

**Приложение 1**  
**УТВЕРЖДЕНО**  
**приказом ФИЦ КазНЦ РАН**  
**01.03.2019 № 8-А**

Разработано и рекомендовано к утверждению  
Ученым советом ИОФХ им. А.Е. Арбузова -  
обособленного структурного подразделения  
ФИЦ КазНЦ РАН  
«27» февраля 2019 г., протокол № 3

**РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ОБЯЗАТЕЛЬНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ**

**«Органическая химия»**

Уровень высшего образования  
Подготовка кадров высшей квалификации  
Направление подготовки

**04.06.01 ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ**

Направленность подготовки:

Органическая химия (02.00.03)

Квалификация выпускника:

Исследователь. Преподаватель-исследователь

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Виды учебной деятельности, способ и формы ее проведения, трудоемкость дисциплины.
2. Перечень планируемых результатов обучения.
3. Место дисциплины в структуре образовательной программы.
4. Содержание дисциплины.
5. Учебно-тематический план занятий
6. Формы текущего контроля и промежуточной аттестации, критерии оценки.
7. Перечень учебной литературы и ресурсов сети "Интернет", необходимых для освоения дисциплины.
8. Описание материально-технической базы, необходимой для освоения дисциплины.

## **1. ВИДЫ УЧЕБНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ, СПОСОБ И ФОРМЫ ЕЕ ПРОВЕДЕНИЯ, ТРУДОЕМКОСТЬ ДИСЦИПЛИНЫ**

Виды учебной деятельности: аудиторные занятия - 1 зачетная единицы труда (36 часов), самостоятельная работа – 9 зачетных единиц труда (324 часа), всего – 10 зачетных единиц труда (360 часов).

Форма проведения аудиторных занятий – лекции и консультации.

В рамках часов самостоятельной работы по указанию преподавателя аспиранты прорабатывают темы и осваивают теоретические вопросы, излагаемые в лекционном курсе, а также самостоятельно изучают другие вопросы программы.

Формой текущего контроля является зачет.

Формой промежуточной аттестации является кандидатский экзамен.

## **2. ПЕРЕЧЕНЬ ПЛАНИРУЕМЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ОБУЧЕНИЯ**

В результате освоения дисциплины выпускник должен обладать следующими компетенциями:

### **2.1 Универсальные компетенции:**

- способность к критическому анализу и оценке современных научных достижений, генерированию новых идей при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях (УК-1);
- готовность участвовать в работе российских и международных исследовательских коллективов по решению научных и научно-образовательных задач (УК-3);

### **2.2 Обще-профессиональные компетенции:**

- способность самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в соответствующей профессиональной области с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий (ОПК-1);
- готовность организовать работу исследовательского коллектива в области химии и смежных наук (ОПК-2);
- готовность к преподавательской деятельности по основным образовательным программам высшего образования (ОПК-3).

### **2.3 Профессиональные компетенции:**

- способность собирать и анализировать мировые научные знания о фундаментальных основах современной органической химии и формулировать направления самостоятельных исследований (ПК-1);
- владение основами современных методов экспериментальной органической химии (ПК-2);
- способность обобщать и анализировать полученные результаты и представлять их в виде научных публикаций (ПК-3);

- способность к установлению структуры и исследованию реакционной способности органических соединений (ПК-4);
- готовность к направленному синтезу соединений с полезными свойствами или новыми структурами (ПК-5).

### 3. МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ПРОГРАММЫ

Дисциплина «Органическая химия» является обязательной и включена в Блок № 1 программы аспирантуры, относящийся к вариативной части основной профессиональной образовательной программы высшего образования – программы подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки. Обучение проводится на втором курсе.

Данная дисциплина базируется на знаниях и умениях, выработанных при прохождении общих профессиональных курсов «Органическая химия», «Строение вещества», «Квантовая химия», «Физические методы исследования» в рамках магистерской программы образования или специалитета. Владением данными знаниями и умениями устанавливается в ходе вступительных испытаний в аспирантуру.

Аспирант должен обладать навыками самостоятельного освоения изучаемого материала.

В результате освоения дисциплины аспирант должен получить дополнительные знания, умения и навыки. Аспирант должен:

#### ***Знать:***

- современные представления о природе химической связи.
- стереохимию органических соединений.
- общие принципы реакционной способности.
- основные типы органических реакций и их механизмы.
- принципы современного органического синтеза и установления строения органических соединений.
- принципы использования ЭВМ в органической химии.
- синтетические методы в органической химии и химические свойства соединений (углеводородов, кислород и азотсодержащих органических соединений).
- синтетическое использование реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду.
- методы синтеза и реакции гетероциклических соединений;
- современные наукометрические, информационные, патентные и иные базы данных и знаний;
- методы научных исследований в области химии, правила требований техники безопасности при проведении химических экспериментов.

***Владеть:***

- глубокими, специализированными знаниями, на основе которых осуществляется критический анализ, оценка и синтез инновационных идей;
- навыками сбора, обработки и систематизации информации по теме исследования.

***Уметь:***

- критически анализировать научную литературу с целью самостоятельного выбора направления исследования, самостоятельно составлять план исследования; участвовать в научных дискуссиях;
- определять необходимые средства и методы для выполнения исследования; определять необходимые ресурсы (материальные и нематериальные) для выполнения исследования.

**4. СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ****4.1. Закономерности строения и реакционного поведения органических соединений*****4.1.1. Химическая связь и строение органических соединений***

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

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  $\sigma$ - $\pi$ -приближения).

Теория возмущений МО. Возмущения первого и второго порядков. Индексы реакционной способности. Метод граничных орбиталей. Зарядовый и орбитальный контроль органических реакций.

Понятие о резонансе (сопряжении) в классической и квантовой химии. Сопряжение в методе МО Хюккеля. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля. Мезоионные соединения. Антиароматичность.

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

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.

Связь конформации и реакционной способности. Принцип Кертина-Гаммета. Стерический и стереоэлектронный контроль реакций. Стереоселективность и стереоспецифичность.

Пространственное строение этиленовых и диеновых систем. Номенклатура геометрических изомеров. Конформация диенов и триенов. Атропоизомерия.

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.

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

#### ***4.1.2. Общие принципы реакционной способности***

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

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

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

Принцип ЖМКО; его обоснование на основе теории возмущений МО.

Количественная теория кислот и оснований. Кислоты Бренстеда и Льюиса. Кислотно-основное равновесие. Понятие рН. Кинетическая и термодинамическая кислотность. Уравнение Бренстеда. Общий и специфический кислотно-основной катализ. Суперкислоты. Функции кислотности. Постулат Гаммета.

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 Уинстейна 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.

Основные типы интермедиатов:

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

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.

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.

#### **4.1.3. Основные типы органических реакций и их механизмы**

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 синартетическое ускорение, участие соседних групп, перегруппировки в ходе нуклеофильного замещения. Корреляционные уравнения Суэйна-Скотта и Эдвардса.

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 (реакция аминирования Чичибабина). Викариозное нуклеофильное замещение. Комплексы Мейзенгеймера. Нуклеофильное замещение в ароматических гетероциклах. Кине-замещение.

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.

Реакции элиминирования (отщепления). Механизмы гетеролитического элиминирования E1 и E2. Стереoeлектронные требования и стереоспецифичность при E2-элиминировании. Термическое син-элиминирование.

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.

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).

Перегруппировки в карбокатионных интермедиатах. Классификация перегруппировок: пинаколиновая и ретропинаколиновая, перегруппировка Демьянова. Перегруппировка Вагнера-Мейервейна. Перегруппировки в анионных интермедиатах. Перегруппировки с миграцией к атому азота (Гофмана, Курциуса, Бекмана). Согласованные (concerted) перегруппировки (Реакция Байера-Виллигера). Бирадикальные или дипольные перегруппировки (винилциклопропаноциклопентеновая перегруппировка). ANRORC (перегруппировки Димрота, Мамедова). Сигматропные (нейтральные) перегруппировки (аза-Кляйзена, аза-Коупа, Овермана). Сигматропные (анионные) перегруппировки (аза-Виттига). Сужение кольца (перегруппировка Фаворского). Расширение кольца (метод Бюхнера, перегруппировка Демьянова, Тиффено-Демьянова).

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.

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

Согласованные реакции. Концепция сохранения орбитальной симметрии и правила Вудворда-Гофмана. Электроциклические реакции, сигматропные перегруппировки. Перициклические реакции (2+2) и (2+4)-циклоприсоединения. 1,3-Дипольное циклоприсоединение.

Двойственная реакционная способность и таутомерия органических соединений. Прототропные и сигматропные перегруппировки. Правило Корнблума. Кето-



енольное равновесие. Нитросоединения и нитроновые кислоты., нитрозосоединения и оксимы. Металлотропия.

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

#### ***4.1.4. Принципы современного органического синтеза и установления строения органических соединений***

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.

Основные пути построения углеродного скелета:

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

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

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

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.

#### ***4.1.5. Использование ЭВМ в органической химии и информатика***

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

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

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

## 4.2. Синтетические методы в органической химии и химические свойства соединений

### 4.2.1. Алканы

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

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

Циклоалканы. Методы синтеза и строение циклопропанов, циклобутанов, циклопентанов и циклогексанов. Синтез соединений со средним размером цикла (ацилоиновая конденсация). Типы напряжений 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 ( $\alpha$ -галогенциклоалканы).

### 4.2.2. Алкены

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-диолов (Кори, Уинтер). Региоселективный синтез алкенов из тозилгидразонов (Шапиро). 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.

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 оксиранов (Прилежаев). Понятие об энантиомерном эпоксицировании алкенов по Шарплесу (в присутствии изопропилата титана и эфира L-(+)-винной кислоты). Цис-гидроксилирование алкенов по Вагнеру ( $KMnO_4$ ) и Криге ( $OsO_4$ ). Окисление алкенов галогеном в

присутствии солей серебра: цис-(Вудворт) и транс-(Прево) гидроксирование. Радикальные реакции алкенов: присоединение бромистого водорода по Харацу, сероводорода и тиолов. Аллильное галогенирование по Циглеру. Внутримолекулярная радикальная циклизация  $\beta$ -галогеналканов при действии трибутилловогидрида. 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.

#### **4.2.3. Алкины**

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).

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

#### **4.2.4. Алкадиены**

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

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. *o*-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 силосидиенов в синтезе алициклов и гетероциклов.

#### **4.2.5. Спирты и простые эфиры**

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

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).

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

Методы синтеза простых эфиров: реакция Вильямсона, алкоксимеркурирование спиртов.

Реакции простых эфиров: образование оксониевых солей, расщепление кислотами.

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

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

#### **4.2.6. Альдегиды и кетоны**

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

Реакции альдегидов и кетонов: присоединение воды, спиртов, тиолов. 1,3-Дитианы и их использование в органическом синтезе. Обращение полярности С=О 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-кратоновая 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). Аминометиление 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.

$\alpha,\beta$ -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  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов. Сопряженное присоединение енолятов и енаминов к  $\alpha,\beta$ -непредельным альдегидам и кетонам (Михаэль). Доноры и акцепторы Михаэля. Катализаторы реакции, ее обратимость. Ретро-реакция. Реакции анелирования. Вариант Робинсона. Использование  $\beta$ -хлоркетонов и производных оснований Манниха.  $\alpha$ -Силилированные винилкетоны (Сторк) и енамины в реакциях анелирования.

#### **4.2.7. Карбоновые кислоты и их производные**

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.

Реакции карбоновых кислот: галогенирование по Гелю-Фольгардту-Зелинскому, пиролизная кетонизация, электролиз по Кольбе, декарбоксилирование по Хунддиккеру.

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

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  $\alpha$ -галогенокислот в реакциях Реформатского. Ацетоуксусный эфир и его использование в синтезе.

Методы синтеза  $\alpha,\beta$ -непредельных карбоновых кислот: дегидратация гидроксикислот, реакции Кневенагеля, Виттига, Перкина (синтез коричных кислот). Реакции присоединения по двойной связи. Бром- и иодо-лактонизация  $\alpha,\beta$ -непредельных карбоновых кислот.

#### **4.2.8. Синтетическое использование реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду**

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

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.

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

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

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

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

#### **4.2.9. Нитросоединения и амины**

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

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).

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).

#### **4.2.10. Методы синтеза и реакции ароматических гетероциклических соединений**

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

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.

### 5. УЧЕБНО-ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН ЗАНЯТИЙ

№ п/п	Наименование темы	Аудиторные занятия	Самост. работа	Всего часов
4.1.1	Химическая связь и строение органических соединений	6	18	24
4.1.2	Общие принципы реакционной способности		27	27
4.1.3	Основные типы органических реакций и их механизмы	14	18	32
4.1.4	Принципы современного органического синтеза и установления строения органических соединений		27	27
4.1.5	Использование ЭВМ в органической химии	6	18	24
4.2.1	Алканы		18	18
4.2.2	Алкены		27	27
4.2.3	Алкины		18	18
4.2.4	Алкадиены		18	18
4.2.5	Спирты и простые эфиры		18	18
4.2.6	Альдегиды и кетоны		27	27
4.2.7	Карбоновые кислоты и их производные		27	27
4.2.8	Синтетическое использование реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду		18	18
4.2.9	Нитросоединения и амины		27	27
4.2.10	Методы синтеза и реакции ароматических гетероциклических соединений	10	18	28
ИТОГО		36	324	360

## 6. ФОРМЫ ТЕКУЩЕГО КОНТРОЛЯ И ПРОМЕЖУТОЧНОЙ АТТЕСТАЦИИ, КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ

**6.1. Текущий контроль:** текущий контроль освоения дисциплины проводится регулярно, начиная со второй недели обучения, в форме контроля посещаемости, устного опроса по изучаемой теме. Формой итогового контроля по дисциплине является зачет. Зачет проводится по вопросам.

### *Вопросы к итоговому контролю*

1. Образование химических связей путем перекрывания атомных орбиталей. Принцип максимального перекрывания орбиталей.
2. Методы изучения водородной связи. Факторы, влияющие на прочность водородной связи. Конкретные примеры молекул.
3. Нуклеофильное замещение у  $sp^2$ -гибридного атома углерода (замещение и отщепление-присоединение).
4. Гибридизация атомных орбиталей в различных органических соединениях; типы гибридных орбиталей, связь межорбитального угла с характером орбиталей. Изменение гибридизации в ходе реакции.
5. Карбокатионы: алкильные, бензильные, енильные, аренильные, ароматические, с гетероатомами у карбониевого центра, винильные. Механизмы их стабилизации.
6. Механизмы замещения в аренах. Нуклеофильное замещение в нитропроизводных бензола. Комплексы Мейзенгеймера.
7. Шкала электроотрицательностей Полинга и Малликена. Полярность ковалентных связей.
8. Строение карбанионов и механизмы их стабилизации.
9. Термодинамическая и кинетическая  $SN$ -кислотность.
10. Гетеролитическое элиминирование. Конкретные типы реакций и методы их доказательства. Стереохимия, скорость и структуры продуктов.
11. Перегруппировки в ходе нуклеофильного замещения.
12. Характер влияния различных типов заместителей на распределение электронной плотности в бензольном ядре.
13. Соотношение кинетических и термодинамических параметров химических реакций. Методы установления механизмов реакций.
14. Типовые реакции электрофильного замещения в ядре бензола, их механизмы и кинетика. Ориентация; роль электронных и пространственных эффектов.
15. Элиминирование. Стереохимия, стереоэлектронные требования. Зависимость скорости реакции и структуры получающихся продуктов от механизма.
16. Химические связи с дефицитом электронов. Двухэлектронные трехцентровые связи.
17. Механизмы нуклеофильного замещения, смешанный ион-парный механизм. Зависимость соотношения этих механизмов от структуры, полярности и природы растворителя.



18. Типовые механизмы электрофильного замещения в ароматическом кольце. Путь через  $\sigma$  и  $\pi$ -комплексы, присоединение-отщепление.
19. Сильные и слабые электрофилы, механизм и стереохимия присоединения. Региоселективность присоединения (правило Марковникова) его объяснение с классических позиций и в теории граничных орбиталей.
20. Классификация перегруппировок по типам структуры и реагента. Конкретные примеры.
21. Ситуационные задачи.

### 6.2. Критерии оценки итогового контроля:

«зачтено»	Вопрос раскрыт, приведены конкретные примеры механизмов или соединений, методы доказательства их существования.
«не зачтено»	Вопрос не раскрыт или раскрыт частично, не хватает ключевых примеров и механизмов реакций, методов доказательства их осуществления

**При отсутствии оценки «зачтено» обучающийся не допускается к промежуточной аттестации**

### 6.3. Промежуточная аттестация: кандидатский экзамен по утвержденной программе

Кандидатский экзамен по Органической химии проводится в устной форме по вопросам программы, на экзамене предлагается три вопроса (без билетов). После устного ответа могут заданы дополнительные и уточняющие вопросы, не выходящие за пределы программы кандидатского экзамена.

### 6.4. Критерии оценки промежуточной аттестации

<b>Отлично</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Все вопросы раскрыты полностью;</li> <li>– Обучающийся владеет основными теориями и глубоко понимает их содержание;</li> <li>– Имеет ясное представление связи теории и практики в рамках излагаемого материала;</li> <li>– Уверенно владеет необходимыми методами решения конкретных задач, может проиллюстрировать основные положения теории конкретными примерами;</li> <li>– Ясно и четко дает основные определения. Владеет терминологическим и понятийным аппаратом;</li> <li>– Развернуто отвечает на дополнительные вопросы.</li> </ul>
----------------	--

<b>Хорошо</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Вопросы раскрыты по существу;</li> <li>– Обучающийся в целом владеет основными теориями и понимает их содержание;</li> <li>– Имеет общее представление о связи теории и практики в рамках излагаемого материала;</li> <li>– Владеет в целом необходимыми методами решения конкретных задач, может проиллюстрировать основные положения теории конкретными примерами;</li> <li>– В достаточной мере владеет понятийным и терминологическим аппаратом;</li> <li>– Имеет затруднения при ответе на дополнительные вопросы.</li> </ul>
<b>Удовлетворительно</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Вопросы раскрыты, но не полностью;</li> <li>– Слабое понимание связи теории и практики;</li> <li>– Обучающийся может проиллюстрировать основные положения теории конкретными примерами, но имеет затруднения при решении некоторых задач;</li> <li>– Обучающийся не демонстрирует уверенного владения понятийным и терминологическим аппаратом;</li> <li>– Дополнительные вопросы вызывают затруднение.</li> </ul>
<b>Неудовлетворительно</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Большая часть вопросов не раскрыта;</li> <li>– Обучающийся не может проиллюстрировать основные положения теории конкретными примерами, не может применить теорию при решении конкретных задач;</li> <li>– Нет ответов на дополнительные вопросы.</li> </ul>

## 7. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

### *7.1. Литература*

(жирным шрифтом выделена основная литература)

1. Анисимов А.В. и др. Молекулярные перегруппировки сераорганических соединений. Органические сульфиды. - М.: Изд-во Моск. ун-та, 1989. - 120 с.
2. **Бакстон Ш.Р. и др. Введение в стереохимию органических соединений: от метана до макромолекул. - М.: Мир, 2009. - 311 с.**
3. **Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. - М.: Мир, 2001. - 532 с.**
4. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. - М.: Мир, 1977. - 658 с.

5. Бутырская, Е.В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView. – М.: СОЛОН-ПРЕСС, 2011. – 224 с.
6. Гиллеспи Р. Геометрия молекул - М.: Мир, 1975. - 278 с.
7. Грибов Л.А. От теории спектров к теории химических превращений / Рос. АН. Инст-т геохимии и аналит. химии им. В.И. Вернадского. - М., 2001. - 366 с.
- 8. Грибов Л.А. Элементы квантовой теории строения и свойств молекул. – Долгопрудный: Изд. дом Интеллект, 2010. – 310 с.**
- 9. Денисов В.Я., Мурышкин Д.Л., Чуйкова Т.В. Органическая химия: учебник для вузов. – М.: Высш. школа, 2009. – 544 с.**
10. Джоуль Д., Смит Г. Основы химии гетероциклических соединений. – М.: Мир, 1975. – 398 с.
11. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии. - М.: Мир, 1979. – 246 с.
- 12. Илиел Э. и др. Основы органической стереохимии / пер. с англ. Бредихин А.А и др. - М.: БИНОМ, 2007. - 703 с.**
13. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. - М.: Мир, 1973. – 1055 с.
14. Кларк Т. Компьютерная химия. Компьютерная химия. Практическое руководство по расчетам структуры и энергии молекул. – М.: Мир, 1990 - 385 с.
15. Ли Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций - М.: БИНОМ, 2006. - 456 с.
16. Мантров С.Н. Химия гетероциклических соединений и синтез фармсредств на их основе : учеб. пособие / С.Н. Мантров, Р.Р. Дашкин, М.Ю. Комарицких ; Рос. хим.-технол. ун-т им. Д. И. Менделеева. - М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. - 196 с.
17. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь. М.:Химия, 1980. - 387 с.
18. Марч Дж. Органическая химия, в 4-х т. - М.: Мир, 1987.
19. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. - М.: Химия, 1986 - 246 с.
20. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул (Электронные оболочки). - М.: Высшая школа, 1997. - 407 с.
21. Нефедов О.М. и др. Химия карбенов. - М.: Химия, 1990. - 303 с.
- 22. Пентин Ю.А., Вилков Н.В. Физические методы исследования в химии – М.: Мир, 2009. – 638 с.**
23. Пожарский А.Ф. Теоретические основы химии гетероциклов. - М.: Химия, 1985. - 280 с.
24. Потапов В.М. Стереохимия. - М.: Химия, 1988. – 463 с.
- 25. Реутов О.А. Органическая химия: Учебник для студентов вузов, обучающихся по направлению и специальности "Химия": В 4-х частях. - М.: БИНОМ, 2004. - 4 т.**
26. Робертс Дж. и др. Основы органической химии. В 2-х томах. - М.: Мир, 1978

27. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. - М.: Химия, 1977. - 319 с.
28. Смит В.А. и др. Основы современного органического синтеза. - М.: БИНОМ, 2009 - 750 с. или издание М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. - 750 с.
29. Терней А. Современная органическая химия: В 2-х т. - М.: Мир, 1981.
30. Травень В.Ф. Органическая химия. В 2-х т., 2008
31. Уилсон С. Электронные корреляции в молекулах. - М.: Мир, 1987. – 304 с.
32. Уманский С.Я. Теория элементарных химических реакций. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2009. – 408 с.
33. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей. - М.: Мир, 1983. – 461 с.
34. Хельвинкель, Д. Систематическая номенклатура органических соединений / Д. Хельвинкель; пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 232 с.
35. Цирельсон, Владимир Григорьевич. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела : учебное пособие / В. Г. Цирельсон. - 3-е изд. - М. : Бином. Лаборатория Знаний, 2014. - 495 с.
36. Юровская М. А. Химия ароматических гетероциклических соединений : учебное пособие / М. А. Юровская. - М. : Бином. Лаб. знаний, 2015. - 208 с.

## 7.2. Электронные ресурсы

- ✓ Электронная платформа издательства American Chemical Society - <http://www.pubs.acs.org>
- ✓ Электронная платформа издательства Taylor&Francis - <http://www.informaworld.com>
- ✓ Электронная платформа издательства - <http://www.scitation.aip.org>
- ✓ Электронная платформа издательства Royal Society of Chemistry - <http://www.rsc.org>
- ✓ Электронная платформа издательства WILEY-BLACWALL - <http://www.interscience.wiley.com>
- ✓ Электронная платформа издательства SPRINGER - <http://www.springerlink.com>
- ✓ Платформа научной электронной библиотеки e-Library.ru - <http://www.elibrary.ru>
- ✓ Электронная платформа издательства Elsevier - <http://www.sciencedirect.com>
- ✓ Электронная платформа издательства Elsevier - <http://www.scopus.com>  
(Реферативно-поисковая база данных Scopus)

## **8. ОПИСАНИЕ МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ БАЗЫ, НЕОБХОДИМОЙ ДЛЯ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ**

Лекционные занятия и консультации, самостоятельная работа по освоению дисциплины и подготовка к сдаче кандидатских экзаменов проводятся в специальных помещениях (читальный зал научной библиотеки и/или конференц-залы), оборудованных мебелью (столы, стулья), классной доской (меловой), компьютером, проектором для демонстрации презентаций.