращение в эфиры сильных кислот). Представления о механизмах и стереохимии реакций нуклеофильного замещения в спиртах и активированных эфирах. Синтезы на основе реакций нуклеофильного замещения ОН-группы в спиртах: получение галогенуглеводородов, простых и сложных эфиров.
20. Образование двойной связи реакциями элиминирования. Направление реакций элиминирования (по Зайцеву и по Гофману). Стереохимия элиминирования.
21. Причины устойчивости бензольного ядра к действию окислителей. Реакции радикального замещения и окисления в боковой цепи алкиларенов, регионаправленность этих реакций. Использование реакций бензильного окисления в синтезе альдегидов, кетонов ароматического ряда и бензойных кислот.
22. Реакции окисления бензола и его гомологов, протекающие с разрушением ароматического ядра: озонлиз бензола и алкилбензолов, окисление бензола до малеинового ангидрида, нафталина до фталевой кислоты, антрацена до 9,10-антрахинона. Окисление фенолов и анилинов до пара-хинонов, условия и механизм.
23. Окисление и дегидрирование спиртов. Способы окисления первичных спиртов до альдегидов и до карбоновых кислот, вторичных спиртов до кетонов. Реакция Оппенауэра.

## 2 часть

1. Магнийорганический синтез. Условия образования магнийорганических соединений из алкил-, алкенил-, арилгалогенидов. Побочные реакции при синтезе магнийорганических реагентов. Особенности взаимодействия магния с полигалогенидами. Строение магнийорганических соединений. Равновесие Шленка.

2. Присоединение реактивов Гриньяра к карбонильной группе, использование в синтезе спиртов (реакции с альдегидами, кетонами, сложными эфирами). Механизм и побочные реакции, возможные при взаимодействии реактивов Гриньяра с альдегидами и кетонами.

3. Синтез альдегидов и кетонов с помощью реактивов Гриньяра и производных карбоновых кислот (хлорангидридов, ангидридов, амидов, нитрилов, ортоформиатов). Особенности взаимодействия Li-, Mg- и Cu-органических реагентов с  $\alpha,\beta$ -ненасыщенными карбонильными соединениями.

4. Общие представления о механизме реакций нуклеофильного присоединения к карбонильной группе, роль кислотного и основного катализаторов. Реакции с азотсодержащими нуклеофилами: образование оснований Шиффа, енаминов, оксимов, гидразонов, замещенных гидразонов и семикарбазонов. Использование оксимов в синтезе амидов (перегруппировки оксимов), нитрилоксидов. Использование гидразонов для восстановления карбонильной группы. Реакции восстановительного аминирования карбонильной группы. Особенности реакций формальдегида и других простейших альдегидов с аммиаком и первичными аминами. Уротропин, его использование в реакциях аминирования и окисления галогенпроизводных (Соммле, Делепин).

5. Реакции карбонильных соединений с водой и спиртами, образование гидратов, полуацеталей, ацеталей. Использование ортомуравьиного эфира (триметокси- и триэтоксиметана) в синтезе ацеталей. Другие способы смещения равновесия в синтезе ацеталей. Образование S-ацеталей (дитианов и дитиоланов). Использование ацеталей и S,S-ацеталей для защиты и для обращения полярности карбонильной группы.

6. 1,2- и 1,4- Присоединение к  $\alpha,\beta$ -непредельным карбонильным соединениям. Реакция Михаэля. Типичные михаэлевские доноры и акцепторы. Присоединение воды, спиртов, тиолов, аммиака и аминов. Еноляты в реакции Михаэля.

7. Реакция этерификации: механизм кислого катализа, способы проведения (смещения равновесия). Получение сложных эфиров из других производных карбоновых кислот (солей, хлорангидридов, ангидридов, реакцией



переэтерификации) и из кетонов (реакцией Байера-Виллигера). Пути использования сложных эфиров.

8. Получение амидов из карбоновых кислот и аммиака или аминов, условия проведения реакции. Использование карбодиимидов (DCC). Получение амидов из других производных карбоновых кислот (хлорангидридов, ангидридов, сложных эфиров, нитрилов) и из оксимов (перегруппировкой Бекмана).

9. Обобщенный механизм взаимопревращений производных карбоновых кислот. Относительная активность различных производных карбоновых кислот как ацилирующих реагентов. Использование амидов в синтезе аминов (восстановление, перегруппировка Гофмана).

10. Окисление альдегидов до карбоновых кислот, окисление кетонов с разрывом углерод-углеродных связей, реакция Байера-Виллигера.  $\alpha$ -Окисление кетонов, использование оксида селена(IV).

11. Восстановление карбонильной группы в альдегидах, кетонах, карбоновых кислотах и сложных эфирах до спиртовой. Избирательное восстановление карбонильной группы или двойной связи в  $\alpha,\beta$ -непредельных альдегидах и кетонах. Восстановление карбонильных соединений до пинаконов (пинаконовое сочетание), восстановительное сочетание до алкенов (МакМарри).

12. Восстановление сложных эфиров до альдегидов. Ацилоиновая конденсация. Восстановление амидов и нитрилов до аминов или до альдегидов.

13. Кето-енольная таутомерия карбонильных соединений. Еноляты как амбидентные нуклеофилы, факторы, влияющие на направление атаки электрофила по атому С или О.

14. Альдольно-кетоновая конденсация и ее механизм при кислотном и основном катализе. Конденсация Клайзена – Шмидта. Конденсации альдегидов и кетонов с соединениями других типов, содержащих активную метиленовую группу (реакция Кневенагеля, Анри).

15. Использование пространственно затрудненных оснований для генерирования енолятов. Енамины и силиловые эфиры енолов как синтетические эквиваленты енолятов. Реакция Манниха.

16.  $\alpha$ -Галогенирование альдегидов и кетонов в кислой и щелочной средах. Галоформное расщепление. Другие гетероэлектрофилы в реакциях с енолами и енолятами:  $\alpha$ -нитрозирование, селенирование кетонов, использование в синтезе.

17. 1,3-Дикарбонильные соединения как активированные метиленовые компоненты в реакциях альдольного типа. Реакция Кневенагеля, ее механизм. Алкилирование 1,3-дикарбонильных соединений. Синтез

карбоновых кислот на основе малонового эфира (Конрад). Синтез кетонов и карбоновых кислот на основе ацетоуксусного эфира. Кетонное и кислотное (сложноэфирное) расщепление алкилзамещенных  $\beta$ -кетозэфиров.

18. Способы получения аминов и родственных соединений, основанные на реакциях восстановления нитросоединений. Реакция Зинина, неполное восстановление нитрогруппы в нитроаренах в кислой и щелочной средах. Свойства продуктов неполного восстановления нитросоединений. Восстановление азотсодержащих производных карбонильных соединений (иминов, оксимов) и карбоновых кислот (амидов, нитрилов) до аминов.

19. Арендиазониевые соли в органическом синтезе. Диазотирующие реагенты. Условия диазотирования и контроль за ходом реакции. Побочные процессы при диазотировании и методы их предотвращения. Особенности диазотирования диаминов, аминифенолов. Строение диазосоединений. Диазотаты.

20. Замена диазогруппы на гидроксигруппу, аминогруппу, цианогруппу, галоген, водород, арильный, алкенильный радикалы, представление о механизмах этих реакций. Реакции диазосоединений без выделения азота: восстановление, азосочетание, диазо- и азокомпоненты. Условия азосочетания с аминами и фенолами. Азокрасители. pH Индикаторы, причины изменения окраски азокрасителя при изменении pH.

### **Типы заданий письменного экзамена**

1. Сравнить кислотно-основные свойства органических веществ, относящихся к изучаемым классам, охарактеризовать их реакционную способность.

2. Описать строение молекул или промежуточных частиц с помощью резонансных структур. Охарактеризовать сравнительную устойчивость интермедиатов и объяснить региоселективность изучаемых органических реакций.

3. Дать систематические и тривиальные названия представителей изучаемых классов органических соединений в рамках программы. Применять правила стереохимической номенклатуры

4. Написать реакции, характеризующие химические свойства органических соединений, относящихся к изучаемым классам (на примерах простых представителей). Привести схемы механизмов основных реакций в рамках программы, при необходимости указать их стереохимические особенности.

5. Дополнить цепочки превращений с участием органических веществ.

6. На основе знаний о свойствах изучаемых классов органических соединений:

- предложить рациональные способы синтеза органических соединений заданной структуры;
- объяснить образование (предложить механизм) органического соединения заданной структуры в указанных условиях;
- предложить (определить) строение молекулы органического соединения на основе его свойств.

## ПРОТОКОЛ СОГЛАСОВАНИЯ УЧЕБНОЙ ПРОГРАММЫ УВО

Название дисциплины, с которой требуется согласование	Название кафедры	Предложения об изменениях в содержании учебной программы по изучаемой учебной дисциплине	Решение, принятое кафедрой, разработавшей учебную программу (с указанием даты и номера протокола)*
«Тонкий органический синтез»	Органической химии	Замечаний нет	Протокол № 16 от 05.06. 2020 г
«Биохимия»  «Высокомолекулярные соединения»	ВМС	Замечаний нет	Протокол № 16 от 05.06. 2020 г
«Свободные радикалы в химии, биологии и медицине»  «Фармацевтическая химия»	радиационной химии и химико-фармацевтических технологий	Замечаний нет	Протокол № 16 от 05.06. 2020 г

ДОПОЛНЕНИЯ И ИЗМЕНЕНИЯ  
К УЧЕБНОЙ ПРОГРАММЕ ПО ИЗУЧАЕМОЙ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ  
НА 2021 / 2022 УЧЕБНЫЙ ГОД

№ п/п.	Дополнения и изменения	основание

Учебная программа пересмотрена и одобрена на заседании кафедры  
органической химии (протокол No \_\_\_ от \_\_\_ \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.)

Заведующий кафедрой

\_\_\_ к.х.н, доцент \_\_\_\_\_ Д.А. Асташко \_\_\_\_\_  
(степень, звание) (подпись) (И.О.Фамилия)

УТВЕРЖДАЮ

Декан факультета/Зав.общеуниверситетской кафедрой

\_\_\_\_\_  
д.х.н., профессор \_\_\_\_\_ Д.В. Свиридов \_\_\_\_\_  
(степень, звание) (подпись) (И.О.Фамилия)