

Министерство образования и науки Российской Федерации  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Кемеровский государственный университет»

Кафедра органической химии



**ПРОГРАММА КАНДИДАТСКОГО МИНИМУМА**  
по дисциплине  
*КЭ. А.03 Органическая химия*  
**Реакционная способность и пути реакций органических соединений**  
для подготовки аспирантов специальности *02.00.03 Органическая химия*

форма обучения очная  
курс 3  
зачетных единиц 1  
всего часов 36  
форма контроля экзамен

Кемерово 2012

# **I. Закономерности строения и реакционного поведения органических соединений**

## **1. Химическая связь и строение органических соединений**

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

Электронные эффекты. Электроотрицательность атомов и групп. Основные положения квантовой химии. Атомные и молекулярные орбитали. Приближение МО-ЛКАО. Метод МО Хюккеля и более строгие квантово-химические методы расчета. Понятие о полуэмпирических методах, основанных на приближении Хартри–Фока (MNDO, AM1, PM3 и др.). Компромиссные подходы (локализованные связи, гибридизация, частичный учет делокализации электронов). 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. Сопряжения в методе МО Хюккеля. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля. Мезоионные соединения. Антиароматичность.

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

Понятие о конформации молекулы. Вращение вокруг связей: величины 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.

## **2. Общие принципы реакционной способности**

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

Теория переходного состояния. Гиперповерхность потенциальной энергии координата и энергетический профиль реакции. Термодинамические параметры активации. 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.

2.2. Количественная теория кислот и оснований. Кислоты Бренстеда и Льюиса. Кислотно-основное равновесие. Понятие pH. Кинетическая и термодинамическая кислотность.

Уравнение Бренстеда. Общий и специфический кислотно-основный катализ. Суперкислоты. Функции кислотности. Постулат Гаммета.

2.3. Влияние среды на скорости и равновесие органических реакций. Водородная связь. Классификация и шкалы параметров растворителей. Влияние сольватации на скорость и равновесие органических реакций. Уравнения Уинштейна и Грюнвальда, Коппеля—Пальма. Кислотность и основность в газовой фазе.

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

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

2.4. Основные типы интермедиатов.

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

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.

### 3. Основные типы органических реакций и их механизмы

3.1. Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду. Механизмы SN1 и SN2, смешанный ионно-парный механизм. Влияние структуры субстрата и полярности растворителя на скорости и механизм реакции. Анхимерное содействие и синергетическое ускорение, участие соседних групп, перегруппировки в ходе нуклеофильного замещения. Корреляционные уравнения Суэйна—Скотта и Эдвардса.

3.2. Нуклеофильное замещение при кратной углерод-углеродной связи и в ароматическом ядре. Типичные механизмы нуклеофильного замещения у  $sp^2$ -гибридного атома углерода. Винильный катион. Моно- и бимолекулярные процессы нуклеофильного замещения в ароматическом ряду. Катализ переходными металлами. Нуклеофильное замещение в нитропроизводных бензола. Нуклеофильное замещение водорода (викариозное замещение). Комплексы Мейзенхеймера. Нуклеофильное замещение в ароматических гетероциклах. Кине-замещение.

3.3. Электрофильное замещение у атома углерода. Механизмы замещения SE1, SE2, SEi. Нуклеофильный катализ электрофильного замещения. Влияние структуры субстрата и эффектов среды на скорость и направление реакций. Замещение у олефинового атома углерода и в ароматическом кольце. Генерирование электрофильных реагентов. Правила ориентации и их молекулярно-орбитальная интерпретация. Электрофильное замещение других групп, кроме водорода. Ипсо-замещение. Кинетические изотопные эффекты.

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

3.5. Присоединение по кратным углерод-углеродным связям. Электрофильное присоединение. Сильные и слабые электрофилы, механизм и стереохимия присоединения,

регио- и стереоселективность реакций. Присоединение к сопряженным системам. Катионная полимеризация олефинов. Нуклеофильное присоединение по кратным связям C=C. Механизм процесса. Влияние структуры нуклеофила и субстрата и эффектов среды на скорость и направление реакции. Реакция Михаэля. Анионная полимеризация олефинов.

3.6. Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе: присоединение оснований, включая карбанионы, металлорганических 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).

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

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

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

3.10. Согласованные реакции. Концепция сохранения орбитальной симметрии и правила Вудворда–Хоффмана. Электроциклические реакции, сигматропные перегруппировки. Перидиклические реакции (2+2) и (2+4)- циклоприсоединения. 1,3-диполярное циклоприсоединение.

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

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

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

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

4.2. Основные пути построения углеродного скелета.

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

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

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

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

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

## 5. Использование ЭВМ в органической химии и информатика

5.1. Основные представления о применении неэмпирических и 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.

5.2. Традиционные средства химической информации и методы их использования. Автоматизированные информационно-поисковые системы. Понятие об эмпирических корреляциях структура-свойство (QSAR, QSPR). Спектроструктурные корреляции. Машинное планирование и поиск путей синтеза органических соединений. Метод расчленения, выбор трансформов, ретронов и синтонов, способов связывания синтонов друг с другом.

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

### 1. Алканы

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

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

1.3. Циклоалканы. Методы синтеза и строение циклопропанов, циклобутанов, циклопентанов и циклогексанов. Синтез соединений со средним размером цикла (ацилоиновая конденсация). Типы напряжения в циклоалканах и их подразделение на малые, средние и макроциклы. Конформационный анализ циклогексана, моно- и дизамещенных циклогексанов; аксиальные и экваториальные связи. Влияние конформационного положения функциональных групп на их реакционную способность в ряду производных циклогексана на примере реакций замещения, отщепления и окисления. Реакции расширения и сужения циклов при дезаминировании первичных аминов (Демьянов). Сужение цикла в реакции Фаворского

### 2. Алкены

2.1. Методы синтеза: элиминирование галогеноводородов из алкилгалогенидов, воды из спиртов. Синтез алкенов из четвертичных аммониевых солей (Гофман), N-окисей третичных аминов (Коуп). Стереоселективное восстановление алкинов. Стереоселективный синтез *цис*- и *транс*-алкенов из 1,2-диолю (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.

2.2. Реакции алкенов: электрофильное присоединение галогенов, галогеноводородов, воды. Процессы, сопутствующие AdE-реакциям: сопряженное присоединение, гидридные и алкильные миграции. Гидрокси- и алкоксимеркурирование. Регио- и стереоселективное

присоединение гидридов бора. Региоспецифические гидроборирующие агенты. Превращение борорганических соединений в алканы, спирты, алкилгалогениды. Окисление алкенов до оксиранов (Прилежаев). Понятие об энантиомерном эпоксировании алкенов по Шарплесу (в присутствии изопропилата титана и эфира L-(+)-винной кислоты). *цис*-Гидроксилирование алкенов по Вагнеру (KMnO<sub>4</sub>) и Криге (OsO<sub>4</sub>). Окисление алкенов галогеном в присутствии солей серебра: *цис*- (Вудворд) и *транс*- (Прево) гидроксилирование. Радикальные реакции алкенов: присоединение бромистого водорода по Харашу, сероводорода и тиолов. Аллильное галогенирование по Циглеру. Внутримолекулярная радикальная циклизация 6-галогеналканов при действии трибутилоловогидрида. Гетерогенное гидрирование: катализаторы, каталитические яды. Гидрогенолиз связей углерод-гетероатом. Гомогенное гидрирование: катализаторы, механизм. Региоселективность гомогенного гидрирования. Присоединение синглетных и триплетных карбенов к алкенам.

### 3. Алкины

3.1. Методы синтеза: отщепление галогеноводородов из дигалогенидов, реакция 1,2-дигидразонов с оксидом ртути (II) и тетраацетатом свинца. Усложнение углеродного скелета алкинов: реакции ацетиленидов натрия и меди, магнийорганических производных алкинов. Конденсация алкинов с кетонами и альдегидами (Фаворский, Реппе).

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

### 4. Алкадиены

4.1. Методы синтеза 1,3-диенов: дегидрирование алканов, синтез Фаворского-Реппе, кросс-сочетание на металлокомплексных катализаторах. 4.2. Реакции 1,3-диенов: галогенирование и гидрогалогенирование, 1,2- и 1,4-присоединение. Реакция Дильса-Альдера с алкенами и алкинами, ее типы: карбо-реакция, гетеро-реакция. Диены и диенофилы. *о*-хинодиметаны в качестве диенов. Катализ в реакции Дильса-Альдера. Стереохимия реакции. Региоселективность [4+2]-циклоприсоединения в случае несимметричных диенов и диенофилов. Ретро-реакция Дильса-Альдера. Применение силосидиенов в синтезе алициклов и гетероциклов.

### 5. Спирты и простые эфиры

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

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

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

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

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

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

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

## 6. Альдегиды и кетоны

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

6.2. Реакции альдегидов и кетонов: присоединение воды, спиртов, тиолов. Получение бисульфитных производных и циангидринов. Взаимодействие альдегидов и кетонов с илами фосфора (Виттиг) и серы. Взаимодействие альдегидов и кетонов с азотистыми основаниями. Перегруппировка Бекмана. Взаимодействие альдегидов и кетонов с металлоорганическими соединениями. Енамины, их алкилирование и ацилирование. Альдольно-кетоновая конденсация альдегидов и кетонов как метод усложнения углеродного скелета. Направленная альдольная конденсация разноименных альдегидов с использованием литиевых и кремниевых эфиров енолов. Конденсация альдегидов и кетонов с малоновым эфиром и другими соединениями с активной метиленовой группой (Кневенагель). Аминометилование альдегидов и кетонов (Манних). Бензоиновая конденсация. Конденсация с нитроалканами (Анри).

Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов, реагенты восстановления. Дезоксигенирование альдегидов и кетонов: реакции Клемменсена и Кижнера-Вольфа. Окисление альдегидов, реагенты окисления. Окисление кетонов надкислотами по Байеру–Виллигеру.

6.3.  $\alpha,\beta$ -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. Ретрореакция. Реакции анелирования. Вариант Робинсона.

## 7. Карбоновые кислоты и их производные

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

7.2. Реакции карбоновых кислот: галогенирование по Гелю-Фольгарду-Зелинскому, пиролизная кетонизация, электролиз по Кольбе, декарбокислирование по Хунсдиккеру.

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

7.4. Реакции производных карбоновых кислот: взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, металлоорганические соединения). Восстановление галогенангидридов до альдегидов по Розенмунду и комплексными гидридами металлов. Взаимодействие галогенангидридов с диазометаном (реакция Арндта-Эйстерта). 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. Ацетоуксусный эфир и его использование в синтезе.

7.5. 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.

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

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

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

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

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

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

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

## **9. Нитросоединения и амины**

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

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

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

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

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

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



их использование в реакции нитрования. Нуклеофильное замещение атомов водорода в пиридине и хинолине в реакциях с амидом натрия (Чичибабин) и фениллитием. 2- и 4-метилпиридины и хинолины как метиленовые компоненты в конденсациях с альдегидами.

#### **Основная литература**

1. Галочкин А.И., Ананьина И.В. Органическая химия. в 2-х томах. М.: Дрофа, 2010.
2. Денисов В.Я., Мурышкин Д.Л., Чуйкова Т.В. Органическая химия. М.: Высшая школа, 2009..
3. Практикум по органической химии / В.И. Теренин и др. под ред.акад. РАН Н.С. Зефирова. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010.
4. Травень В.Ф. Органическая химия. в 2-х томах. М.: Академкнига, 2004.
5. Дж. Джоуль, К. Миллс Химия гетероциклических соединений. М.: Мир. 2004
6. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. в 4-х томах. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004–2005.
7. Computational Chemistry Using the PC. 3rd Edition. Rogers D.W. John Wiley & Sons, Inc., 2003.

#### **Дополнительная литература**

1. Гаммет Л. Основы физической органической химии. М.: Мир. 1972.
2. Джилкрист Т.Л. Химия гетероциклических соединений. М.: Мир, 1996.
3. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.
4. Потапов В.М. Стереохимия. М.: Химия, 1988.
5. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории. М.: Мир, 1999.
6. Органикум: Практикум по органической химии / Г. Беккер, В. Бергер и др. Т. 1, 2. М: Мир, 1992.
7. Смит В., Бочков А., Кейпл Р. Органический синтез: наука и искусство. М.: Мир, 2001.
8. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1977..
9. Реакционная способность и пути реакций / Под ред. Г.Клопмана. М.: Мир, 1977..
10. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. Вводный курс. М.: Химия, 2000.
11. Марч Дж. Органическая химия, Т. 1–4. М.: Мир, 1987.
12. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973.
13. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. Кн. 1, 2. М.: Химия, 1981.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА

1. Типы связей в органических соединениях
2. Атомные и молекулярные орбитали. Локализованные и делокализованные молекулярные орбитали.
3. Теория возмущений и ее применение в органической химии. Зарядовый и орбитальный контроль.
4. Концепция ароматичности. Ароматичность по Хюккелю. Ароматичность по Дьюару.
5. Оптическая изомерия. Причины ее возникновения. Энантиомеры и диастереомеры, их свойства.
6. Пространственная конфигурация молекул. Молекулярные модели. Способы обозначения конфигурации. Абсолютная и относительная конфигурация.
7. Конформационный анализ алканов.
8. метрическая изомерия. Причины ее возникновения. Номенклатура и свойства геометрических изомеров.
9. Особенности строения алициклов. Напряжения в циклах. Конформации алициклов. Особенности строения средних циклов. Трансаннулярный эффект.
10. Пространственное строение этиленовых и диеновых систем.
11. Атропоизомерия.
12. Эквивалентные, энантиотопные и диастереотопные группы.
13. Способы получения и разделения энантиомеров.
14. Классификация органических реакций по типу образования и разрыва связей, по типу структурных изменений, по типу реагентов и по соотношению числа молекул реагентов.
15. Эмпирический подход к оценке реакционной способности органических соединений. Принцип линейности свободных энергий. Уравнения Гамета и Тафта.
16. Принцип ЖМКАО и его обоснование на основе теории возмущений молекулярных орбиталей.
17. Кислотность и основность органических соединений.
18. Влияние природы растворителя на механизм и скорость реакций органических соединений.
19. Основные типы активных промежуточных продуктов органических реакций.
20. Карбокатионы, их генерация, строение и основные типы реакций. Перегруппировки с участием карбокатионов.
21. Карбанионы и СН-кислоты. Основные реакции карбанионов, анионные перегруппировки.
22. Свободные радикалы, методы их генерирования и факторы, стабилизирующие их. Типы стабильных свободных радикалов.
23. Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода.
24. Реакции свободнорадикального замещения у насыщенного атома углерода.
25. Реакции электрофильного присоединения к алкенам и диенам.
26. Реакции ароматического электрофильного замещения.
27. Реакции ароматического нуклеофильного замещения.
28. Реакции элиминирования. Механизмы E1 и E2.
29. Полимеризация алкенов и диенов.
30. Нуклеофильное присоединение к двойной связи C=C.
31. Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе.
32. Скелетные перегруппировки в карбокатионных интермедиатах (пинаколиновая, ретропинаколиновая, перегруппировка Демьянова).

33. Перегруппировки с миграцией к атому азота (Гофмана, Курциуса, Лоссеня, Бекмана).
34. Перициклические реакции. Концепция сохранения орбитальной симметрии и правила отбора Вудворда-Хоффмана.
35. Основы фотохимии органических соединений.
36. Стратегия и тактика органического синтеза. Ретросинтетический анализ .. Синтоны и их синтетические эквиваленты.
37. Принципы построения углеродного скелета молекул.
38. Методы введения функциональных групп и пути перехода от одних функций к другим.
39. Использование физических методов исследования для установления строения органических молекул.
40. Основные представления об использовании квантовохимических методов к оценке реакционной способности органических соединений.
41. Методы синтеза алканов.
42. Методы образования двойной связи C=C. Стереоселективный синтез цис- и транс-алкенов..
43. Методы синтеза алкинов.
44. Методы синтеза алкадиенов.
45. Методы образования связи C-O в молекулах органических соединений. Синтез спиртов и простых эфиров.
46. Методы синтеза альдегидов и кетонов.
47. Методы синтеза карбоновых кислот.
48. Методы синтеза, строение и реакции пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом.
49. Индол и его производные. Синтез, свойства.
50. Пиридин и его производные. Методы синтеза и свойства.
51. Хинолин и его производные. Методы синтез и свойства.
52. Пиримидиновые и пуриновые основания. Синтез, биологическое значение.

## БИЛЕТЫ

### БИЛЕТ № 1

1. Типы связей в органических соединениях
2. Реакции электрофильного ароматического замещения
3. Методы синтеза алканов

### БИЛЕТ № 2

1. Атомные и молекулярные орбитали
2. Реакции электрофильного присоединения к алкенам и диенам
3. Методы синтеза карбоновых кислот

### БИЛЕТ № 3

1. Теория возмущений и ее применение в органической химии
2. Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода
3. Методы синтеза алкинов

#### БИЛЕТ № 4

1. Концепция ароматичности. Ароматичность по Хюккелю. Ароматичность по Дьюару
2. Реакции свободнорадикального замещения у насыщенного атома углерода
3. Индол и его производные. Синтез, свойства

#### БИЛЕТ № 5

1. Оптическая изомерия. Энантиомеры и диастереомеры, их свойства
2. Реакции ароматического нуклеофильного замещения
3. Методы синтеза алкадиенов

#### БИЛЕТ № 6

1. Пространственная конфигурация молекул. Молекулярные модели. Способы обозначения конфигурации. Абсолютная и относительная конфигурация.
2. Полимеризация алкенов и диенов
3. Пиридин и его производные. Методы синтеза, свойства

#### БИЛЕТ № 7

1. Конформационный анализ алканов
2. Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе
3. Методы синтеза, строение и реакции пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом

#### БИЛЕТ № 8

1. Геометрическая изомерия. Причины ее возникновения. Номенклатура и свойства геометрических изомеров
2. Скелетные перегруппировки в карбокатионных интермедиатах (пинаколиновая, ретропинаколиновая, перегруппировка Демьянова)
3. Стратегия и тактика органического синтеза. Ретросинтетический анализ. Синтоны и их синтетические эквиваленты

#### БИЛЕТ № 9

1. Особенности строения алициклов. Напряжения в циклах. Конформации алициклов. Особенности строения средних циклов. Трансаннулярный эффект
2. Реакции элиминирования. Механизмы E1 и E2.
3. Хинолин и его производные. Методы синтеза, свойства

#### БИЛЕТ № 10

1. Пространственное строение этиленовых и диеновых систем.
2. Методы образования связи С-О в молекулах органических соединений. Синтез спиртов и простых эфиров
  3. Перегруппировки с миграцией к атому азота (Гофмана, Курциуса, Лоссеня, Бекмана)

### БИЛЕТ № 11

1. Эквивалентные, энантиотопные и диастереотопные группы
2. Принципы построения углеродного скелета молекул
3. Методы синтеза альдегидов и кетонов

### БИЛЕТ № 12

1. Способы получения и разделения энантиомеров
2. Принцип ЖМКАО и его обоснование на основе теории возмущений молекулярных орбиталей
3. Методы образования двойной связи C=C. Стереоселективный синтез цис- и транс-алкенов

### БИЛЕТ № 13

1. Влияние природы растворителя на механизм и скорость реакций органических соединений
2. Карбанионы и СН-кислоты. Основные реакции карбанионов. Анионные перегруппировки
2. Методы синтеза алкадиенов

### БИЛЕТ № 14

1. Кислотность и основность органических соединений
2. Свободные радикалы, методы их генерирования и факторы, стабилизирующие их. Типы стабильных свободных радикалов
3. Методы введения функциональных групп и пути перехода от одних функций к другим

### БИЛЕТ № 15

1. Карбокатионы, их генерирование, строение и основные типы реакций. Перегруппировки с участием карбокатионов
2. Перициклические реакции. Концепция сохранения орбитальной симметрии и правила отбора Вудворда-Хоффмана.
3. Использование физических методов исследования для установления строения органических молекул

### БИЛЕТ № 16

1. Основные типы активных промежуточных продуктов органических реакций
2. Основы фотохимии органических соединений
3. Пиримидиновые и пуриновые основания. Синтез и биологическое значение

Программа составлена в соответствии с Федеральными государственными требованиями к структуре основной профессиональной образовательной программы послевузовского профессионального образования и с учетом рекомендаций к формированию ОПОП ППО для обучающихся в аспирантуре по специальности **02.00.03 – Органическая химия**

Автор: д.х.н., профессор, заведующий кафедрой органической химии Денисов В.Я..

Рабочая программа кандидатского минимума обсуждена на заседании кафедры органической химии

Протокол № 2 от « 20 » сентября 201 2 г.

Зав. кафедрой \_\_\_\_\_ В.Я.Денисов  
(подпись)

Одобрено методической комиссией факультета

Протокол № 2 от « 24 » сентября 201 2 г.

Председатель \_\_\_\_\_ О.Н.Булгакова  
(подпись)