

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

**ФГАОУ ВО "Новосибирский национальный
исследовательский государственный университет"**

Факультет естественных наук

УТВЕРЖДАЮ

Декан ФЕН НГУ, профессор

_____ Резников В.А.

«_____» _____ 2014 г.

Органическая химия для геологов

**Модульная программа лекционного курса, семинаров и
самостоятельной работы студентов**

Курс 1–й, II семестр

Учебно-методический комплекс

Новосибирск 2014

Учебно-методический комплекс «Органическая химия» предназначен для студентов 1-ого курса Геолого-геофизического факультета, профиль «геология и геохимия горючих ископаемых» по направлению подготовки 020300 «Геология (бакалавр)». В состав пособия включены: программа курса лекций, структура курса и рабочий план на каждую неделю, система оценки знаний студента (правила ИКИ), модульные задания для домашней работы, примеры контрольных работ и экзаменационных заданий прошлых лет, методические указания к решению некоторых задач, литература, рекомендованная для изучения дисциплины.

Составители:

доцент, к.х.н. Е.В. Пантелеева, ст. преподаватель, к.х.н. И.А. Халфина

© Новосибирский государственный
университет, 2014

СОДЕРЖАНИЕ

Аннотация рабочей программы	4
1. Цели и задачи курса	5
2. Место дисциплины в структуре образовательных программ	5
3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины	5
4. Виды учебной работы и образовательные технологии, используемые при их реализации	6
5. Структура и содержание дисциплины	7
5.1 Структура курса	7
5.2 Программа курса лекций	9
5.3 Рабочий учебный план (по неделям семестра)	12
6. Система контроля и оценки знаний студента	13
6.1 Правила ИКИ	14
7.1 Модуль 1	15
7.2 Модуль 2	22
7.3 Модуль 3	30
7.4 Модуль 4	38
7.5 Модуль 5	42
8. Примеры экзаменационных работ	47
9. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины	52
10. Методические указания и примеры решения задач	54

Аннотация рабочей программы

Дисциплина «Органическая химия» относится к базовой части профессионального (специального) цикла ООП по направлению подготовки «020300 ГЕОЛОГИЯ» (квалификация (степень) бакалавр). Дисциплина реализуется на Геолого-геофизическом факультете Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Новосибирский национальный исследовательский государственный университет" (НГУ) кафедрой органической химии для студентов первого года обучения геологического направления, профиль «геология и геохимия горючих ископаемых».

Дисциплина нацелена на формирование у выпускника общекультурных компетенций: ОК-6, ОК-7, ОК-9, ОК-10, ОК-14, ОК-15, ОК-18; профессиональных компетенций: ПК-1, ПК-2, ПК-3, ПК-4, ПК-5, ПК-6, ПК-8, ПК-9.

Содержание дисциплины нацелено на ознакомление с вопросами, связанными со строением и свойствами органических соединений, их превращениями, областями применения и основными методами их промышленного и лабораторного синтеза. Уделяется внимание природным источникам органических соединений (природный газ, нефть, ископаемые угли) и способам их переработки.

Преподавание дисциплины предусматривает следующие формы организации учебного процесса: лекции, практические занятия (семинары), контрольные работы, домашние задания, консультации, самостоятельную работу студента.

Программой дисциплины предусмотрены текущий (модульные домашние задания, мини-контрольные работы, промежуточные контрольные работы) и итоговый (экзамен) контроль знаний студентов. Текущий контроль при прохождении студентами курса использует систему ИКИ (индивидуального кумулятивного индекса). Студенты проходят следующие контрольные точки: пишут две контрольные работы и сдают семестровое домашнее задание, состоящее из 5 частей. Кроме того, преподаватель оценивает уровень подготовки студента к каждому семинарскому занятию, проводя мини-контрольные работы. Все контрольные точки оцениваются баллами, и к концу семестра каждый студент набирает некоторую сумму баллов, которая при преодолении заранее определенного барьера (см. п. 6, стр. 13) может привести к получению им итоговой оценки «автоматом» (от «удовлетворительно» до «отлично»).. Итоговый контроль. Итоговую оценку за семестр студент может получить на устном экзамене в конце семестра, где студент имеет возможность либо повысить оценку, полученную им «автоматом», либо получить любую положительную (или неудовлетворительную) оценку в случае отсутствия у него «оценки-автомата» по результатам системы ИКИ.

Общая трудоемкость дисциплины составляет 2.6 зачетных единиц. Всего 92 академических часа, из них лекционный курс – 48 ч, семинарские занятия – 16 ч, контрольные работы – 4 часа, консультации и разбор контрольных работ – 4 часа, а также самостоятельная работа студентов – 20 часов (включая домашние задания).

1. Цели и задачи курса

Основной целью изучения дисциплины является развитие у студентов научного мировоззрения и приобретение ими современных представлений о строении органических веществ и их химических превращениях.

Для достижения этой цели выделяются задачи курса:

- формирование у студентов знаний о химической связи, строении органических молекул;
- получение студентами представлений об основных классах органических соединений, методах их синтеза и возможных направлениях их превращений;
- приобретение студентами умений и навыков решения различных задач, направленных на предсказание свойств органических соединений, в рамках современных представлений о взаимосвязи строения и реакционной способности.

2. Место дисциплины в структуре образовательных программ

Дисциплина «Органическая химия» является частью химического цикла ООП, по направлению подготовки «020300 геология», уровень подготовки – «бакалавр».

Дисциплина «Органическая химия» изучается во втором семестре первого курса и опирается на дисциплину «Общая и неорганическая химия», с которой начинается химический цикл ООП.

Дисциплина «Органическая химия» предназначена для ознакомления студентов с основами предмета. В курсе лекций даются основные представления о химической связи, строении органических молекул и основных типах их превращений. Приводятся данные о свойствах и превращениях органических веществ природного происхождения (нефть, природный газ, уголь) и биологически активных соединений. Эти данные позволяют студенту составить представление о функционировании органических соединений в природе, химических способах переработки горючих ископаемых, органических соединениях, образующихся при этом, общих принципах их взаимопревращений и о влиянии на процессы жизнедеятельности человека.

Знания и представления, полученные в результате освоения дисциплины, составляют фундаментальную основу для последующего изучения специальных дисциплин, таких как «Геохимия нефти и газа», «Современные проблемы органической геохимии», «Основные методы переработки нефти и газа» и «Нефтегазовая экология».

3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины

По окончании изучения дисциплины «Органическая химия» студент должен обладать следующими компетенциями:

- **общекультурные компетенции:**
 - *использует основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применяет методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования (ОК-6);*
 - *умеет работать с компьютером на уровне пользователя и способен применять навыки работы с компьютерами как в социальной сфере, так и в области познавательной и профессиональной деятельности (ОК-7);*
 - *владеет основными методами, способами и средствами получения, хранения, переработки информации, имеет навыки работы с компьютером как средством управления информацией (ОК-9);*
 - *умеет работать с информацией в глобальных компьютерных сетях (ОК-10);*
 - *умеет работать в коллективе, готов к сотрудничеству с коллегами, способен к разрешению конфликтов и к социальной адаптации (ОК-14);*
 - *обладает способностью в условиях развития науки и техники к критической переоценке накопленного опыта и творческому анализу своих возможностей (ОК-15);*
 - *владеет основными методами защиты производственного персонала и населения от возможных последствий аварий, катастроф и стихийных бедствий (ОК-18).*

- **профессиональные компетенции:**

- *понимает сущность и социальную значимость профессии, основных перспектив и проблем, определяющих конкретную область деятельности (ПК-1);*
- *владеет основами теории фундаментальных разделов химии (неорганической, аналитической, органической, физической, химии высокомолекулярных соединений, биохимии, химической технологии) (ПК-2);*
- *обладает способностью применять основные законы химии при обсуждении полученных результатов, в том числе с привлечением информационных баз данных (ПК-3);*
- *обладает навыками химического эксперимента, основными синтетическими и аналитическими методами получения и исследования химических веществ и реакций (ПК-4);*
- *представляет основные химические, физические и технические аспекты химического промышленного производства с учетом сырьевых и энергетических затрат (ПК-5);*
- *обладает базовыми навыками работы на современных учебно-научных приборах и оборудовании при проведении химических экспериментов (ПК-6);*
- *владеет методами регистрации и обработки результатов химически экспериментов (ПК-8);*
- *владеет методами безопасной работы в химической лаборатории и обращения с химическими материалами с учетом их физических и химических свойств, способностью проводить оценку возможных рисков (ПК-9).*

В результате освоения дисциплины обучающийся должен:

- иметь представления о принципах построения органических молекул, о современной теории строения и реакционной способности углеводородов, их основных гомофункциональных производных и наиболее важных типах гетерофункциональных производных и на основе этого, об основных представителях соединений, получаемых при переработке природных ископаемых (нефть, природный газ, уголь), их свойствах и способах переработки;
- знать закономерности, связывающие строение и свойства указанных типов органических соединений, основные классы органических соединений, общие принципы их синтеза и пути их взаимопревращений на основании представлений о реакционной способности функциональных групп;
- уметь применять эти закономерности для составления схем взаимопревращений органических соединений в рамках, определяемых содержанием курса.

4. Виды учебной работы и образовательные технологии, используемые при их реализации

Учебный процесс формируется из лекций, практических занятий и самостоятельной работы студента.

На *лекциях* даются основные представления о химической связи, строении органических молекул и основных типах их превращений. Приводятся данные о свойствах и превращениях органических веществ природного происхождения (нефть, природный газ, уголь) и биологически активных соединений. Эти данные позволяют студенту составить представление о функционировании органических соединений в природе, химических способах переработки горючих ископаемых, органических соединениях, образующихся при этом, общих принципах их взаимопревращений и о влиянии на процессы жизнедеятельности человека.

На *практических занятиях*, проводимых в форме семинаров, студенты обучаются использованию методологии предмета для решения различных конкретных задач, связанных со строением и свойствами органических соединений, с их превращениями, областями применения и основными методами их промышленного и лабораторного синтеза.

В ходе лекций и семинаров каждый из участников – студенты или преподаватель имеют право задавать вопросы и участвовать в выработке альтернативных решений разбираемых проблем. Таким образом, на занятиях реализуется интерактивная форма обучения.

В целях закрепления полученных знаний в конце каждого семинарского занятия студентам предлагаются мини-контрольные работы на 10-15 минут. Наличие обязательных для итоговой аттестации студента контрольных точек, которые учитываются в системе ИКИ (см. п. 6), заставляет студентов активно работать в течение всего семестра.

Для успешного усвоения курса предлагается домашнее задание, составляющие основу *самостоятельной работы студента*. Это задание студент выполняет самостоятельно используя конспекты лекций, учебную литературу, необходимые данные для решения предложенных задач из справочников, электронных баз данных, и представляет результаты работы к конкретному сроку преподавателю. Важным элементом методического сопровождения *самостоятельной работы студента* является раздаточный материал, который к каждой лекции и семинару подготавливают лектор и преподаватель, ведущий практические занятия.

Следует отметить, что лектор и преподаватель, ведущий семинарские занятия по дисциплине «органическая химия» являются профессиональными исследователями в области органической химии, публикующими результаты своей научной работы в рецензируемых российских и международных журналах. Преподаватели готовят и издают учебно-методические пособия, посвященные различным разделам курса. Эти пособия размещаются и в электронном виде на сайте Факультета естественных наук.

5. Структура и содержание дисциплины

5.1. Структура курса

В соответствии с учебным планом изучение дисциплины «органическая химия» осуществляется во II семестре 1-го курса. Общая трудоемкость дисциплины составляет 2.6 зачетных единиц, 92 академических часа, из них лекционный курс – 48 ч, семинарские занятия – 16 ч, контрольные работы – 4 часа, консультации и разбор контрольных работ – 4 часа, а также самостоятельная работа студентов – 20 часов (включая домашние задания, см. таблицу Программа курса). Все виды занятий имеют единую цель и взаимосвязаны. Материал лекционного курса и семинарских занятий разбит на пять модулей. Контроль за усвоением пройденного материала осуществляется регулярно в течение всего семестра с использованием контрольных точек, правила прохождения которых жестко регламентированы и суммированы (см. правила ИКИ, п. 6 и 6.1). После прохождения модулей 1-2 студенты пишут контрольную №1, в конце семестра – контрольную №2. Успешное прохождение этих контрольных точек позволяет студентам набрать до 60% от общего количества баллов по системе ИКИ. В дополнение к этому для каждого модуля предусмотрена определенная часть семестрового домашнего задания, которая выполняется студентом самостоятельно, оформляется в письменном виде и сдается на проверку преподавателю, ведущему семинарские занятия. Задание должно быть сдано в строго определённые сроки в соответствии с учебным календарным планом. Работа на семинаре (с учетом мини-контрольных, которые выполняются студентами в конце каждого семинарского занятия) и выполнение домашнего задания также оцениваются. Их вклад в итоговую оценку освоения курса достаточно высок (40% от общего количества баллов). В совокупности контрольные точки играют роль экзамена, сдаваемого в течение семестра. Этим обеспечивается мотивация студентов к активной самостоятельной работе в течение всего семестра, которая позволяет успевающим студентам получить «оценку-автомат» досрочно и не сдавать экзамен в сессию.

Программа курса «Органическая химия»

№ п/п	Раздел дисциплины	Виды учебной работы (часы)					Формы текущего и итогового контроля успеваемости
		Лекции	Семинары	Домашние работы и самостоятельные занятия	Контрольные работы и их разбор	Экзамен	
1	<i>Предмет органической химии и основные этапы ее развития</i> 1.1 Классы, функциональные группы, структурные формулы, основные положения	2	1	1			Домашнее задание МОДУЛЬ №1 (изомерия, структурные формулы, резонансные структуры).

	классической теории строения органических соединений, основы изомерии, номенклатура 1.2 Основы современной теории строения органических соединений (МОЛКАО, гибридизация, типы связей, электронные эффекты, метод резонанса).						
2	Пространственное строение органических молекул 2.1 Типы изомерии. 2.2.Стереои́зомерия органических соединений. 2.3Хиральность и оптическая активность	2	2	1		Домашнее задание МОДУЛЬ №1 (стереохимия, номенклатура)	
3	Углеводороды 3.1 Алканы и циклоалканы	2		1		Домашнее задание МОДУЛЬ №1 (алканы, циклоалканы)	
	3.2 Алкены	2		1		Домашнее задание МОДУЛЬ №2 (алкены)	
	3.4 Диены, алкины	2		1		Домашнее задание МОДУЛЬ №2 (диены, алкины)	
	3.5 Ароматические соединения	4	3	1		Домашнее задание МОДУЛЬ №2 (арены, правило ароматичности Хюккеля, механизм S _E Ar)	
					4	Контрольная работа №1 (Электронное строение, типы связей, резонсные структуры, стереохимия, углеводороды)	
4	Производные углеводов с простыми функциональными группами 4.1 Галогенпроизводные алканов и аренов. Реакции нуклеофильного замещения и элиминирования (механизмы S _N 1, S _N 2, E1, E2, аринного нуклеофильного замещения, классического S _N Ar)	6	2	2		Домашнее задание МОДУЛЬ №3 (алкилгалогениды, арилгалогениды, механизмы нуклеофильного замещения и элиминирования)	
	4.2 Металлоорганические соединения. Гидроксилсодержащие производные углеводов (спирты, фенолы, простые эфиры), сероорганические соединения	6	2	1		Домашнее задание МОДУЛЬ №3 (реактивы Гриньяра, литийорганические соединения)	
	4.3 Амины, соли диазония, азосоединения	2		1		Домашнее задание МОДУЛЬ №3 (спирты, простые эфиры)	
5	Производные углеводов со сложными функциональными группами 5.1 Карбонильные соединения, реакции с нуклеофилами и	6	2	3		Домашнее задание МОДУЛЬ №4 (карбонильные соединения)	

	электрофилами, альдольно-кетоновая конденсация						
	5.2 Алифатические и ароматические карбоновые кислоты, их производные, взаимопревращения производных	6	2	3			Домашнее задание МОДУЛЬ №4 (карбоновые кислоты, галогенангидриды, сложные эфиры, амиды, карбонил, соли)
	5.3 Алифатические и ароматические нитросоединения	2	2	2			Домашнее задание МОДУЛЬ №5 (азотистые органические соединения, гетероциклы)
	5.4 Аминокислоты	2					
	5.5 Углеводы	2					
6	Гетероциклические соединения 6.1 Пятичленные гетероциклы, индол 6.2 Пиридин, хинолин, азины	2		2			
7					4		Контрольная работа №2 (механизмы алифатического и ароматического нуклеофильного замещения и элиминирования, спирты, простые эфиры, карбонильные соединения, карбоновые кислоты, гетероциклы)
	Всего	48	16	20	8		92

5.2. Программа курса лекций

Модуль 1. Общие сведения об электронном и пространственном строении органических соединений. Насыщенные углеводороды.

1.1 Предмет органической химии

История возникновения и причины выделения в самостоятельную науку. Органическая химия в ряду других наук. Современные источники органического сырья. Основные положения теории химического строения. Понятие о структурной формуле. Изомерия и ее разновидности.

1.2 Классификация органических соединений

Функциональные группы. Номенклатура.

1.3 Электронное строение органических соединений

Электронные формулы Льюиса и типы связей в органических соединениях. Квантово-химические представления. Качественная картина описания химической связи в рамках модели гибридных атомных орбиталей (ГАО). Метод молекулярных орбиталей (МОЛКАО), связывающие и разрыхляющие МО, σ - и π -связи. Электронная плотность на атоме. Представление о смещении электронной плотности в органических соединениях и способах её изображения. Полярность, поляризуемость химической связи, донорно-акцепторные связи. Индуктивный эффект. Мезомерия и предельные структуры. Мезомерный эффект.

1.4 Активные промежуточные частицы (интермедиаты органических реакций)

Карбокатионы, карбанионы, свободные радикалы, карбены. Типы реакций в органической химии.

1.5 Кислоты и основания

Понятия кислотности и основности (теория Брёнстеда). Влияние строения на силу кислот и оснований. Кислоты и основания Льюиса. Понятие об электрофильности и нуклеофильности органических соединений.

1.6 Пространственное строение органических соединений

Теория тетраэдрического углеродного атома. Пространственное строение метана и его

гомологов. Принцип свободного вращения вокруг одинарных углерод-углеродных связей. Понятие о конформациях и конфигурациях и соответствующих им типам изомерии. Геометрическая *цис*- и *транс*-изомерия циклических и непредельных соединений. Асимметрический атом углерода, хиральность и её проявление в оптической активности соединений. Общее условие появления оптической активности. Проекционные формулы. R,S-Номенклатура. Энантиомеры и рацематы. Соединения с двумя и более асимметрическими атомами углерода, диастереомеры. Оптическая активность соединений, не содержащих асимметрические атомы углерода.

1.7 Алканы

Гомологический ряд метана. Изомерия. Номенклатура. Физические свойства алканов. Природные источники алканов. Алканы в нефтях. Основные фракции очистки сырой нефти. Методы синтеза алканов – гидрирование алкенов; восстановление галогеналканов, спиртов, карбонильных соединений и солей карбоновых кислот; синтез Вюрца и методы, использующие металл-органические соединения. Свободные радикалы, получение, стабильность. Радикальное галогенирование, нитрование, сульфохлорирование, сульфоокисление алканов, поверхностно активные вещества (ПАВ). Контролируемое и неконтролируемое окисление алканов. Химические способы переработки горючих ископаемых (нефть, уголь). Процессы и образующиеся при переработке продукты. Термический крекинг алканов. Каталитический крекинг алканов, риформинг. Моторное топливо, октановое и цетановое числа, компаундирование бензинов и связанные с этим экологические проблемы. Ионные реакции алканов. Карбокатионы, генерирование, стабильность. Взаимодействие алканов с протоном, карбокатионами и другими электрофилами.

1.8 Циклоалканы

Классификация и номенклатура. Природные источники – моно-, полициклические нафтенны и стераны в нефтях. Синтетические методы получения. Химические свойства циклоалканов, их зависимость от размера цикла. Пространственное строение и изомерия циклоалканов. Конформации циклогексана и его производных.

Модуль 2. Ненасыщенные и ароматические углеводороды

2.1 Алкены

Гомологический ряд этилена. Электронное строение, изомерия, номенклатура. Нахождение в природе. Способы получения алкенов: частичное гидрирование алкинов, реакции элиминирования (дегидрирование алканов, дегидратация спиртов, дегалогенирование и дегидрогалогенирование алкилгалогенидов). Селективность реакций элиминирования и возможность изомеризации положения двойной связи. Основные химические свойства алкенов: электрофильное присоединение, радикальное присоединение по кратной связи и замещение при аллильном атоме углерода, алкилирование, олиго- и полимеризация. Ориентация в реакциях присоединения. Реакции окисления и окислительного расщепления алкенов. Озонолиз.

2.2 Диены

Классификация, изомерия и номенклатура диенов. Сопряженные диены, электронное строение, способы описания сопряжения (предельные структуры и МО). Получение бутадиена-1,3 и изопрена. Химические свойства сопряженных диенов. Ориентация присоединения электрофильных реагентов к 1,3-диенам (кинетический и термодинамический контроль). Диеновый синтез (реакция Дильса-Альдера). Изопреноидные углеводороды в природе. Полиены, каротин, витамин А.

2.3 Алкины

Электронное строение, изомерия, номенклатура. Способы получения. Химические свойства алкинов: С-Н кислотность, получение ацетиленидов металлов и их реакции с алкилгалогенидами, альдегидами и кетонами. Реакции присоединения электрофильных и нулеофильных реагентов к алкинам (синтез гормонов). Реакция гидратации (реакция Кучерова). Селективные методы восстановления алкинов (гидрирование, восстановление по Бёрчу).

2.4 Ароматические углеводороды

Классификация и номенклатура. Критерии ароматичности. Описание бензола в терминах предельных структур и МО. Природные источники ароматических углеводородов. Химические свойства. Реакции электрофильного замещения: галогенирование, нитрование, сульфирование и сульфохлорирование, алкилирование и ацилирование, формилирование. Механизм электрофильного замещения в ароматическом кольце, влияние заместителей на ориентацию. Алкилароматические соединения. Конденсированные (полициклические) ароматические соединения: нафталин, антрацен, фенантрен. Бензопирен и его канцерогенные свойства. Окислительные превращения ароматических соединений.

Модуль 3. Производные углеводородов с простыми функциональными группами. Основные типы механизмов органических реакции.

3.1 Галогенпроизводные алканов

Классификация и номенклатура. Способы получения: радикальное галогенирование алканов, присоединение по кратным связям алкенов (алкинов), замещение гидроксильной группы в спиртах, превращения солей карбоновых кислот. Химические свойства моногалогенпроизводных алканов. Реакции нуклеофильного замещения и элиминирования. Механизмы S_N1 , S_N2 , $E1$, $E2$ и факторы, определяющие их конкуренцию. Пространственные закономерности. Подвижность галогена в ряду алкил-, бензил-, аллил-, винил- и арилгалогенидов. Взаимодействие с металлами. Реактивы Гриньяра, литийорганические соединения и синтезы на их основе.

3.2 Галогенпроизводные

Получение арилгалогенидов: электрофильное галогенирование, превращения солей диазония. Механизмы реакций нуклеофильного замещения галогена в ряду арилгалогенидов. Диоксины и связанные с ними экологические проблемы. Методы бисарильного кросс-сочетания.

3.3 Спирты

Классификация и номенклатура. Промышленные источники. Способы получения: гидратация алкенов; гидролиз алкилгалогенидов; восстановление карбонильных соединений, карбоновых кислот и сложных эфиров; металлорганический синтез; ферментативный гидролиз углеводов. Физические свойства. Водородные связи, растворимость в воде. Химические свойства. Кислые и основные свойства спиртов. Образование солей, протонирование, этерификация. Образование простых эфиров как результат нуклеофильного замещения. Дегидратация спиртов. Окисление. Примеры многоатомных спиртов (этиленгликоль, глицерин и др.). Практическое применение спиртов.

3.4 Фенолы

Способы введения гидроксильной группы в ароматическое кольцо: гидролиз арилгалогенидов, щелочное плавление сульфокислот, кумольный синтез, разложение солей диазония. Кислотность фенолов. Образование простых эфиров фенолов. Реакции электрофильного замещения. Фенол-формальдегидные смолы. Бисфенол, поликарбонат, эпоксидные смолы. Фенолы в растениях. Лигнин. Фенольные антиоксиданты.

3.5 Сероорганические соединения

Нахождение в природе. Содержание в нефтях. Тиоспирты, тиофенолы, сульфаны, сульфоксиды, сульфокислоты и их производные.

3.6 Простые эфиры

Физические свойства. Способы получения из спиртов и алкенов (дегидратация, присоединение, синтез Вильямсона). Устойчивость к действию химических реагентов. Расщепление концентрированными кислотами. Циклические простые эфиры. Образование перекисей.

3.7 Амины

Классификация и номенклатура. Способы получения: нуклеофильные реакции аммиака и аминов; восстановление и перегруппировки азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот. Основность и кислотность аминов. Нуклеофильные свойства.

Соли арилдiazония и синтезы на их основе (замещение diaзогруппы другой функцией, азосочетание). Природные алкалоиды.

Модуль 4. Производные углеводов со сложными функциональными группами.

4.1 Карбонильные соединения

Классификация, номенклатура. Способы образования карбонильной группы: окисление алканов и алкилароматических соединений, озонлиз олефинов, гидратация алкинов, гидролиз гемдигалогенидов, окисление спиртов, электрофильное ацилирование ароматических соединений. Электронное строение карбонильной группы и её влияние на α -метиленовую группу. Химические свойства. Взаимодействие с нуклеофильными реагентами: водой, спиртами, аминами, углерод-центрированными нуклеофилами (HCN, ацетиленид ионами, металлоорганическими соединениями). Реакции с электрофилами. Кето-енольная таутомерия. Альдольно-кетоновая конденсация. Окислительно-восстановительные превращения альдегидов и кетонов.

4.2 Карбоновые кислоты и их производные

Классификация, номенклатура. Методы получения: окисление углеводов, спиртов, альдегидов; металлоорганический синтез; гидролиз производных карбоновых кислот (нитрилов, амидов, сложных эфиров) и гемтригалогенидов. Электронное строение карбоксильной группы. Физические свойства, водородные связи, ассоциаты. Химические свойства. Кислотность, её зависимость от строения углеводородной части и электронных эффектов заместителей. Образование солей, ангидридов, галогенангидридов, сложных эфиров амидов, нитрилов. Взаимопревращения производных карбоновых кислот. Природные сложные эфиры: эфирные масла, воска, липиды.

4.3 Нитросоединения

Классификация и номенклатура. Способы синтеза: нитрование алканов; замещение галогена на нитрогруппу; окисление аминов, оксимов. Химические свойства. Аци-форма нитросоединений. Восстановление нитрогруппы: каталитическое гидрирование, превращения под действием металлов в кислой, нейтральной и щелочной средах.

Модуль 5. Соединения со смешанными функциями

5.1 Аминокислоты

Нахождение в природе, свойства и практическое использование. Белки.

5.2 Углеводы

Моно- ди- и полисахариды: глицериновый альдегид, рибоза, глюкоза, фруктоза, сахароза, целлюлоза, крахмал. Строение, свойства (кольчато-цепная таутомерия), практическое значение. Производство вискозы, взрывчатых веществ и бездымного пороха.

5.3 Гетероциклические соединения

Ароматические пяти- и шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Фуран, пиррол, тиофен, пиридин. Природные источники и методы получения. Реакции с электрофильными и нуклеофильными реагентами. Природные производные пиррола: порфирины, индольные алкалоиды. Гетероциклы с двумя гетероатомами. Природные соединения ряда имидазола и пиримидина. Гетероциклические основания в молекулах ДНК и РНК – урацил, аденин, тимин, цитозин, гуанин.

5.3 Рабочий учебный план (по неделям семестра)

№ недели	Тема занятий	Модуль (часы)	Домашнее задание
1	Лекция 1. Введение. Общие сведения об источниках органических соединений и их строении. Классы, функциональные группы. Структурные формулы	1. Общие сведения об электронном и пространственном строении органических	часть 1
	Лекция 2. Электронное строение, метод резонанса. Основы изомерии.		
2	Лекция 3. Стереизомерия органических соединений.		

	Номенклатура.	соединений. Насыщенные углеводороды. (20 ч)	
	Семинар 1. Классы, функциональные группы, структурные формулы, электронное строение органических молекул, номенклатура, основы изомерии		
3	Лекция 4. Алканы.		
	Лекция 5. Радикальные и электрофильные реакции алканов. Способы химической переработки природных ископаемых.		
4	Лекция 6. Циклоалканы.	2. Ненасыщенные и ароматические углеводороды (20 ч)	часть 2
	Семинар 2. Стереизомерия органических соединений, алканы, циклоалканы.		
5	Лекция 7 Алкены и диены.		
	Лекция 8 Алкины.		
6	Лекция 9 Ароматические соединения	3. Производные углеводородов с простыми функциональными группами. Основные типы механизмов органических реакций. (20 ч)	часть 3
	Семинар 3. Алкены, диены, алкины, ароматические соединения		
	Контрольная работа № 1. Классы соединений, основы номенклатуры, структурные формулы, гибридизация, изомерия, метод резонанса. Основы стереохимии. Алканы, алкены, диены, алкины, ароматические соединения. Электрофильное замещение в ароматическом ряду.		
7	Лекция 10.. Галогенпроизводные.		
	Лекция 11. Металл-органические соединения. Спирты.	4. Производные углеводородов со сложными функциональными группами. (18 ч)	часть 4
8	Лекция 12. Простые эфиры. Эпоксиды. Тиолы.		
	Семинар 4. Галогенпроизводные, спирты, простые эфиры		
9	Лекция 13. Механизмы реакций алифатического нуклеофильного замещения.		
	Лекция 14. Механизмы реакций элиминирования.	5. Соединения со смешанными функциями (14 ч)	часть 5
10	Лекция 15. Амины.		
	Семинар 5. Реакции нуклеофильного замещения и элиминирования		
11	Лекция 16. Карбонильные соединения, строение, методы синтеза.		
	Лекция 17. Карбонильные соединения, реакции с нуклеофилами и электрофилами	Контрольная работа № 2. Галогенпроизводные. Нуклеофильное замещение в алифатическом и ароматическом ряду. Элиминирование. Спирты, фенолы, простые эфиры, амины, нитропроизводные. Карбоновые кислоты и их производные. Гетероциклы	
12	Лекция 18. Карбонильные соединения, реакции конденсации, окисления и восстановления		
	Семинар 6. Альдегиды и кетоны		
13	Лекция 19. Карбоновые кислоты		
	Лекция 20. Производные карбоновых кислот	5. Соединения со смешанными функциями (14 ч)	часть 5
14	Лекция 21. Производные карбоновых кислот		
	Семинар 7. Карбоновые кислоты и их производные		
15	Лекция 22.. Нитросоединения		
	Лекция 23. Аминокислоты. Углеводы	Контрольная работа № 2. Галогенпроизводные. Нуклеофильное замещение в алифатическом и ароматическом ряду. Элиминирование. Спирты, фенолы, простые эфиры, амины, нитропроизводные. Карбоновые кислоты и их производные. Гетероциклы	
16	Лекция 24. Гетероциклические соединения.		
	Семинар 8. Нитросоединения, амины, гетероциклы		

6. Система контроля и оценки знаний студента

При прохождении курса «Органическая химия» студенты работают по системе **ИКИ (индивидуальный кумулятивный индекс)**. Она предусматривает прохождение контрольных точек: контрольных работы; семестровое домашнее задание; мини-контрольные работы на семинарах, и оценку их в баллах, которые суммируются. Система составлена таким образом, что текущий контроль охватывает все разделы курса. Поэтому она не предусматривает обязательного итогового экзамена – любую положительную итоговую оценку за семестр и курс

в целом можно получить, набрав необходимое количество баллов в семестре (оценка «автоматом»). Студент, не набравший достаточное для получения «автомата» количество баллов, или желающий повысить оценку, сдает устный экзамен, который проводится во время летней экзаменационных сессии.

Все контрольные точки являются обязательными. Их прохождение – необходимое условие получения «оценки–автомата» и допуска на экзамен.

Каждая обязательная контрольная точка проходится строго в установленный срок, который указан в рабочем учебном плане. При прохождении контрольной точки за пределами установленного срока (без уважительной причины) она принимается со «штрафом» (вводится коэффициент 0.5 на каждый набранный сверх 50 % балл).

Студент имеет право на апелляцию по каждой контрольной работе в течение 7 дней со дня ее проведения (при условии, что работа находится у преподавателя). Все вопросы, связанные с изменением суммы баллов, решаются лектором. По истечению срока апелляции по данной контрольной точке баллы за нее не могут быть изменены.

Контрольные точки, не пройденные в срок по уважительной причине (при наличии медицинской справки), принимаются в течение недели после окончания действия справки без штрафа, а далее (в течение одной следующей недели) – со штрафом (см. выше). Все контрольные точки, не пройденные в срок (без уважительной причины), в виде исключения могут быть сданы в течение двух недель за пределами установленного срока (со штрафом).

Работа студента на практических занятиях оценивается преподавателем, ведущим семинары, по теме текущего семинара, поэтому студенту следует заранее прорабатывать материал к семинару. Студент получает баллы за выполнение мини-контрольных работ, быстрое и правильное решение задач на семинаре (по усмотрению преподавателя). Суммарное количество баллов за этот пункт выставляется преподавателем в конце семестра.

Все оценки (баллы), полученные студентом, суммируются к концу семестра. Студентам, набравшим по системе ИКИ выше некоторой минимальной суммы баллов, получают итоговые оценки «автоматом» (от «удовлетворительно» до «отлично»).

Результаты текущего контроля служат также основанием для выставления оценок в ведомость контрольной недели на факультете.

Итоговый контроль. Итоговую оценку студент получает на устном экзамене в конце семестра, где имеет возможность повысить оценку, полученную им «автоматом», либо получить любую положительную (или неудовлетворительную) оценку в случае отсутствия у него «оценки-автомата» по результатам системы ИКИ.

6.1 Правила ИКИ

Итоговая оценка за семестр может быть получена «автоматом» путем сложения суммы баллов, набранных в семестре, либо на устном экзамене.

Максимальная сумма баллов ИКИ в семестре составляет **1000**.

Для получения оценки без сдачи экзамена («автомат»), студенту необходимо набрать до начала сессии не менее **500** баллов (50% из 1000 баллов).

Студентам, набравшим в семестре:

не менее **750** баллов ($\geq 75\%$) выставляется оценка **«отлично»**;

650– 750 баллов ($\geq 65\%$) выставляется оценка **«хорошо»**;

500– 650 ($\geq 50\%$) баллов выставляется оценка **«удовлетворительно»**.

Если сумма набранных баллов **менее 500**, студент должен сдавать экзамен.

Студенты, получившие «автоматом» «хорошо» и «удовлетворительно», имеют право повысить эти оценки на устном экзамене.

Во время пересдачи экзамена оценка выше «удовлетворительно» не выставляется.

Контрольные точки

Баллы

Контрольная работа № 1: Классы соединений, основы номенклатуры, структурные формулы, гибридизация, изомерия, метод резонанса. Основы стереохимии. Алканы, алкены, диены, алкины, ароматические соединения. Электрофильное замещение в ароматическом ряду. **300**

Контрольная работа № 2: Галогенпроизводные. Нуклеофильное замещение в алифатическом и ароматическом ряду. Элиминирование. Спирты, фенолы, простые эфиры, амины, нитропроизводные. Карбоновые кислоты и их производные. Гетероциклы 300

Семестровое домашнее задание 250

Работа на семинарах 150

ИТОГО 1000

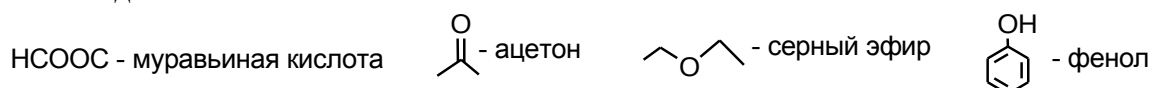
МОДУЛЬ 1

ВАЖНЫЕ ПОНЯТИЯ И ТЕРМИНЫ

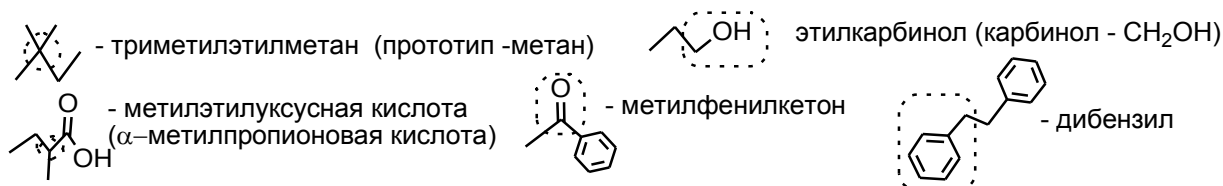
Номенклатура органических соединений

Правила составления названий органических соединений

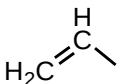
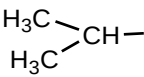
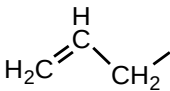
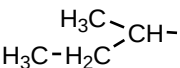
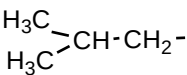
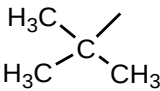
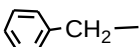
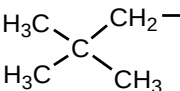
Тривиальная – по природному источнику, способу получения, свойствам; нет связи со строением соединения.



Рациональная (радикально-функциональная) – за основу названия выбирают прототип и добавляют к нему радикалы; строение соединения передаётся достаточно наглядно; существует возможность нескольких вариантов названия.



Названия некоторых углеводородных радикалов (R)

CH_3-	метил (Me –краткое обозначение)	$\text{H}_2\text{C}=\text{}$	метилен
CH_3-CH_2-	этил (Et)		винил
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	пропил (Pr)	$\text{HC}\equiv\text{C}-$	этинил
	изопропил (i-Pr)		аллил
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	бутил (Bu или n-Bu)	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$	пропаргил
	втор-бутил (s-Bu)	$\text{H}_3\text{C}-\text{HC}=\text{}$	этилиден
	изобутил (i-Bu)		фенил (Ph)
	трет-бутил (t-Bu)		Бензил (Bn)
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	амил (Am)		
	неопентил (neo-Pentyl)		1-нафтил, α -нафтил

Старшинство функций: $\text{CO}_2\text{H} > \text{SO}_3\text{H} > \text{CONH}_2 > \text{CN} > \text{CO}_2\text{R} > \text{CHO} > \text{CO} > \text{OH} > \text{NH}_2 > \text{Hal}$

Алкины > Алкены > Алканы

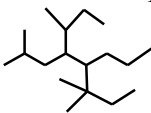
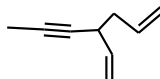
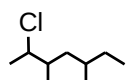
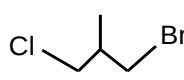
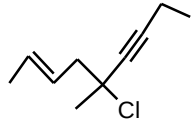
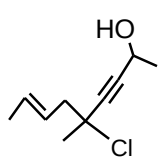
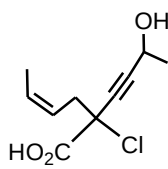
Систематические номенклатуры – используют предшествующие и позволяют отразить строение

Женевская (1892 г), *Льежская* (1930 г), **ИЮПАК** (IUPAC с 1949 г. до настоящего времени)

Правила построения названий различных классов соединений

Определяют класс соединения по старшинству функций. Выбирают самую длинную и замещённую углеводородную цепь, к которой присоединена (или присутствует) эта функция. Название цепи становится корнем, название класса – окончанием. Заместители перечисляются в алфавитном порядке в префиксах, их положение обозначается арабскими цифрами (локанты) по мере удаления от главной функции, так чтобы сумма локантов была минимальной.

Примеры построения названий разных классов соединений

Алканы		2-метил-4-(1-метилпропил)-5-(1,1-диметилпропил)-октан (<i>Женевская</i>)
Соединения с кратными связями		4-винилгептен-1-ин-5
Алкилгалогениды		3,5-диметил 2-хлоргептан
		1-бром-2-метил-3-хлорпропан
Полифункциональные соединения		(E)-5-метил-5-хлорнонен-2-ин-6
		(E)-5-метил-5-хлорнонен-7-ин-3-ол-2
		(Z)-2-(3-гидроксибутинил-1)-2-хлоргексен-4-овая кислота

Суффиксы и префиксы, употребляемые для обозначения функциональных групп

Классы соединений	Формула	Префикс	Суффикс
Карбоновые кислоты	-COOH	карбокси	-карбоновая кислота
	-(C)OOH)	-	-овая кислота
Соли	-COOM	-	Металл карбоксилат
	-(C)-OOM)	-	Металл ... –оат
Сложные эфиры	-COOR	R-оксикарбонил	-карбоксилат

	-(C) OOR	-	
Галогенангидриды	-COHal	Галоформил	-карбонилгалоген
	-(C)Ohal	-	
Амиды	-CONH ₂	Карбамоил	-карбоксамид
	-(C)ONH ₂		
Нитрилы	-C≡N	Циано-	-карбонитрил
		-	-нитрил
Альдегиды	-CHO	Формил-	сarbальдегид
	-(C)HO	Оксо-	
Кетоны	>(C)=O	Оксо-	-он
Спирты	-OH	Гидрокси-	-ол
Фенолы	-OH	Гидрокси-	-ол
Амины	-NH ₂	Амино-	-амин
Простые эфиры	-OR	R-окси	-

Стереохимия

Раздел химии, изучающий пространственное строение соединений.

Конформация – геометрия молекулы, которая может измениться на другую, путем вращения вокруг простых связей.

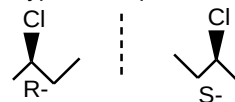


Конфигурация – геометрия молекулы, изменение которой возможно только при разрыве связей

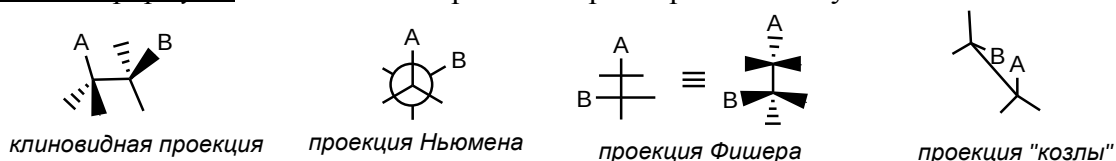
Z, E- конфигурация алкенов и циклических соединений.



R, S - конфигурация хирального центра.

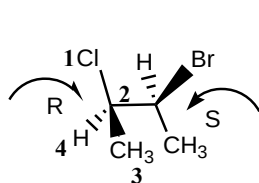


Проекционные формулы – способы изображения трехмерных молекул на плоскости.



Хиральность молекулы – несовместимость со своим зеркальным отражением.

Хиральный центр – тетраэдрический атом с четырьмя различными заместителями.



абсолютная конфигурация хирального центра

R-правовращающий

S-левовращающий

Направление вращения определяется по старшинству заместителей (система Кана-Ингольда-Прелога): чем больше порядковый номер элемента в периодической таблице, тем он старше. Самому старшему присваивается номер 1, следующему – 2 и т.д.

Оптическая активность – способность хиральных молекул вращать плоскость поляризации света.

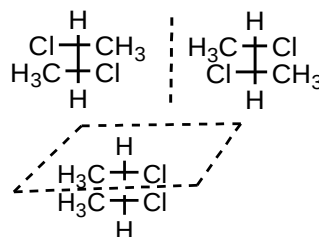
Удельное оптическое вращение – характеристика, постоянная для данного хирального соединения в конкретном растворителе при данной длине волны и температуре.

$$[\alpha]_{\lambda}^t = 100 \alpha / lc, \text{ где } \lambda - \text{D линия Na 589 нм, } \alpha - \text{наблюдаемое вращение,} \\ l - \text{длина кюветы (дм), } c - \text{концентрация (г/100 мл).}$$

Энантиомеры – стереоизомеры, являющиеся зеркальными отражениями друг друга (вращают плоскость поляризации света на одинаковый угол по величине, но разный по знаку)

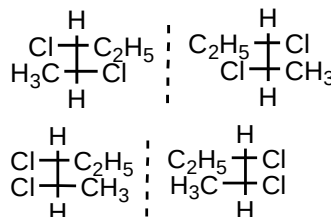
Диастереомеры – стереоизомеры, которые не являются энантиомерами.

D,L-форма – соединение типа Cabx-Cabx, являющиеся парой энантиомеров:



мезо-Форма – ахиральный (из-за наличия плоскости симметрии в молекуле) диастереомер соединения типа Cabx-Cabx:

трео-Форма – соединения типа Cabx-Caby, являющиеся парой энантиомеров:



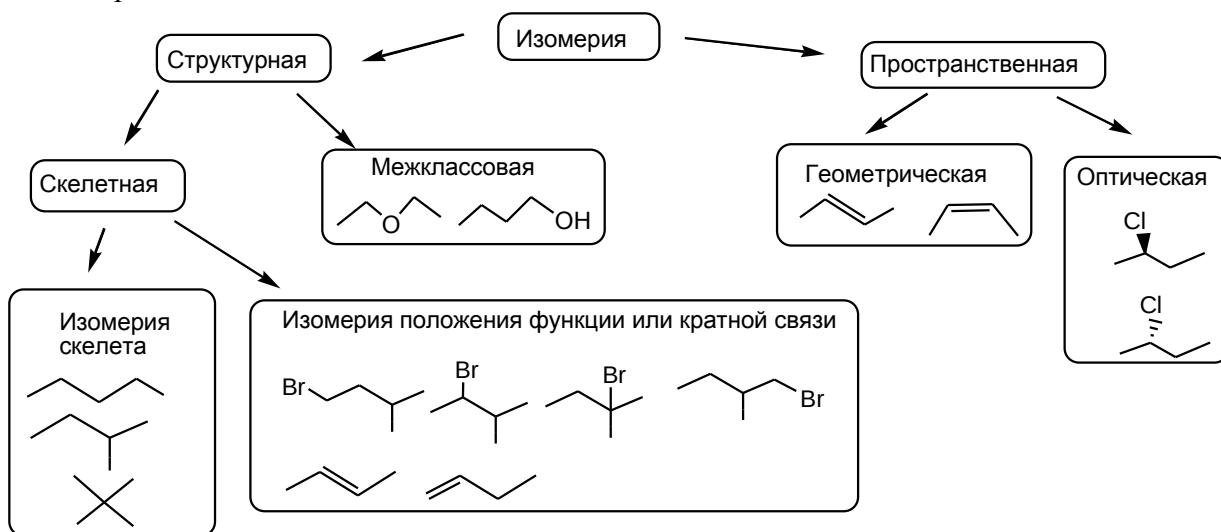
эритро-Форма – соединения типа Cabx-Caby, являющиеся парой энантиомеров, диастереомерные трео-форме:

Рацемат – образец, содержащий оба энантиомера в эквимольном (равном) количестве, оптически неактивный.

Изомерия

Изомеры – соединения с одинаковой молекулярной формулой и различным строением.

Типы изомерии



Алканы

Предельные (насыщенные) углеводороды, парафины.

Углеводороды общей формулы C_nH_{2n+2} , все атомы в sp^3 -гибридном состоянии.

Гомологический ряд – семейство родственных соединений с общей брутто-формулой, каждый член которого отличается от соседнего на одинаковую структурную единицу (метиленовая группа $(-CH_2-)$). Алканы относятся к гомологическому ряду метана.

Природные источники алканов:

природный газ (метан ~ 70-95%, этан ~ 15%, пропан ~ 5%);

нефть (сложная смесь углеводородов, в основном алканы и циклоалканы (нафтенy), в меньшем количестве ароматические соединения, в виде примеси тиолы и дисульфиды;

плотность 0.65-1.05 г/см³, т.кип. > 28 °С; т. Застывания 26-60 °С;
 элементный состав (%) С 82-85; Н 11-14; S 0.1-5.5;
 ископаемые угли

Дистилляция нефти (прямая перегонка) – разделение компонентов нефти по температуре кипения. Основные фракции:

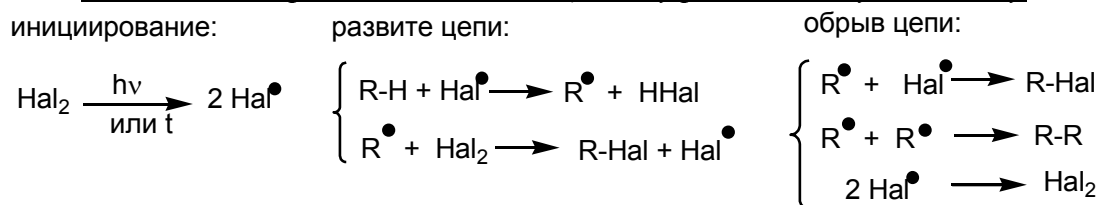
петролейный эфир – углеводороды с длиной цепи C5-C6, т.кип. 20-60 °С;
бензин – C4-C12, т.кип. 40-200 °С;
керосин – C10-C16, т.кип. 175-275 °С;
газойль – C15-C20, т.кип. 250-400 °С;
мазут – C18-C22, т.кип. > 300 °С.

Реакции алканов, протекающие по цепному радикальному механизму: окисление, галогенирование (хлорирование, бромирование), сульфирование, сульфохлорирование, нитрование, крекинг.

Признаки *цепной радикальной реакции*:

- реакция происходит только при термическом иницировании или при облучении;
- каждый поглощенный квант приводит к образованию ~10000 молекул продукта;
- образуется смесь разнообразных продуктов;
- ингибиторы (O₂) замедляют скорость реакции;
- инициаторы (PbEt₄, ROOH, (PhCOO)₂) ускоряют реакцию.

Схема галогенирования алкинов по цепному радикальному механизму

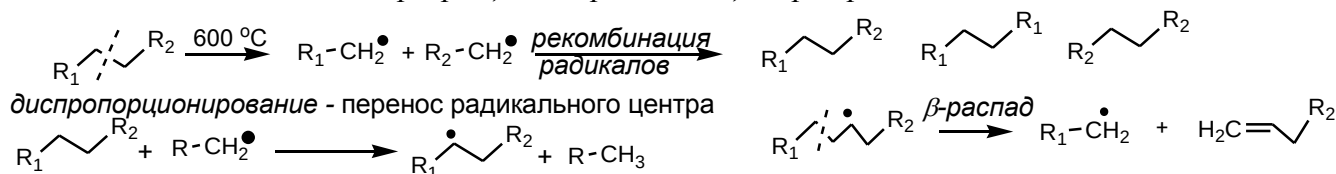


Крекинг – термический распад тяжелых фракций прямой перегонки нефти для получения бензина: *термический крекинг* – тип продуктов зависит от температуры (300-350 °С, 370-450 °С, 450-600 °С);

гидрокрекинг – каталитический процесс (катализаторы Al, Co, Mo; Al, Ni, W) под давлением H₂ (5-20 Мпа) при температуре 260-450 °С.

Продукты – бензин, керосин, дизельное топливо.

Преобразования, происходящие при крекинге



Риформинг – каталитическая (Pt, Pt/Re на Al₂O₃) перегруппировка бензиновых фракций под давлением водорода (0.8-3 Мпа) при 450-540 °С для повышения октанового числа бензина: бензин – C4-C12 (т. кип. 40-200 °С) → бензол (т. кип. 60-85 °С) + толуол (т. кип. 85-105 °С) + ксилолы (т. кип. 105-140 °С).

Октановое число – характеристика детонационной стойкости топлива для двигателей внутреннего сгорания.

О.ч. – объемное (%) содержание изооктана (2,2,4-триметилпентан О.ч. = 100) в смеси с н-гептаном (О.ч. = 0).

Цетановое число – характеристика легкости воспламеняемости топлива в дизеле.
Ц.ч. – объемное (%) содержание цетана (н-гексадекана Ц.ч. = 100) в смеси с α -метилнафталином (Ц.ч. = 0); нормальная работа двигателя Ц.ч. = 40-45.

Циклоалканы

Моноциклы:



циклопропан



циклобутан

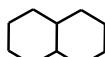


циклопентан

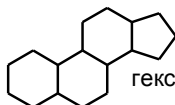


циклогексан

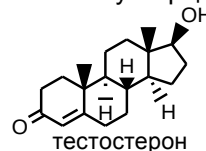
Конденсированные циклы: общими для сочлененных колец являются соседние атомы углерода.



декалин



встречаются в стероидах
гексадекагидро-1H-циклопента[а]фенантрен



тестостерон

Мостиковые циклы: общие для обоих колец атомы не являются соседними



норборнан

бицикло[2.2.1]гептан



камфора

1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептанон-2

Спиросоединения: один атом принадлежит обоим циклам



спиро[2.4]гептан

Моноциклы подразделяют на *малые* (циклопропан, циклобутан), *нормальные* (циклопентан, циклогексан, циклогептан), *средние* (C8-C12), *макроциклы* на основании взаимосвязи размера кольца и энергии напряжения цикла $E = E_{\text{связей}} + E_{\text{торс.углов}} + E_{\text{Ван-дер-Ваальс. радиусов}}$

Конформации моноциклов



плоский



$\phi 25^\circ$ угол складчатости



конверт



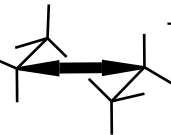
полуванна

Конформационные переходы циклогексана



кресло

+11 ккал



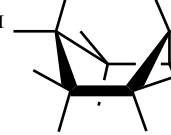
полутвист

-5.4 ккал



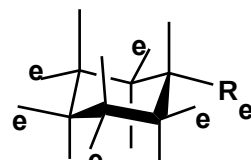
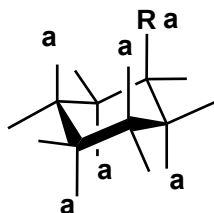
твист

+1.3 ккал



ванна

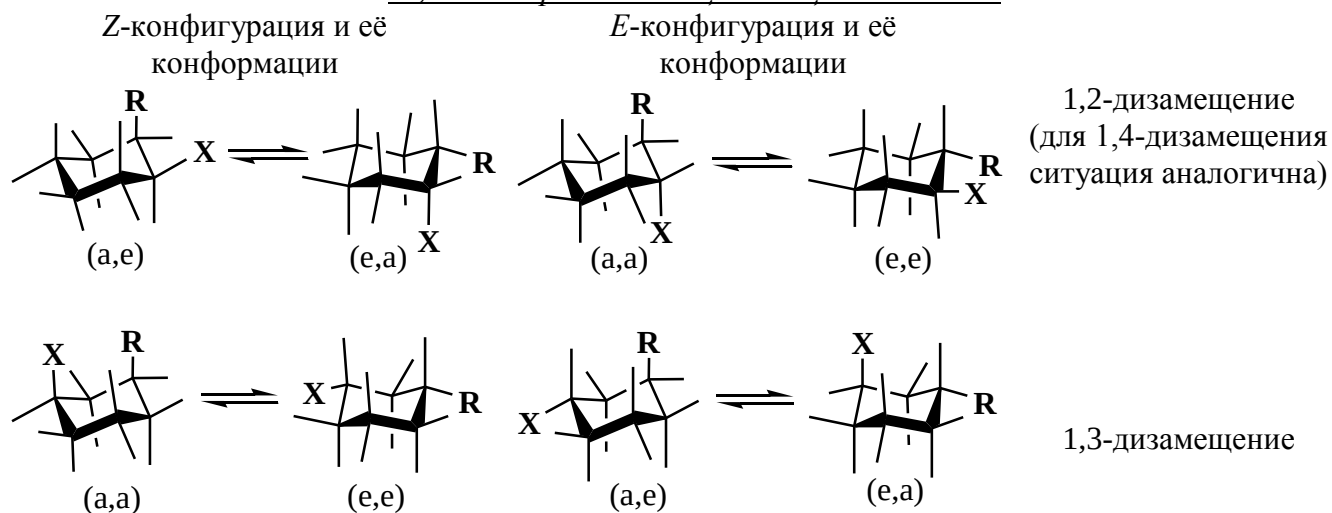
аксиальное
положение
заместителя



экваториальное
положение
заместителя

более выгодное по энергии

E-, Z-изомерия дизамещенных циклогексанов



ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ (часть 1)

Изомерия

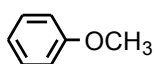
- Изобразите возможные изомеры соединений с молекулярными формулами C_6H_{10} и $C_3H_6O_2$. Укажите их изомерное отношение друг к другу.

Электронное строение

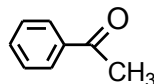
- Изобразите структуры Льюиса для соединений и частиц с брутто-формулами: CH_3CN , $(CH_3)_4N^+$, $AlCl_4^-$, $C_6H_5O^-$, CH_3CO_2H . Посчитайте формальный заряд на гетероатомах в этих структурах.

Резонансные структуры

- Используя резонансные структуры, покажите:
 - что метоксигруппа в анизоле – донорный заместитель, а ацетильная в ацетофеноне – акцепторный;

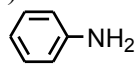


анизол



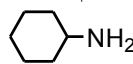
ацетофенон

- что анилин гораздо более слабое основание, чем циклогексиламин.



$pK_b \sim 9.3$

анилин

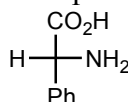


$pK_b \sim 3.4$

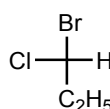
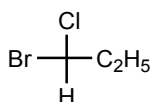
циклогексиламин

Стереохимия

- Для соединения, изображенного ниже в проекции Фишера, определите абсолютную конфигурацию хирального центра и изобразите его энантиомер.



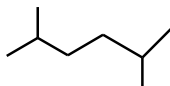
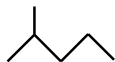
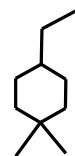
- Определите стереохимическое отношение (одно и то же, энантиомеры, диастереомеры) приведенных соединений друг к другу. Преобразуйте данные проекции в клиновидные и проекции Ньюмена.



- Изобразите оптически активные изомеры соединения с брутто-формулой $C_4H_8NH_2CHO$, используя проекционные формулы (Фишера, Ньюмена, «козлы» по вашему выбору). Укажите стереохимические отношения этих изомеров.

Алканы

7. Назовите приведенное соединение по номенклатуре IUPAC, определите соотношение продуктов его монохлорирования, если соотношение скоростей реакции по первичному, вторичному и третичному атомам углерода составляет – 1:4:5. Какие продукты монобромирования следует ожидать для этого соединения.
8. Назовите приведенные алканы. Какие из них удобно синтезировать по реакции Вюрца? Приведите необходимые реакции.

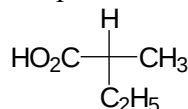


Циклоалканы

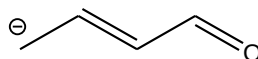
9. Какие из изомерных дибромциклопентанов обладают оптической активностью?
10. Изобразите наиболее устойчивые конформации всех изомерных трет-бутилциклогексанолов?

Пример мини-контрольной работы № 1

1. Изобразите структурные и геометрические изомеры с молекулярной формулой C_4H_7Cl .
2. Выделите функциональную группу, назовите соединение по номенклатуре IUPAC с указанием абсолютной конфигурации хирального центра.

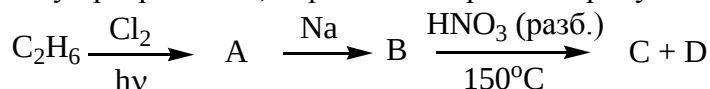


3. Используя резонансные структуры, определите качественную картину распределения электронной плотности в приведённом анионе.



Пример мини-контрольной работы № 2

1. Вычислите ожидаемое соотношение продуктов монобромирования 2,4-диметилпентана. Соотношение скоростей реакции по первичному, вторичному и третичному атомам углерода составляет – 1:90:1600.
2. Изобразите (S)-2-хлор-1-пропанол в проекции Фишера.
3. Выполните цепочку превращений, определите строение продуктов A-D.



МОДУЛЬ 2

ВАЖНЫЕ ПОНЯТИЯ И ТЕРМИНЫ

Алкены

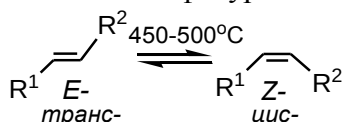
Алкены – углеводороды, содержащие одну двойную связь

Брутто-формула
 C_nH_{2n+2}



длина $C=C$ (σ -связь + π -связь)
1.33 Å
длина $C-H$ 1.076 Å

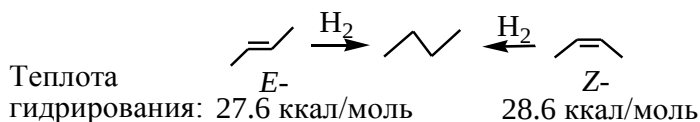
Изомерия: Z- и E-конфигурация



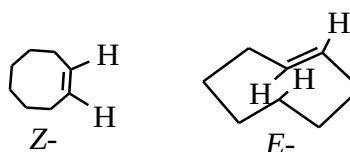
переход одной конфигурации в другую, возможен только при разрыве π -связи

Устойчивость алкенов зависит от конфигурации и степени замещения при двойной связи

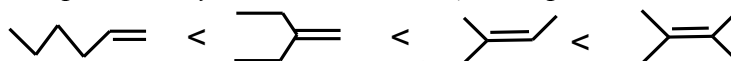
Линейные алкены: E-изомеры устойчивее, чем Z-изомеры



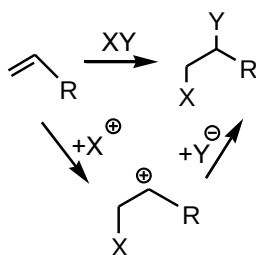
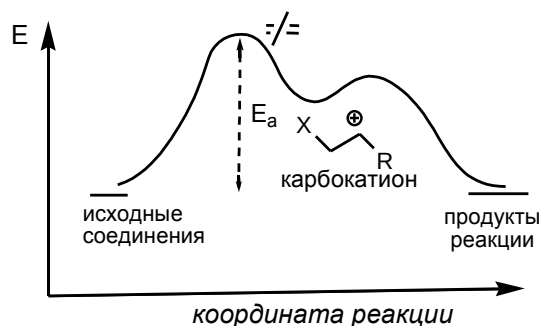
Циклические алкены: Z-изомеры устойчивее, чем E-изомеры из-за ван-дер-ваальсового отталкивания атомов водорода внутри цикла



Устойчивость алкенов растет с увеличением замещения при двойной связи



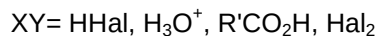
Типичные реакции алкенов протекают по механизму электрофильного присоединения по двойной связи (AdE)



Механизм реакции – установленная последовательность разрыва и образования связей, ведущая от исходных соединений к продуктам реакции

Переходное состояние – самое высокое по энергии положение на кривой изменения потенциальной энергии, достижение которого приводит к образованию продуктов реакции

Ea – энергия активации определяет скорость реакции



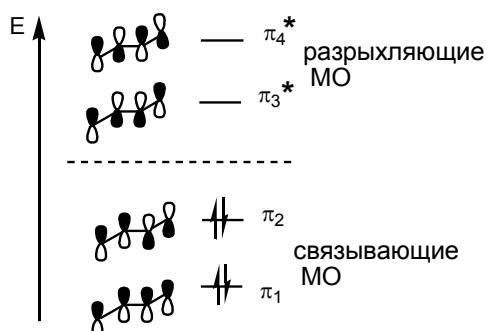
Активный интермедиат – карбокатион, реакция идет через образование наиболее устойчивого карбокатиона

Электрофил – частица или молекула, обладающая доступной по энергии пустой орбиталью и предоставляющая её для образования связи.

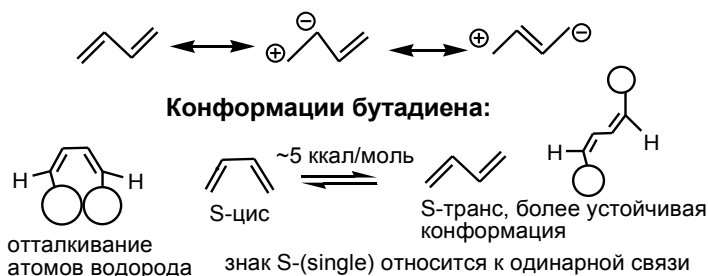
Сопряженные диены

Сопряженные диены – углеводороды, содержащие две двойные связи, разделенные одной метиленовой группой.

Качественная диаграмма молекулярных орбиталей сопряженной π -системы 1,3-бутадиена.



Представление сопряжения в бутадиене при помощи предельных структур.



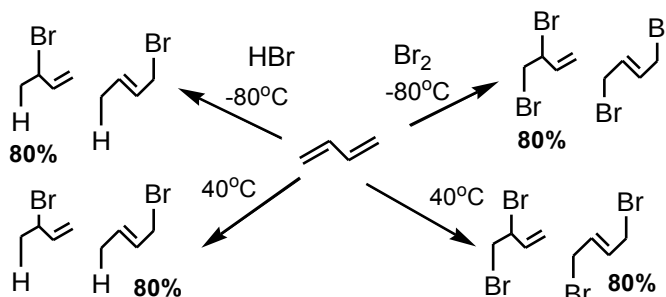
Влияние температуры на результат электрофильного присоединения HHal и Hal_2 к сопряженным диенам:

1,2-присоединение

кинетический контроль – при низкой температуре быстрее образуется менее устойчивый продукт

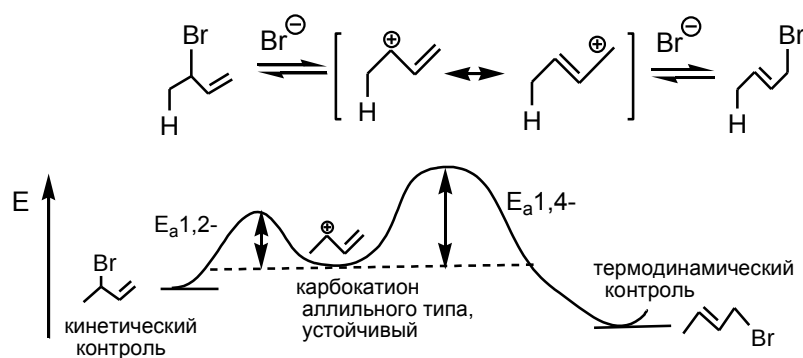
1,4-присоединение

термодинамический контроль – при более высокой температуре образуется более устойчивый продукт

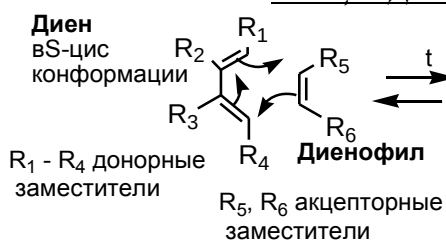


Реакции обратимы – строение продукта контролируется температурой проведения реакций

Механизм:



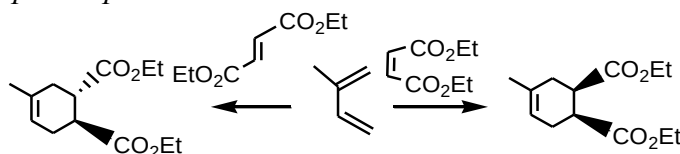
Реакция Дильса-Альдера ([4+2]-циклоприсоединение)



синхронный циклический перенос шести электронов, сопровождающийся разрывом трех π -связей и образованием двух σ - и одной π -связей.

Продукт обычно называют **аддукт реакции Дильса-Альдера**, потому что реакция принципиально обратима

Реакция Дильса-Альдера стереоселективна:

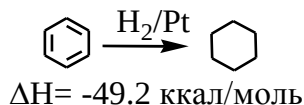
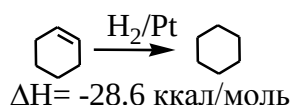


Ароматические соединения (арены)

Ароматичность – стабилизация плоской сопряженной замкнутой π -системы за счет делокализации электронной плотности.

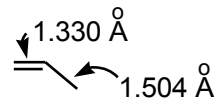
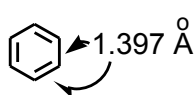
Критерий ароматичности:

термодинамический – экспериментальным или расчетным способом оценивают и сопоставляют энергии систем с локализованными и сопряженными двойными связями.



Выигрыш в энергии для сопряженной системы –
энергия делокализации
 $\Delta\Delta H = 36$ ккал/моль

структурный – ароматическая молекула обладает особой геометрией – она плоская, связи и валентные углы выровнены. Используют данные рентгеноструктурного анализа.

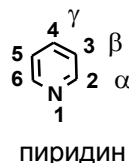
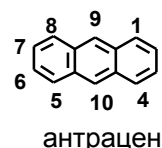
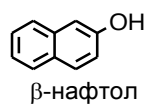
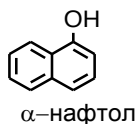
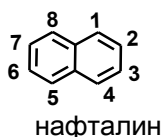
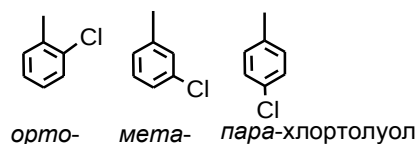


магнитный – регистрируются методом спектроскопии ЯМР как *анизотропия магнитной восприимчивости* – за счет делокализации возникают кольцевые токи, индуцирующие локальное магнитное поле, облегчающее резонанс ядер ароматических фрагментов молекул.

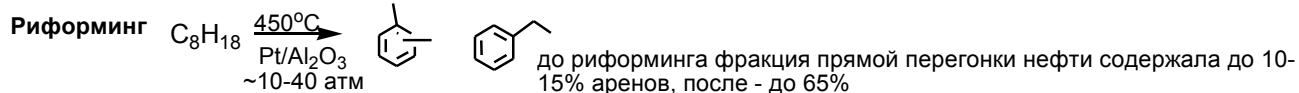
Правило ароматичности Хюккеля: ароматическими являются соединения, обладающие плоским строением с замкнутой сопряженной π -системой, содержащей $4n+2$ π -электронов; **антиароматической** – соединения, обладающие плоским строением с замкнутой π -системой, содержащей $4n$ π -электронов; **неароматическими** – неплоские соединения с замкнутой сопряженной π -системой.

Аннулены – моноциклические сопряженные полиены, ароматическими являются 2, 6, 10, 14 и т.д. аннулены.

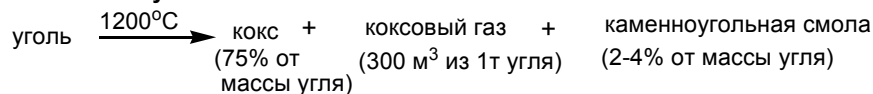
Номенклатура



Промышленные способы получения из природных источников

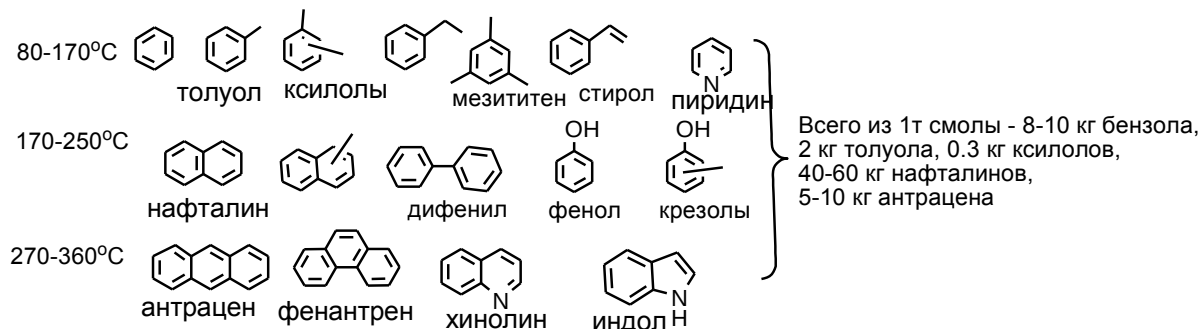


Коксование угля

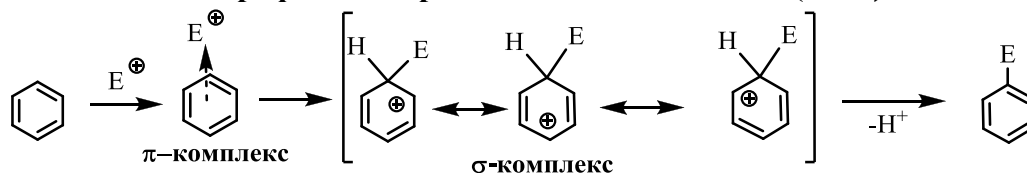


коксовый газ - бензол, толуол, ксилолы

каменноугольная смола - фракционируют по температуре кипения и получают следующие фракции:

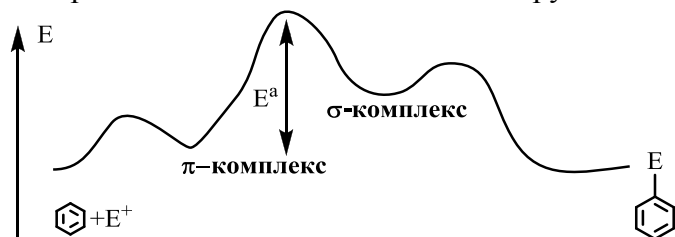


Электрофильное ароматическое замещение ($\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$)



электрофил: H^+ , D^+ , NO_2^+ , Cl^+ , Br^+ , I^+ , SO_3 , карбокатион, $\text{R}-\text{C}^+=\text{O}$

Образование σ -комплекса – лимитирующая стадия



изменение потенциальной энергии системы субстрат-электрофил при движении по координате реакции

Влияние заместителя в ароматическом кольце на скорость и ориентацию реакции электрофильного ароматического замещения

Разделение заместителей по типу их влияния на результат реакции $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$:

доноры ускоряют реакцию, акцепторы замедляют.

I рода – активаторы

орто-, пара-ориентанты

$\left. \begin{array}{l} \text{NR}_2, \text{NHCOR}, \text{OR} \\ \text{SR}, \text{ где } \text{R}=\text{H}, \text{Alk}, \text{Ar} \end{array} \right\} -\text{I}, +\text{M}$
Alk +I
Ar +I, +M

дезактиваторы

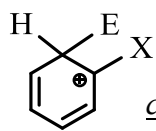
орто-, пара-ориентанты

F, Cl, Br, I **-I, +M**
Индукционные
акцепторы, но мезомерные
доноры

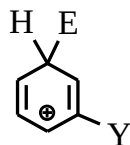
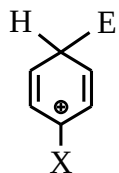
II рода – дезактиваторы

мета-ориентанты

$\left. \begin{array}{l} \text{NO}_2, \text{SO}_3\text{H}, \text{SO}_2\text{R}, \text{SOR}, \\ \text{CHO}, \text{COR}, \text{CO}_2\text{H}, \text{CO}_2\text{R}, \text{CN} \end{array} \right\} -\text{I}, -\text{M}$
 $\oplus \text{NR}_3, \text{CF}_3, \text{CCl}_3$ **-I**



X-электронодонорная группа стабилизирует σ -комплекс, находясь в орто- или пара-положении по отношению к месту вхождения электрофила (E^+), тем самым способствует образованию продуктов замещения по этим положениям



Y-электроноакцепторная группа в наименьшей степени дестабилизирует σ -комплекс, находясь в *мета*-положении по отношению к месту вхождения электрофила (E^+)

Разделение электрофилов:

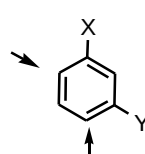
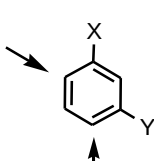
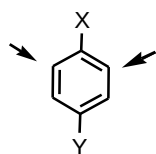
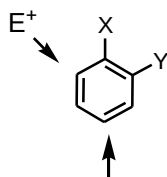
Сильные – NO_2^+ ; комплексы Cl_2 или Br_2 с кислотами Льюиса ($AlCl_3$, $AlBr_3$, $FeBr_3$); RSO_3^+ , SO_3 и H_2SO_4 . Взаимодействуют с соединениями бензольного ряда с любыми заместителями.

Средней силы – комплексы алкилгалогенидов или ацилгалогенидов с кислотами Льюиса; комплексы спиртов или алкенов с сильными кислотами (H_3PO_4 , HF , BF_3). Взаимодействуют с соединениями бензольного ряда с электронодонорными заместителями или атомами галогенов, не реагируют с соединениями, содержащими электроноакцепторные заместители II рода.

Слабые – катионы диазония ArN_2^+ ; катион нитрозония NO^+ , CO_2 . Взаимодействуют только с производными бензола с сильными электронодонорными заместителями (OH , OR , O^- , NH_2 , NR_2).

Взаимное влияние двух заместителей.

ориентация вхождения электрофила показана стрелками.



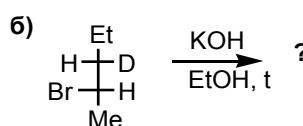
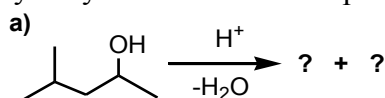
Несо согласованное влияние - электрофил присоединяется по местам, активированным донором

Согласованное влияние заместителей

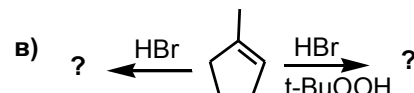
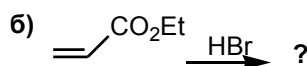
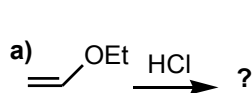
ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ (часть 2)

Алкены

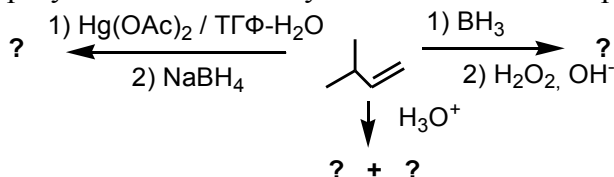
- Определите строение основных продуктов, образующихся в приведенных реакциях. В каждом случае укажите механизм реакции.



- Установите, какой из региоизомеров образуется в приведенных реакциях. Ответ поясните с указанием механизма. Изобразите предельные структуры интермедиатов реакции.

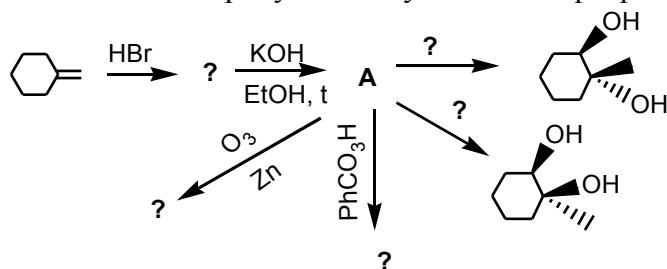


- Какие продукты образуются из 3-метилбутена-1 в каждой из предложенных реакций?

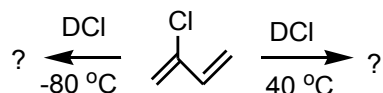


Алкены и диены

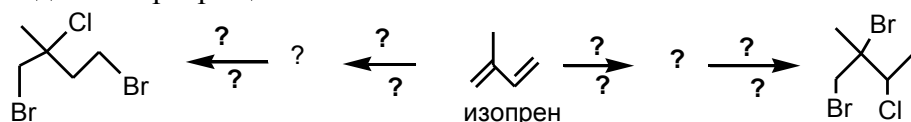
4. Дополните схему недостающими продуктами и условиями превращений.



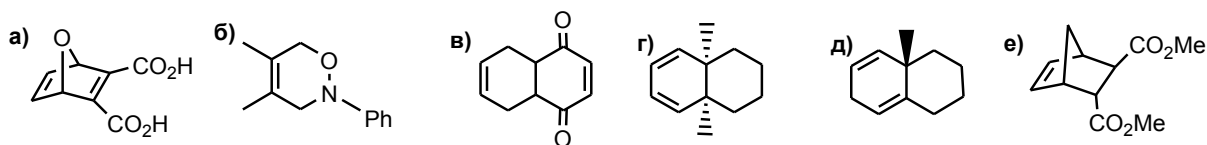
5. Определите строение продуктов взаимодействия хлоропрена с DCl в указанных условиях.



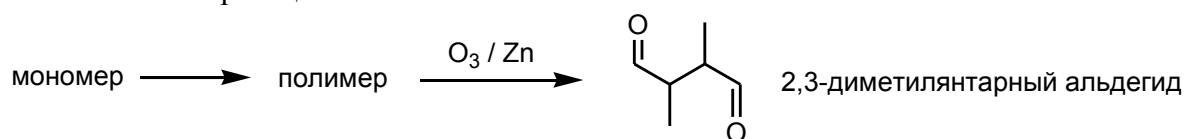
6. Предложите последовательности превращения изопрена в указанные тригалогенпроизводные, основываясь на зависимости результата электрофильного присоединения Hal_2 и Hhal к сопряженному диену от температуры. Изобразите предельные структуры интермедиатов превращений.



7. Одно из приведенных соединений не может быть получено по реакции Дильса-Альдера, определите какое именно, для остальных установите строение диена и диенофила.

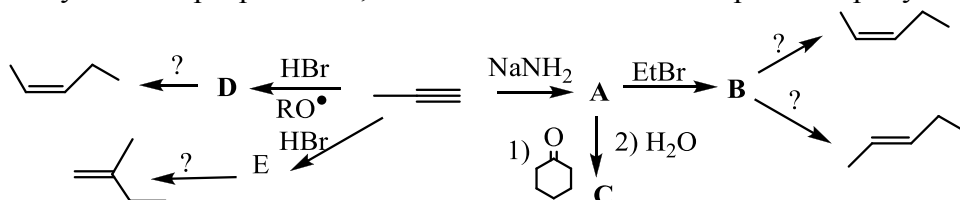


8. Озонолиз полимера в восстановительных условиях привел к единственному продукту: 2,3-диметилантарному альдегиду. Определите строение звена полимера и мономера, который был вовлечен в полимеризацию.

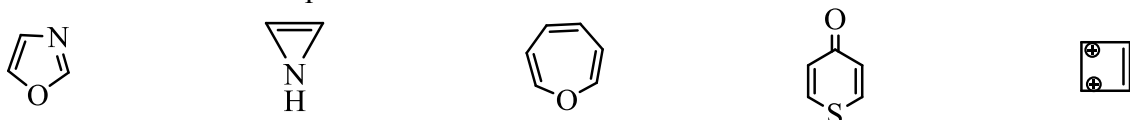


Алкины

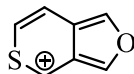
9. Установите условия превращений, помеченные знаком ? и строение продуктов А-Е.



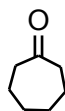
10. Определите, являются ли приведенные соединения ароматическими, антиароматическими или неароматическими.



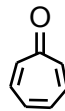
11. а) Изобразите предельные структуры приведенного катиона, определите структуру с максимальным вкладом, установите, является ли данный катион ароматическим.



- б) Используя предельные структуры, объясните причину большого различия в дипольных моментах двух приведенных кетонов.

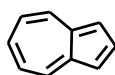


$\mu \sim 2 \text{ D}$



$\mu \sim 5 \text{ D}$

- в) Покажите с помощью предельных структур, почему азулен обладает дипольным моментом и окрашен в голубой цвет.

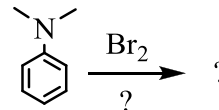
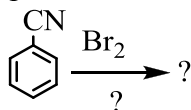


$\mu \sim 1.5 \text{ D}$

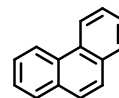
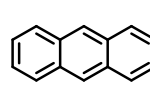
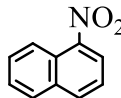
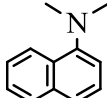
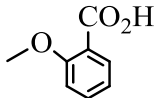
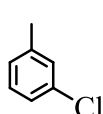
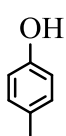
Арены, электрофильное замещение

12. Определите ориентацию бромирования бензонитрила и N,N-диметиланилина. Укажите, в каких условиях проводится реакция бромирования каждого из субстратов.

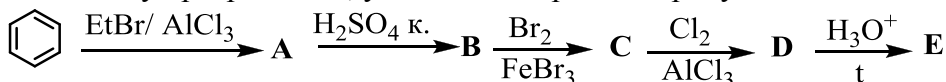
Изобразите строение σ -комплекса в каждом случае.



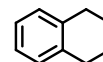
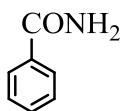
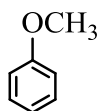
13. Изобразите продукты электрофильного мононитрования приведенных соединений



14. Выполните цепочку превращений, установите строение продуктов **A-E**.

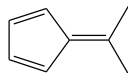


15. Определите строение продуктов восстановления по Берчу (Na/NH₃/EtOH) приведенных соединений.

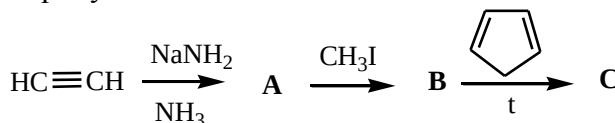


Пример мини-контрольной работы № 3

- Какой основной продукт образуется при присоединении HBr к MeOCH₂=CHCF₃. Ответ поясните с использованием предельных структур.
- Объясните аномально высокий дипольный момент для соединения:



- Определите строение продуктов **A-C**:



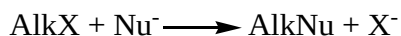
- Исходя из бензола получите *para*-хлорнитробензол.

МОДУЛЬ 3

ВАЖНЫЕ ПОНЯТИЯ И ТЕРМИНЫ

Реакции алифатического нуклеофильного замещения

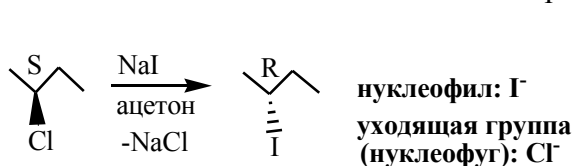
Механизм S_N2



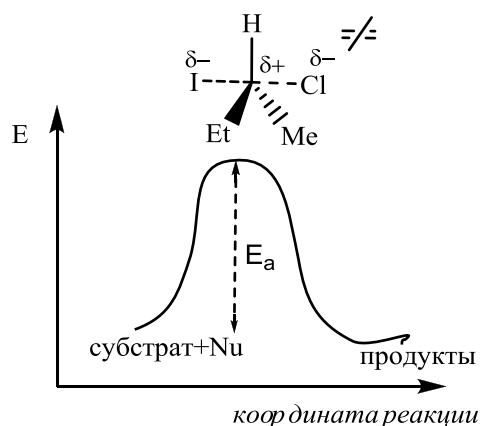
Alk первичный и вторичный,
с третичными субстратами S_N2 не реализуется

Одностадийная и бимолекулярная реакция - скорость зависит от концентрации субстрата и нуклеофила: $W_{S_N2} = k_{S_N2}[\text{S}][\text{Nu}]$

Нуклеофил – частица или молекула, обладающая неподелённой парой электронов и подающая её на образование связи.



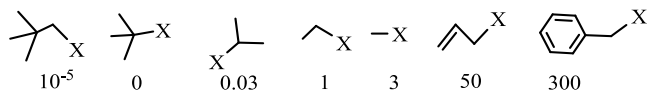
для реакций оптически активных субстратов по механизму S_N2 характерно обращение конфигурации хирального центра, происходящее из-за тыловой атаки нуклеофила по разрыхляющему концу орбитали C-уходящая группа



Факторы, влияющие на скорость протекания реакции по механизму S_N2

Строение углеводородного скелета субстрата

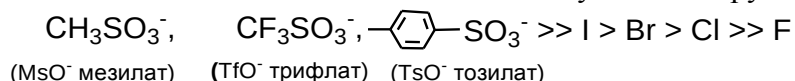
Относительная скорость замещения растёт с уменьшением разветвления при реакционном центре



Самые активные: *первичные, аллильные и бензильные* субстраты

Природа уходящей группы (нуклеофуга) в субстрате

Чем более стабильным анионом является уходящая группа, тем быстрее реакция:



хорошие уходящие группы

OH^- и NH_2^-

плохие уходящие группы.

Для их замещения необходим электрофильный катализ или замена на хорошую уходящую группу

Природа нуклеофила

Заряженные нуклеофилы активнее нейтральных $\text{OH}^- > \text{H}_2\text{O}$; $\text{RO}^- > \text{ROH}$; $\text{NH}_2^- > \text{NH}_3$

Чем более поляризуем нуклеофил, тем он активнее $\text{RS}^- > \text{RO}^-$ $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$

Активность нуклеофила зависит от сольватирующих свойств растворителя

В протонных растворителях (вода, спирты, кислоты) сольватация за счет водородных связей наиболее сильна для нуклеофилов малого размера - этим определяется ряд активности галогенид-ионов как нуклеофилов: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$

В апротонных растворителях (ДМСО, ДМФА, ГМФТА) – обратный порядок активности нуклеофилов: $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$.

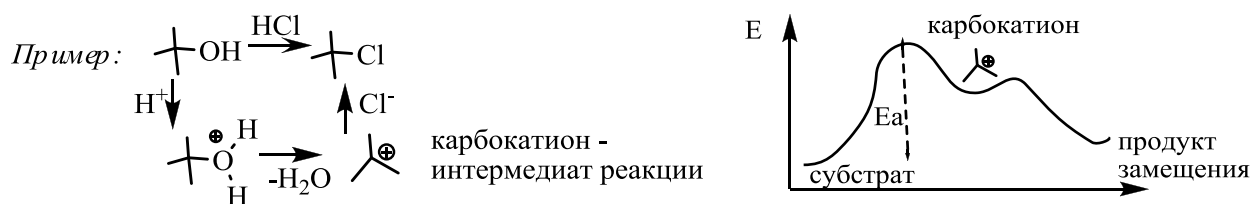
Апротонные биполярные растворители:

хорошо сольватируют катионы и заряженные анионные нуклеофилы остаются «голыми», а значит высокоактивными;

хорошо сольватируют полярное переходное состояние, тем самым понижают энергию активации и ускоряют реакцию.

Механизм S_N1

Двухстадийная мономолекулярная реакция, лимитирует первая стадия, на которой образуется карбокатион, скорость реакции не зависит от концентрации нуклеофила: $W_{S_N1} = k_{S_N1}[S]$.



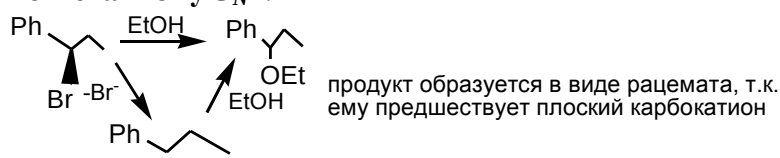
Активность субстратов растет в следующем ряду: вторичный < третичный << аллильный < бензильный. С первичными алкильными субстратами механизм S_N1 не реализуется.

Уходящая группа должна быть хорошей.

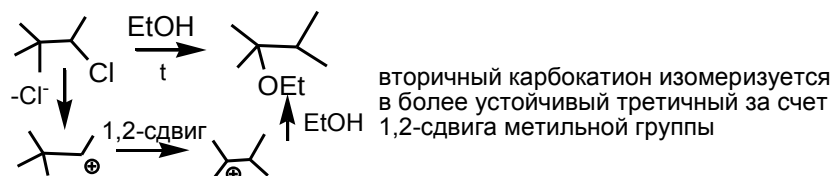
Растворитель должен способствовать ионизации субстрата – полярный протонный – вода, водные растворы спиртов и карбоновых кислот. Реакции сольволиза протекают по механизму S_N1.

Признаки протекания реакции по механизму S_N1:

потеря оптической активности



изомеризация скелета

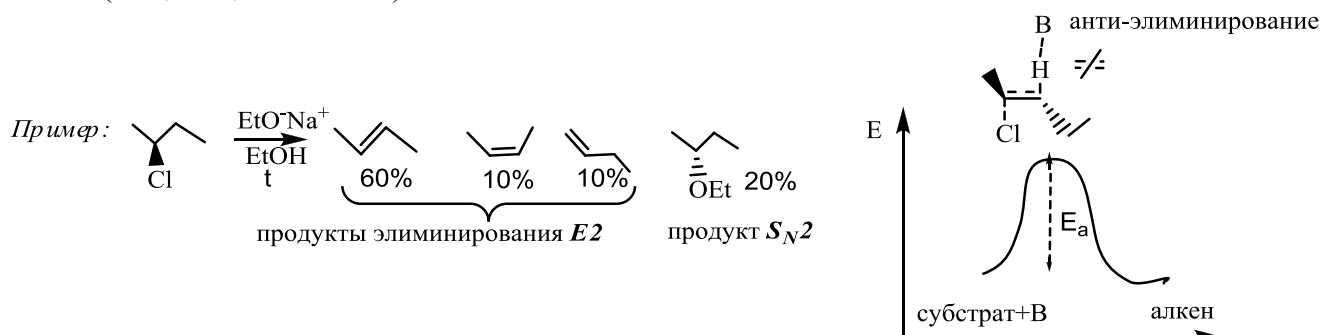


Неактивные субстраты в реакциях замещения: винилгалогениды $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Hal}$ арилгалогениды $\text{C}_6\text{H}_5-\text{Hal}$

Реакции элиминирования

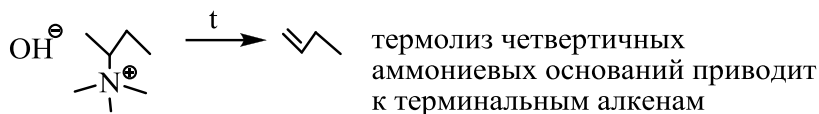
Механизм E2

Одностадийная бимолекулярная реакция – скорость зависит от концентрации субстрата и основания (B): $W_{E2} = k_{E2}[S][B]$. Конкурирует с S_N2, когда нуклеофил может проявлять свойства основания (OH⁻, OR⁻, NR₂⁻ и т.п.)

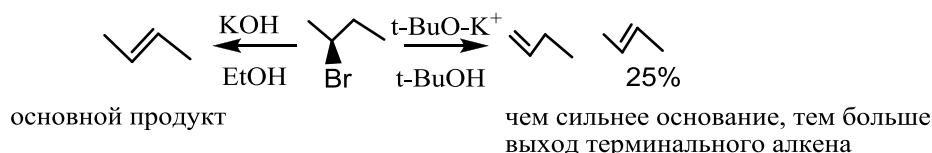


Правило Зайцева. Элиминирование из субстрата, в котором уходящая группа отрывается в виде аниона, приводит к наиболее замещенному алкену.

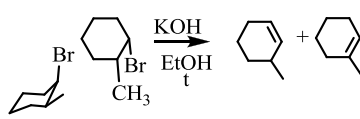
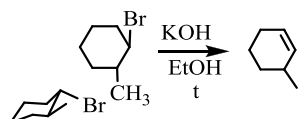
Правило Гофмана. Элиминирование из четвертичных аммониевых солей или другого субстрата, имеющего положительно заряженную уходящую группу, приводит к наименее замещенному алкену.



Зависимость строения продуктов элиминирования от условий реакции



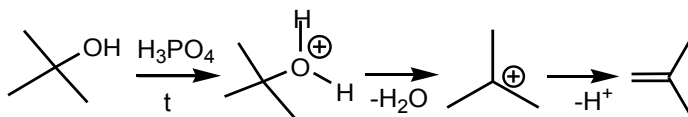
Зависимость строения продукта и скорости элиминирования по механизму E2 от конфигурации в циклоалканах.



цис-изомер активнее, чем *транс*-, потому что его основная конформация выше по энергии два протона и уходящая группа (Br^-) в *цис*-изомере расположены антиперепланирно, поэтому при элиминировании HBr из этого изомера образуются два продукта

Механизм E1

Конкурирует с $\text{S}_{\text{N}}1$, лимитирующая стадия общая, интермедиат – карбокатион – тоже общий: $W_{\text{E1}} = k_{\text{E1}}[\text{S}]$.

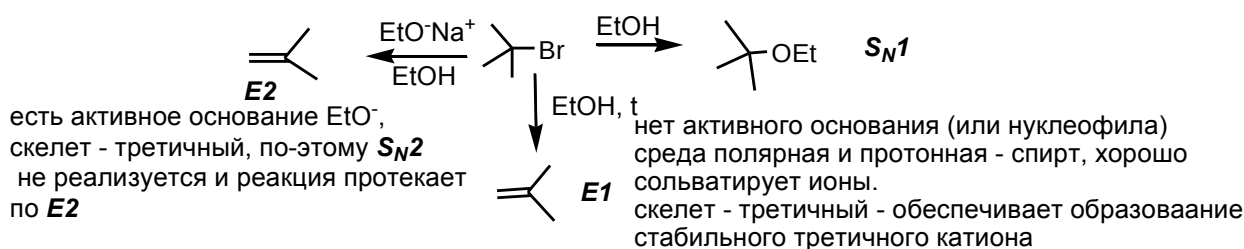


Обобщенные данные по механизмам нуклеофильного замещения и элиминирования

Тип механизма	Строение субстрата	Уходящая группа	Нуклеофил	Растворитель
$\text{S}_{\text{N}}2$	$\text{PhCH}_2\text{X} > \text{CH}_3\text{X} > \text{n-AlkX} > \text{s-AlkX}$	$\text{MsO}^-, \text{TfO}^-, \text{TsO}^- \gg \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$	сильный нуклеофил	апротонный биполярный
$\text{E}2$	$\text{t-AlkX} > \text{s-AlkX} > \text{n-AlkX}$	$\text{MsO}^-, \text{TfO}^-, \text{TsO}^- \gg \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$	сильное основание	апротонный биполярный
$\text{S}_{\text{N}}1$	$\text{PhCH}_2\text{X} > \text{CH}_3\text{X} > \text{t-AlkX} > \text{s-AlkX}$	$\text{MsO}^-, \text{TfO}^-, \text{TsO}^- \gg \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$	слабый нуклеофил	протонный, полярный
$\text{E}1$	$\text{PhCH}_2\text{X} > \text{CH}_3\text{X} > \text{t-AlkX} > \text{s-AlkX}$	$\text{MsO}^-, \text{TfO}^-, \text{TsO}^- \gg \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$	слабое основание	протонный, полярный

Неактивные субстраты в реакциях замещения: винилгалогениды и арилгалогениды

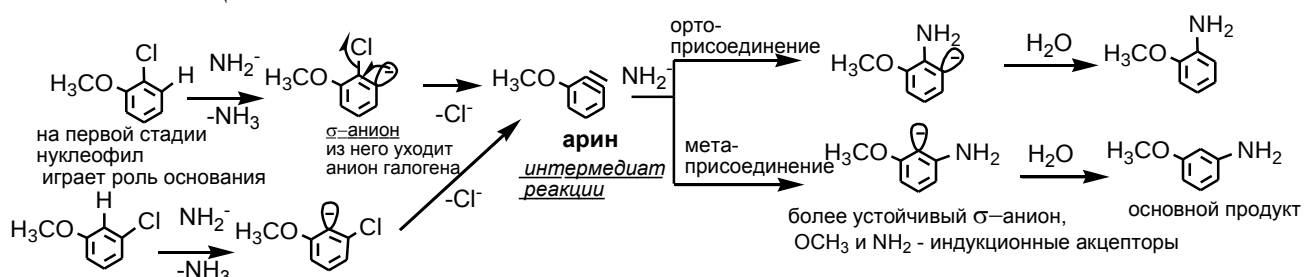
Пример реализации механизмов S_N1 , $E1$ и $E2$ с одним субстратом в разных условиях



Ароматическое нуклеофильное замещение

Аринный механизм

Субстрат не активирован к реакции с нуклеофилом. Нуклеофил активный, заряженный, способный быть сильным основанием (OH^- , OR^- , NH_2^-). Условия реакции жесткие. В реакциях замещенных субстратов образуются два продукта, их соотношение зависит от природы заместителя в кольце.

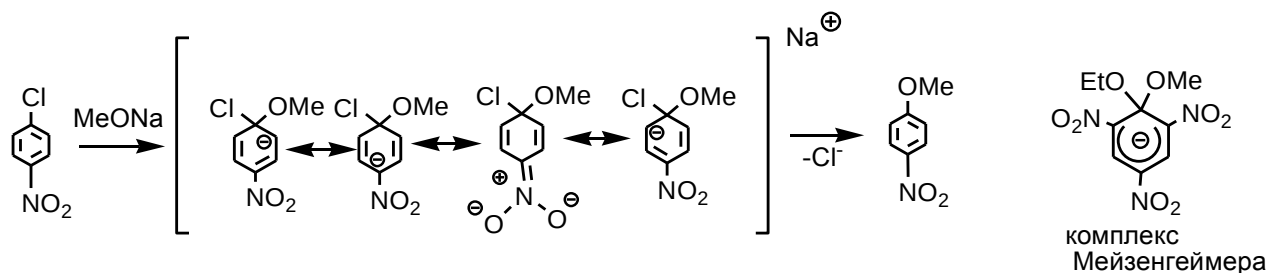


Из орто- и мета-хлоранизола образуются одинаковые продукты потому, что их реакции идут через общий интермедиат – один и тот же арин.

Ряд подвижности галогенов: $\text{Br} > \text{I} > \text{Cl} \gg \text{F}$, как совокупное влияние двух факторов – легкости разрыва связи $\text{C}-\text{Hal}$ и электроотрицательности галогена, влияющего на кислотность соседнего протона.

Ароматическое нуклеофильное замещение $S_N\text{Ar}$

Субстрат активирован электроноакцепторным заместителем (NO_2 , NO , CN , SO_2R , CF_3 , F_n , Cl_n , где $n > 3$ и др.). Условия реакции становятся мягче с введением в субстрат дополнительного электроноакцепторного заместителя, предпочтительно в орто- и пара-положения по отношению к уходящей группе.



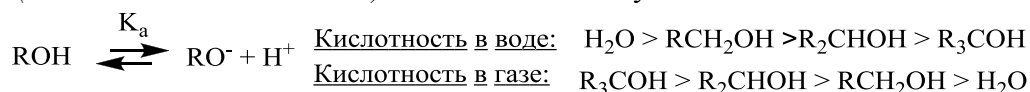
Интермедиат реакции – анионный σ -комплекс – 6 электронов распределены на пяти углеродных центрах сопряженной диенильной системы. Анионный σ -комплекс стабилизируется электроноакцепторными заместителями.

Ряд подвижности галогенов: $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ характерен для лимитирующей стадии образования σ -комплекса и отражает изменение их электроноакцепторных свойств.

Спирты

Спиртами называют производные углеводов, которые содержат одну или несколько гидроксильных групп.

Спирты – слабые ОН-кислоты. Они диссоциируют на протон и алколят-ион, константа диссоциации (константа кислотности) мала из-за малой устойчивости алколят-аниона.



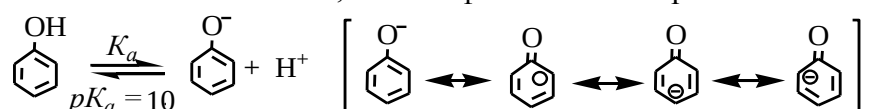
$pK_a \sim 15-18$ алифатические спирты

Наличие неподелённой пары электронов на атоме кислорода придает спиртам свойства слабых оснований Льюиса, а также слабых нуклеофилов.

Фенолы

Фенолы – органические соединения, у которых одна или несколько гидроксильных групп присоединены непосредственно к бензольному кольцу.

Фенол намного более сильная кислота, чем алифатические спирты.

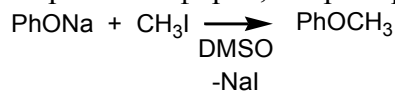


Стабилизированный за счет делокализации отрицательного заряда по кольцу фенолят-анион – причина достаточно высокой кислотности фенола.

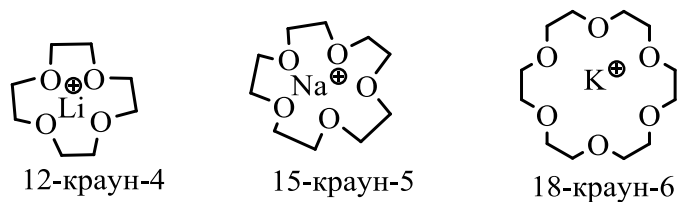
Простые эфиры

Соединения общей формулы $\text{R-O-R}'$, где $\text{R}, \text{R}' = \text{Alk}, \text{Ar}$.

Эфиры синтезируют по реакции Вильямсона, которая протекает по механизму S_N2 , нуклеофил – алколят-ион, субстрат – первичный или вторичный алкилгалогенид; применяют для синтеза несимметричных и симметричных эфиров, например:



Краун-эфиры используют как реагенты, комплексующие катионы щелочных металлов, размер полости внутри краун-эфира соответствует радиусу катиона металла

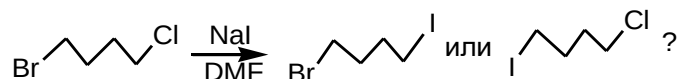


ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ (часть 3)

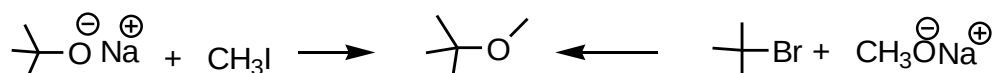
Алкилгалогениды (механизмы S_N2 , $E2$, S_N1 , $E1$)

1. Ответы поясните с указанием механизмов реакций.

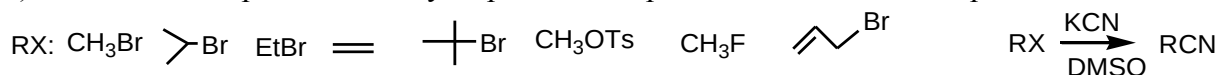
А) Какой продукт образуется быстрее?



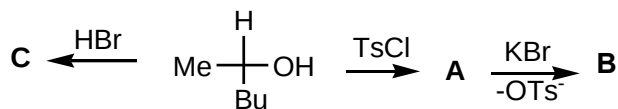
б) Каким из двух предложенных способов нужно синтезировать метил-*трет*-бутиловый эфир?



в) Расположите приведенные субстраты по возрастанию активности в реакции:



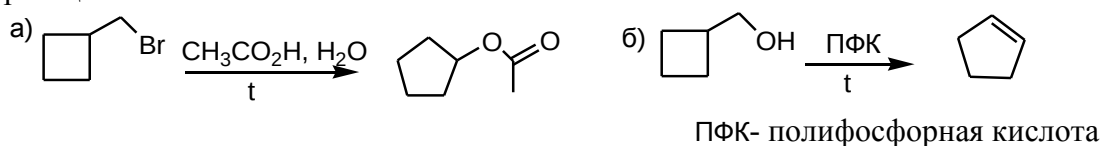
2. Установите конфигурацию хирального центра в продуктах **A-C**, полученных по следующей схеме:



3. Установите строение продуктов приведенных реакций.

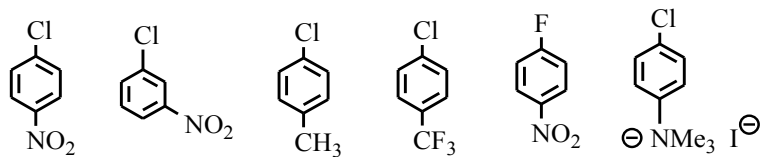


4. Объясните изменение строения углеводородного скелета в продуктах приведенных реакций



Арилгалогениды

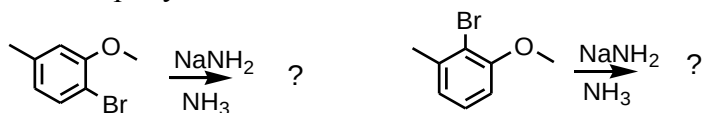
5. Расположите приведенные субстраты по возрастанию активности в реакции с этилатом натрия (EtONa). Изобразите механизм реакции и строение ее интермедиата на примере *para*-фторнитробензола.



6. а) Установите строение продуктов, образующихся в приведенных ниже реакциях, укажите механизм их образования.



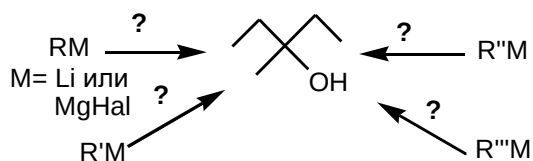
б) Одна из приведенных реакций не реализуется, установите какая именно, для другой приведите строение основного продукта.



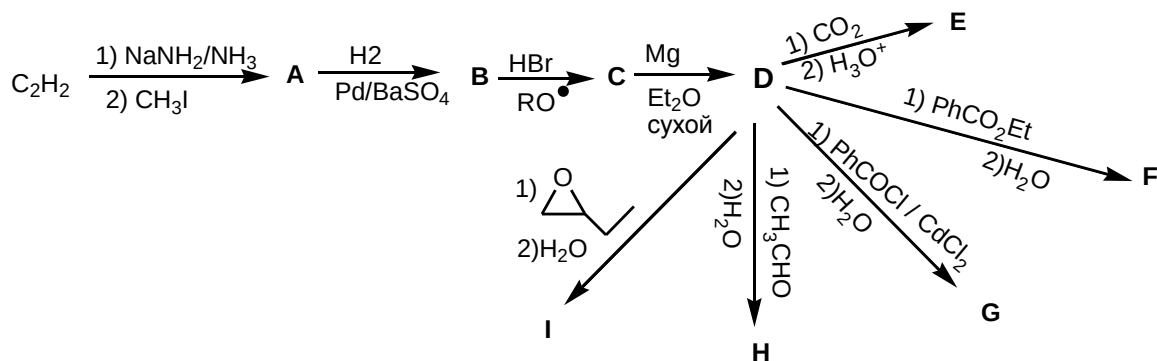
Металлоорганические соединения

7. Получите 3-метилпентанол-3 четырьмя различными способами, используя различные металлоорганические соединения и необходимые электрофильные реагенты.

8.



9. Выполните цепочку превращений, установите строение продуктов **A-I**.



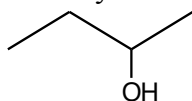
Простые эфиры

10. Предложите строение исходных соединений **A** и **B** и условия синтеза указанных простых эфиров, определите, какие продукты образуются при действии на эти эфиры **HBr**. По каким механизмам протекают все реакции?

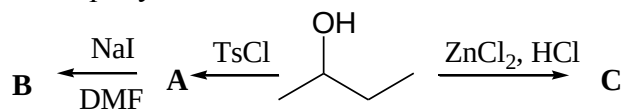


Пример мини-контрольной работы №4

- Предложите комбинацию нуклеофила и субстрата, которая приведет к анизолу (PhOMe).
- Предложите два способа образования бутанола-2 с помощью реактива Гриньяра:



- Определите строение продуктов **A-C**:

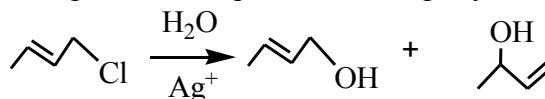


Пример мини-контрольной работы №5

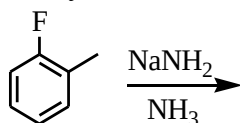
- Какой основной продукт образуется в следующих реакциях:



- Предложите механизм образования приведенных продуктов:

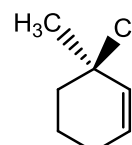
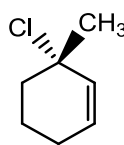
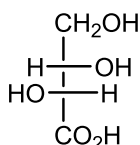
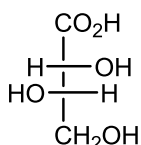


- Образование каких продуктов следует ожидать в приведенной реакции:

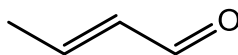


ПРИМЕР КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ №1

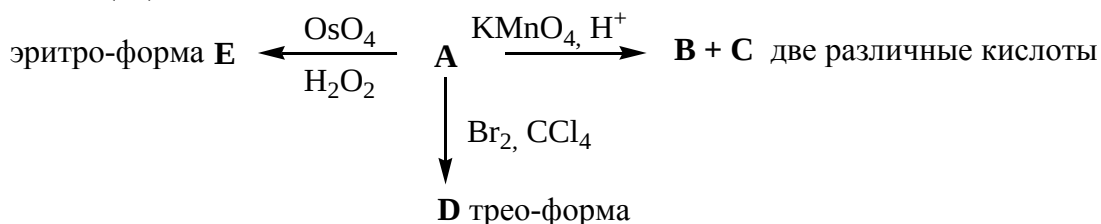
1. Расположите продукты монохлорирования 1,2,4,5-тетраметилциклогексана в порядке возрастания их выхода. Соотношение скоростей хлорирования по *н*-, *втор*- и *трет*-атомам углерода составляет 1:2.5:4. Приведите механизм и условия проведения реакции. (30)
2. Являются ли указанные пары соединений диастереомерами, энантиомерами или идентичными. Определите абсолютную конфигурацию хиральных центров. (40)



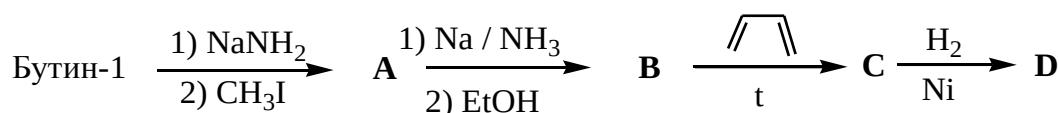
3. Используя резонансные структуры, дайте качественную картину распределения электронной плотности в указанном соединении и определите наиболее вероятное место присоединения H^+ . (30)



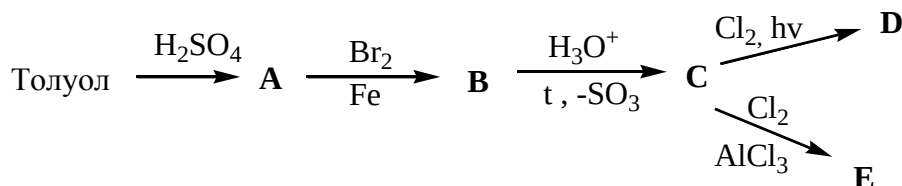
4. Углеводород **A** (C_5H_{10}) вступает в следующие превращения. Установите строение соединений **A-E**. (50)



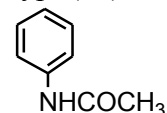
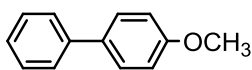
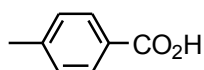
5. Выполните цепочку превращений, установите строение продуктов **A-D**. Соединение **D** изобразите в наиболее устойчивой конформации. (50)



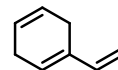
6. Выполните цепочку превращений, установите строение продуктов **A-E**. (40)



7. Установите строение основных продуктов мононитрования указанных соединений. Для третьего соединения ответ мотивируйте с использованием предельных структур. (30)



8. Одно из указанных соединений не могло быть получено по реакции Дильса-Альдера, объясните почему. Для двух других предложите структуры диена и диенофила. (30)



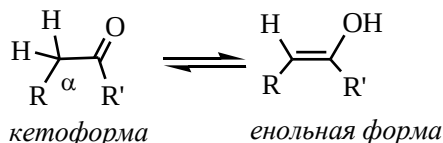
МОДУЛЬ 4

ВАЖНЫЕ ПОНЯТИЯ И ТЕРМИНЫ

Альдегиды и кетоны

Кетоны – соединения, в которых у карбонильной группы C=O два углеводородных радикала. У **альдегидов** один заместитель – углеводородный радикал, второй – атом водорода.

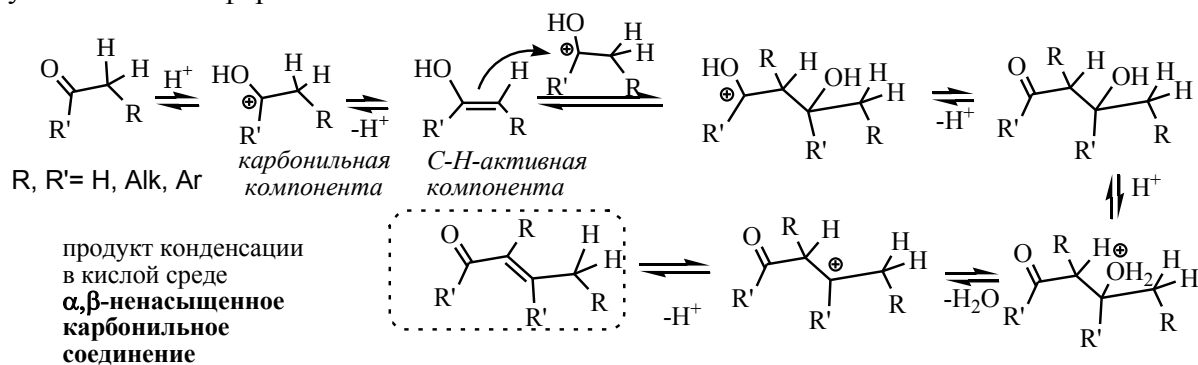
Енолизация. Карбонильные соединения с α -атомом водорода существуют в двух изомерных формах, которые могут переходить друг в друга:



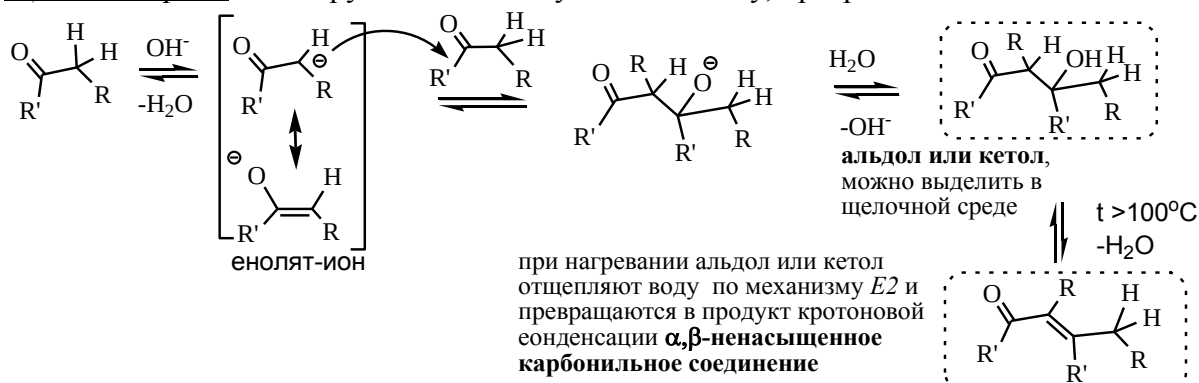
Альдольно-кратоновая конденсация

Конденсация – «сшивка» двух молекул в одно соединение с потерей, как правило, неорганической молекулы. Участвуют два карбонильных соединения: одно предоставляет C=O группу и проявляет свойства электрофила (*карбонильная компонента*). Другое предоставляет метиленовую группу (*метиленовая компонента*) и проявляет свойства нуклеофила за счет α -C-H активности. Реакция проводится как в кислой, так и в щелочной среде.

Кислая среда – протонирование активирует карбонильную компоненту, C-H активная реагирует в енольной форме:

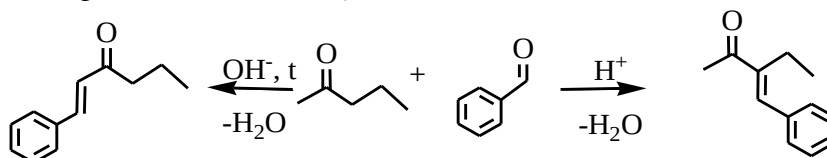


Щелочная среда активирует C-H активную компоненту, превращая ее в енолят-ион.

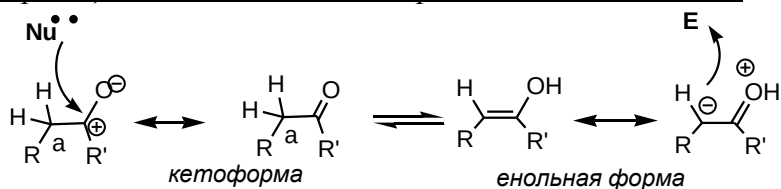


Перекрестная конденсация (альдегид + кетон) – как правило, альдегид выступает в роли карбонильной, а кетон – C-H-активной компоненты.

Влияние среды на направление конденсации



Двойственная реакционная способность карбонильных соединений



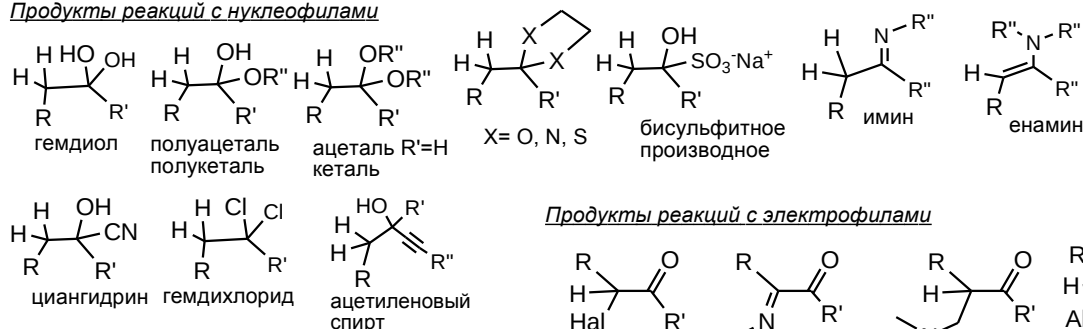
Нуклеофильные реагенты

(вода, спирты, диолы, тиолы, амины, гидроксилламин, гидразин, NaHSO_3 , HCN , металлоорганика, ацетиленид-ион, PCl_5)
присоединяются по углероду карбонила

Электрофильные реагенты

(галогены, HNO_2 ,
аминотилирование реакция Манниха,
алкилирование, нитрование)
присоединяются по α -метиленовой группе

Продукты реакций с нуклеофилами

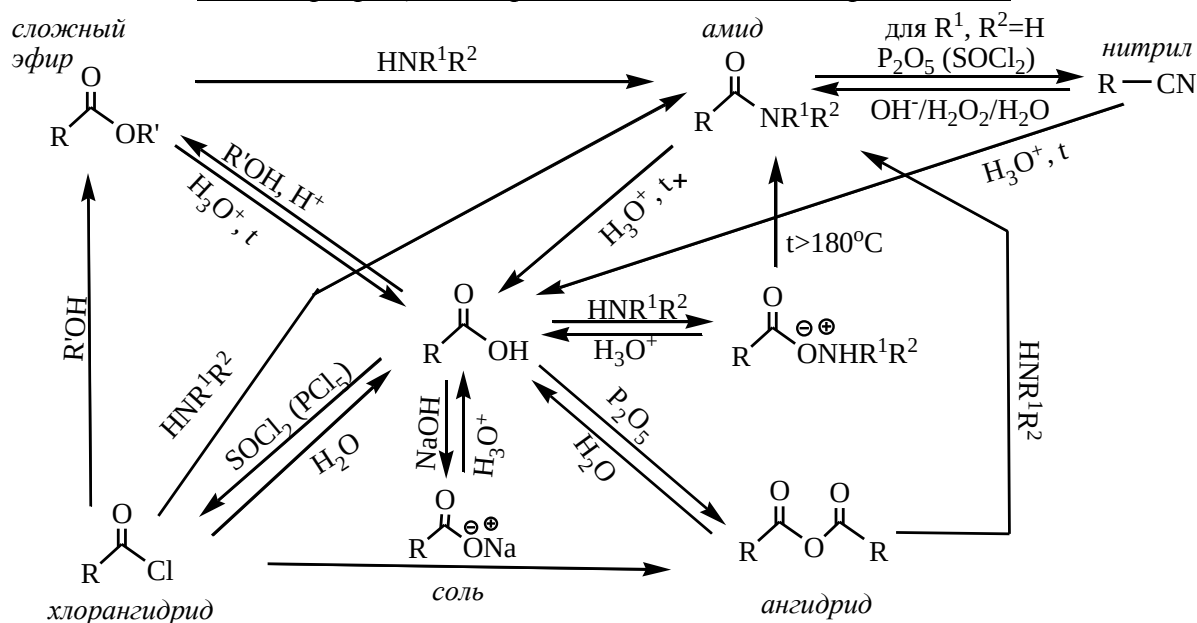


Карбоновые кислоты и их производные

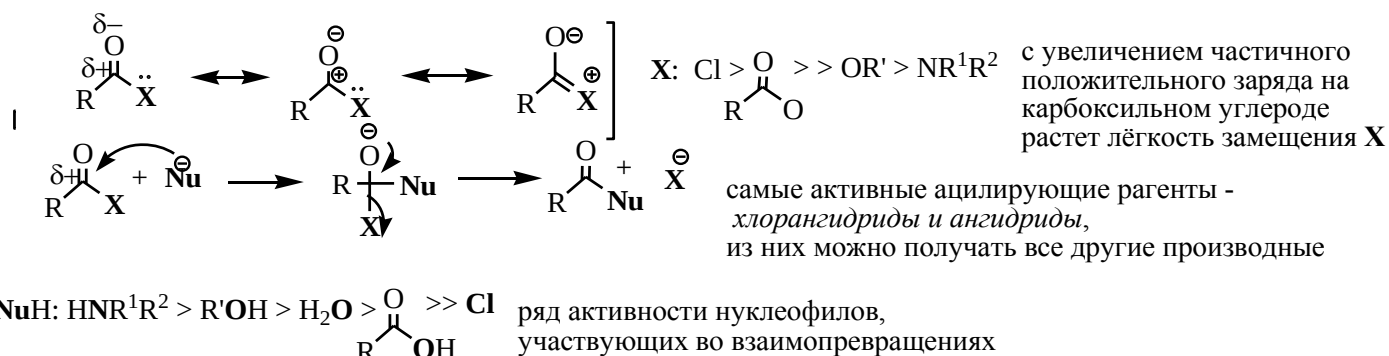
Углеводороды, содержащие карбоксильную группу COOH , называют карбоновыми кислотами. Производными карбоновых кислот называют такие соединения, которые при гидролизе дают сами карбоновые кислоты.

Гидролиз – расщепление связи с участием молекулы воды. Гидролиз может протекать в условиях кислотного и основного катализа.

Взаимопревращения карбоновой кислоты и ее производных



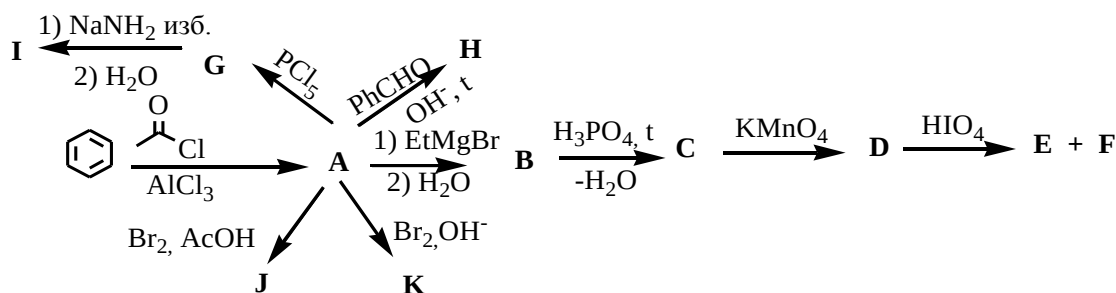
Ряд электрофильной активности производных карбоновых кислот и механизм ацильного нуклеофильного замещения



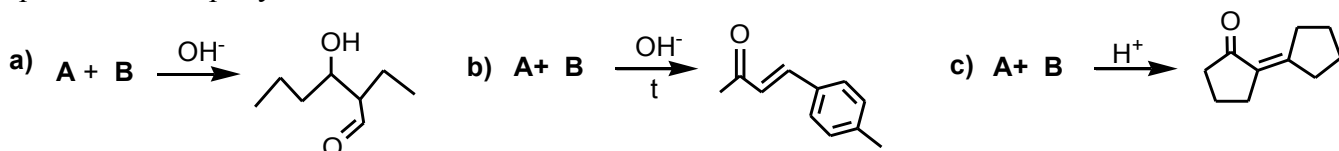
ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ (часть 4)

Карбонильные соединения

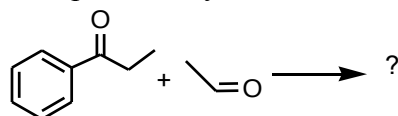
1. Выполните превращения, установите природу продуктов.



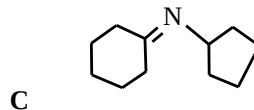
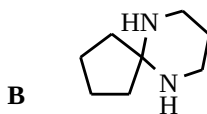
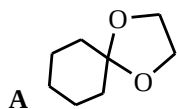
2. Определите соединения **A** и **B**, которые вступили в конденсацию с образованием приведенных продуктов.



3. Определите строение всех продуктов, образование которых возможно при конденсации приведенных кетона и альдегида, приведите условия конденсации.

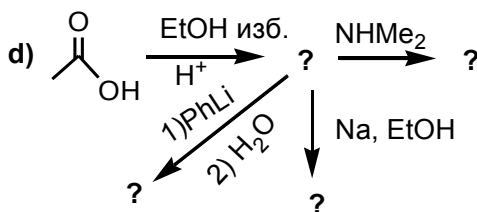
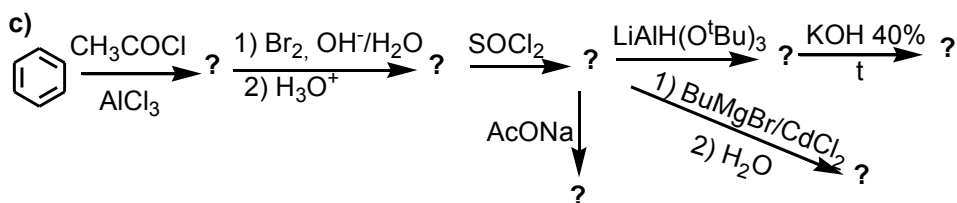
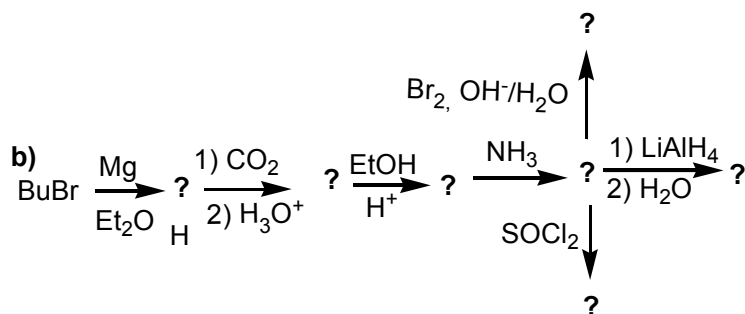
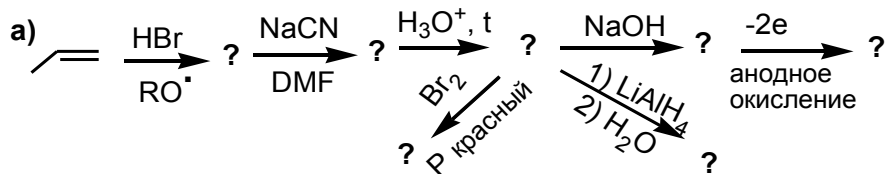


4. Установите строение карбонильного соединения и нуклеофильного реагента, конденсация которых дает приведенные продукты **A-C**.



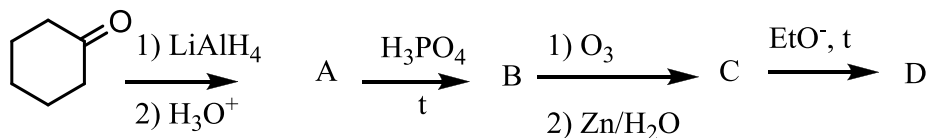
Карбоновые кислоты и их производные

5. Выполните цепочки превращений, установите природу продуктов.

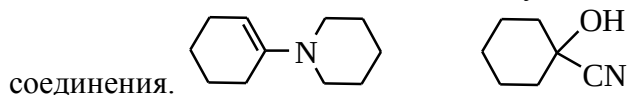


Пример мини-контрольной работы №6

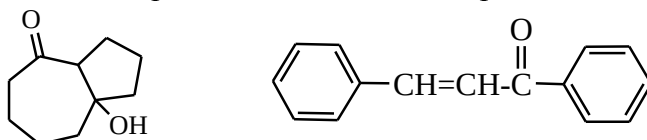
1. Выполните цепочки превращений, установите строение продуктов **A-D**.



2. Из каких исходных соединений в одну стадию могут быть получены эти



3. Напишите реакции конденсации, приводящие к следующим соединениям:



Пример мини-контрольной работы №7

- Выполните цепочку превращений, установите строение продуктов **A-D**.

$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{KMnO}_4} \text{A} \xrightarrow{\text{SOCl}_2} \text{B} \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{C} \xrightarrow[2) \text{H}_3\text{O}^+]{1) \text{LiAlH}_4} \text{D}$$
- Предложите способ получения пропионовой кислоты из неорганических соединений.
- Напишите механизм гидролиза этилацетата в условиях кислотного катализа.

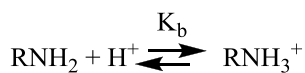
МОДУЛЬ 5

ВАЖНЫЕ ПОНЯТИЯ И ТЕРМИНЫ

Амины

Амины – производные аммиака, содержащие алифатические и/или ароматические заместители.

Наличие неподеленной пары электронов на атоме азота придает аминам *основные свойства*:



Основность в воде: $\text{R}_2\text{NH} > \text{RNH}_2 \sim \text{R}_3\text{N}$

Основность в газе: $\text{R}_3\text{N} > \text{R}_2\text{NH} > \text{RNH}_2$

$pK_b \sim 3-4$ алифатические амины
 $pK_b \sim 9-10$ ароматические амины более слабые основания из-за сопряжения неподеленной пары электронов с ароматическим кольцом

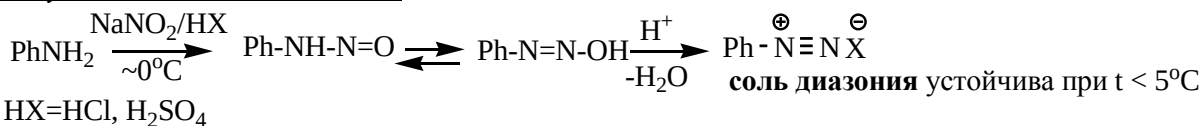
Амины обладают слабой N-H кислотностью ($pK_a \sim 35-40$).

Наличие неподеленной пары электронов придает аминам свойства *сильных нуклеофилов*. Типичные реакции аминов – алкилирование, ацилирование, реакции с карбонильными соединениями

Соли диазония

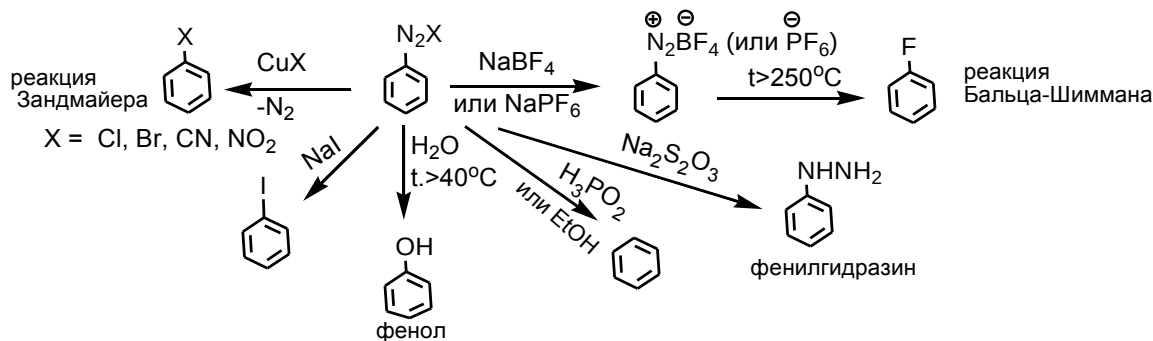
Диазониевые соли – это ионные соединения общей формулы $\text{R}-\text{N} \equiv \text{N}^+ \text{X}^-$, где R арильный или алкильный радикал, X⁻ – анион сильной кислоты Cl⁻, HSO₄⁻ или комплексный анион – BF₄⁻, PF₆⁻.

Получение диазониевых солей



Реакции солей диазония с потерей азота

Нуклеофильное ароматическое замещение с выделением азота. Действие нуклеофилов на ароматические соли диазония приводит к замещению диазогруппы. В зависимости от условий реакции протекают по различным механизмам.



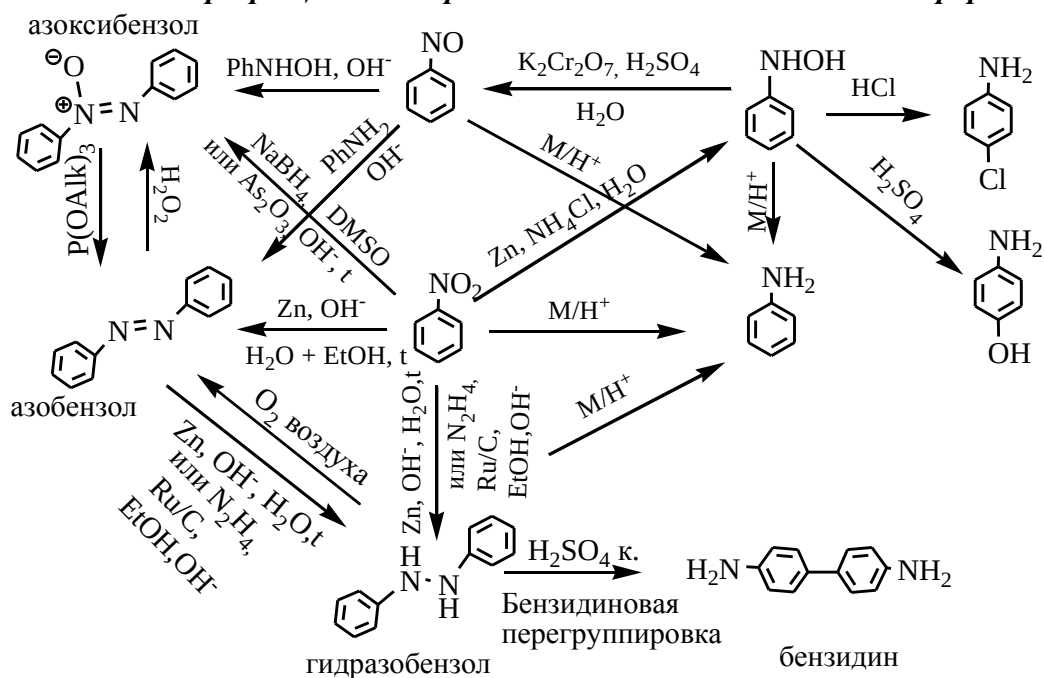
$$\text{ArN}_2^{\oplus}\text{X}^{\ominus} + \text{R}-\text{C}_6\text{H}_4 \longrightarrow \text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$$

$\text{R} = \text{OH}, \text{NR}'_2$





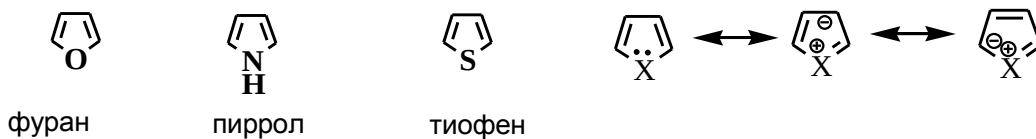
масляный желтый метиловый оранжевый конго красный

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{H}-\text{C}^+-\text{N}=\text{O} \\ | \\ \text{H} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{H}-\text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ | \\ \text{H} \end{array} & \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{H}-\text{C}^+-\text{N}=\text{O} \\ | \\ \text{H} \end{array} \xrightleftharpoons{\text{pK}_a \sim 10} \text{H}^+ + \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{H}-\text{C}^--\text{N}^+=\text{O} \\ | \\ \text{H} \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{H}-\text{C}=\text{N}^+-\text{O}^- \\ | \\ \text{H} \end{array} \\ \text{аци-форма} & & \text{стабилизация аниона нитрогруппой} \end{array}$$


Гетероциклы

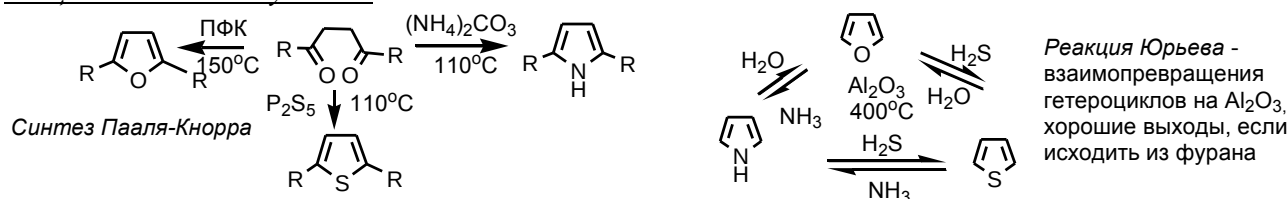
Циклические соединения, в которых один или несколько атомов углерода заменены гетероатомом (обычно N, O, S). Классификация основана на размере цикла, природе и числе гетероатомов.

Пятичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом

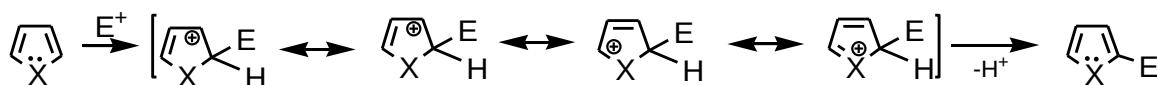


π-Система содержит 6 электронов – ароматические свойства возрастают в ряду: фуран < пиррол < тиофен, в соответствии с уменьшением электроотрицательности гетероатома.

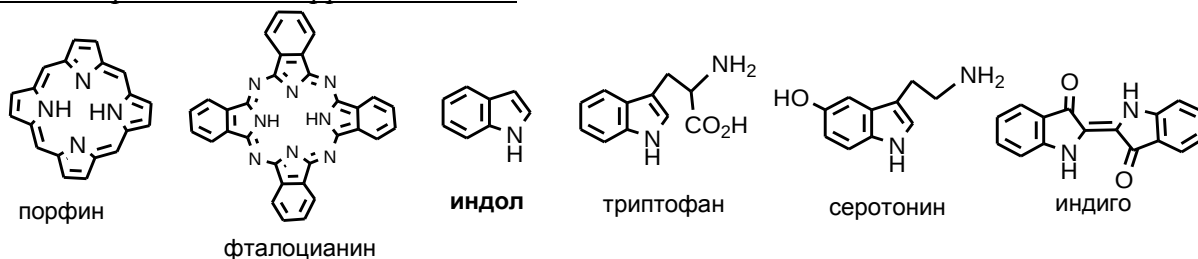
Общие методы получения:



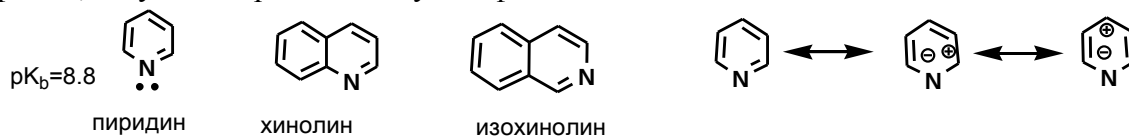
Пятичленные ароматические гетероциклы электроноизбыточные, реакции с электрофилами протекают селективно по положению 2.



Важные производные пиррола и индола

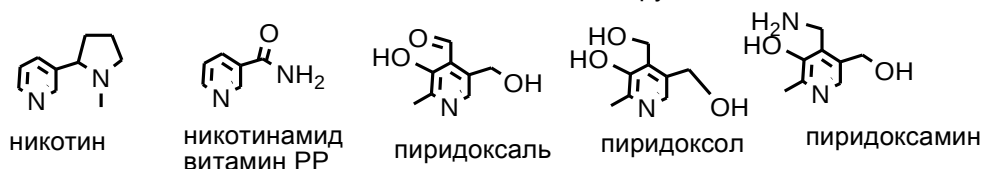


Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом – проявляют основные свойства, кольцо электронодефицитное, малая реакционная способность по отношению к электрофилам, вступают в реакции с нуклеофилами.

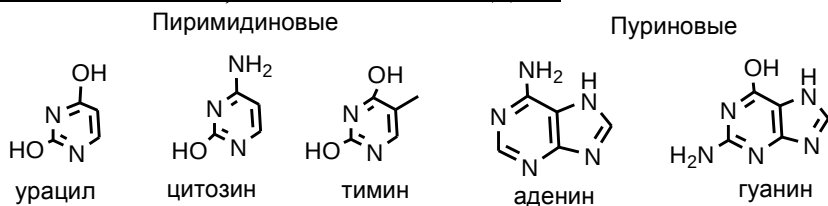


Биологически активные производные пиридина

Витамины группы B6



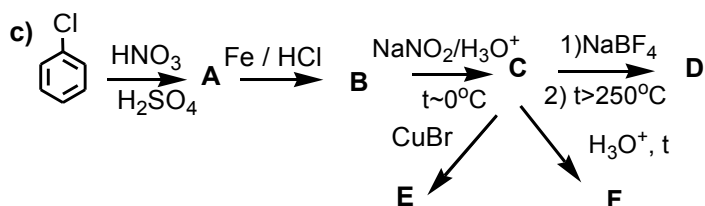
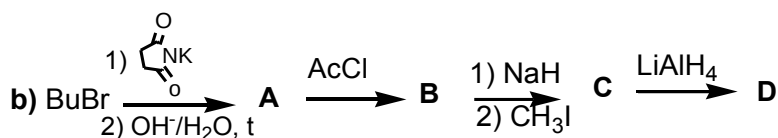
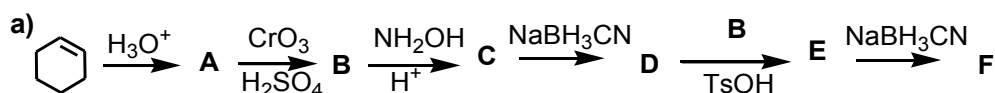
Азотистые основания, входящие в состав РНК и ДНК



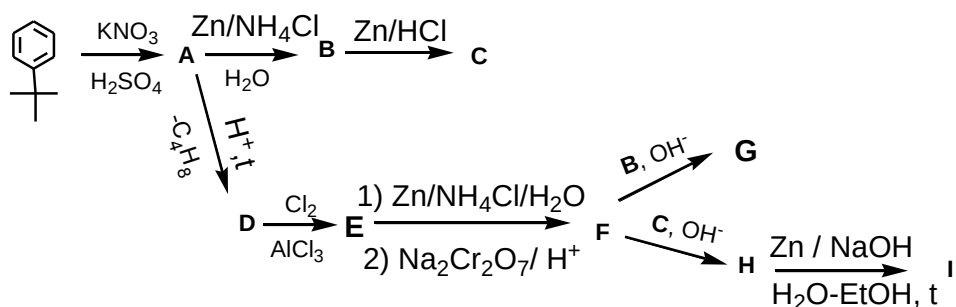
ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ (часть 5)

Нитросоединения и амины

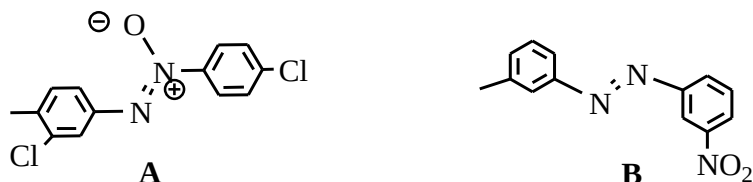
1. Выполните цепочки превращений, установите природу продуктов.



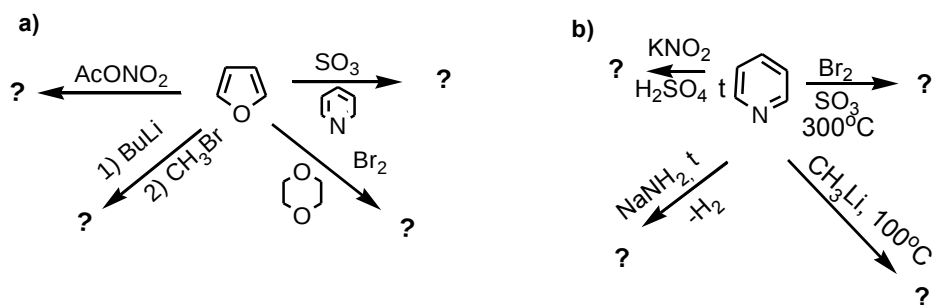
2. Выполните цепочку превращений, установите строение продуктов A-I.



3. Определите, конденсация каких соединений дает продукты A и B.

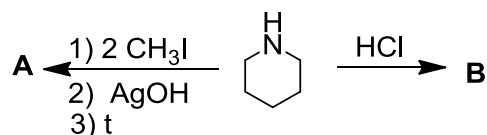


4. Установите строение продуктов, образующихся в указанных условиях из а) фурана и в) пиридина.

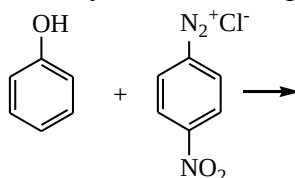


Пример мини-контрольной работы № 8

1. Определите, строение продуктов **A** и **B**, образующихся из пиперидина в указанных условиях.

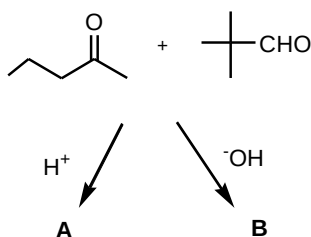


2. Предложите схему получения фенола из нитробензола.
 3. Образование какого продукта следует ожидать в реакции:

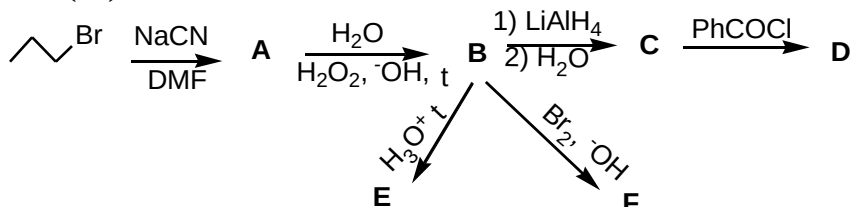


ПРИМЕР КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ №2

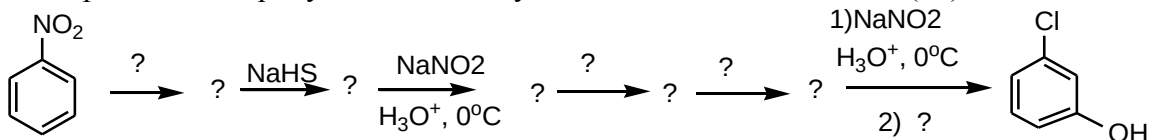
1. Получите (R)-фторбутан из (S)-бутанола-2 в две стадии. Укажите тип механизма, реализующийся на каждой стадии. (40)
2. Каково строение продуктов кротоновой конденсации пентанона-2 и пивалевого альдегида в кислой и щелочной средах, для кислой среды напишите механизм конденсации. (50)



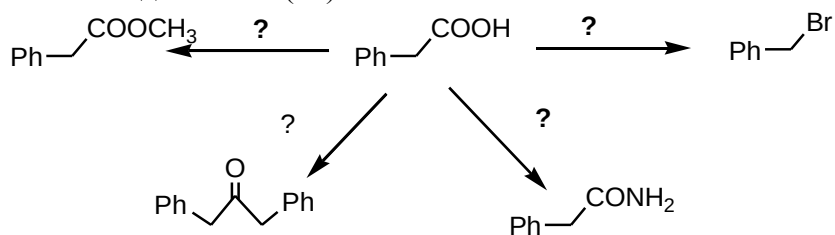
3. Выполните превращения, определите строение продуктов **A-F** и механизм стадии получения продукта **A**. (60)



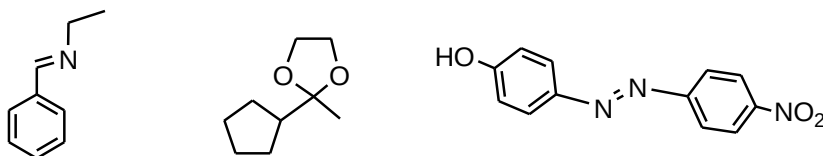
4. Синтезируйте *мета*-хлорфенол из нитробензола по предложенной схеме, указывая необходимые реагенты и продукты и используя свойства солей диазония. (60)



5. Предложите условия превращения фенилуксусной кислоты в указанные соединения. Реакции могут быть многостадийными. (60)



6. Из каких исходных соединений в одну стадию могут быть получены приведенные ниже продукты? (30)



8. Примеры экзаменационных работ

Экзамен проводится в устной форме. Каждый студент получает билет, в котором два теоретических вопроса и одна задача.

Примеры теоретических вопросов.

1. Алканы. Строение, нахождение в природе, получение и свойства.

Механизм электрофильного замещения в ароматическом ряду S_EAr , влияние заместителей на ориентацию.

2. Алкены. Строение, получение и свойства.

Оптическая изомерия органических соединений с одним асимметрическим атомом углерода.

3. Циклоалканы. Стереохимия, методы получения, свойства.

Электронное строение органических соединений. Описание химической связи с помощью метода гибридизации атомных орбиталей. σ -Связи и π -связи.

4. Диены. Строение, получение, свойства.

Оптическая изомерия органических соединений с двумя асимметрическими атомами углерода.

5. Алкины. Строение, получение и свойства.

Активные промежуточные частицы, образующиеся в органических реакциях: карбокатионы, карбанионы и свободные радикалы.

6. Ароматические углеводороды. Строение, номенклатура. Природные источники.

Химические свойства.

Геометрическая изомерия. Изомерия в циклических соединениях. Понятие о конформационных изомерах.

7. Спирты. Классификация, номенклатура. Строение, получение и свойства.

Понятие резонанса в органической химии. Основные положения теории резонанса.

8. Фенолы. Строение, получение и свойства.

Реакции нуклеофильного замещения при sp^3 -гибридном атоме углерода. S_N1 механизм и его основные закономерности.

9. Простые эфиры и эпексиды. Строение, получение и свойства.

Реакции элиминирования, механизм $E2$, пространственные закономерности.

10. Галогенпроизводные алканов. Строение, получение и свойства.

Смещение электронной плотности в органических молекулах. Индуктивный и мезомерный эффекты, их влияние на реакционную способность.

11. Галогенпроизводные соедин. Строение, получение и свойства

Радикальное замещение в ряду алканов, примеры и механизм реакций.

12. Карбонильные соединения. Классификация, номенклатура. Способы образования карбонильной группы.

Реакции нуклеофильного замещения при sp^3 -гибридном атоме углерода. Механизм S_N2 и его основные закономерности.

13. Взаимодействие альдегидов и кетонов с нуклеофильными реагентами; окислительно-восстановительные превращения альдегидов и кетонов.

Реакции элиминирования, механизм $E1$.

14. Кето-енольная таутомерия. Альдольно-кетоновая конденсация. Взаимодействие карбонильных соединений с электрофильными реагентами.

Электронные формулы Льюиса и типы связей в органических соединениях.

15. Карбоновые кислоты. Строение, получение, свойства.

Понятие об изомерии органических соединений и ее разновидностях.

16. Образование и взаимопревращения производных карбоновых кислот.

Электрофильные реакции алкенов, примеры и факторы, определяющие ориентацию.

17. Реактивы Гриньяра, литийорганические соединения и синтезы на их основе.

Крекинг условия и типы продуктов, процессы происходящие при крекинге, риформинг.

18. Алифатические амины. Классификация. Способы получения. Основность аминов. Нуклеофильные свойства.

Понятие ароматичности. Правила Хюккеля

19. Ароматические амины. Строение, получение, свойства.

Природные источники углеводородов и способы их промышленной переработки.

20. Ароматические нитросоединения. Строение, получение, свойства.

Основные положения теории химического строения. Понятие о структурной формуле. Структурная изомерия, ее разновидности.

21. Алифатические нитросоединения. Строение, получение, свойства.

Механизмы нуклеофильного замещения атома галогена в ряду арилгалогенидов.

22. Сероорганические соединения: тиоспирты, тиофенолы, сульфиды, сульфокислоты и их производные.

Радикальные реакции алкенов, примеры и факторы, определяющие ориентацию.

23. Ароматические пяти- и шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Реакции с электрофильными и нуклеофильными реагентами.

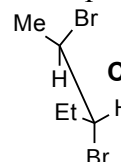
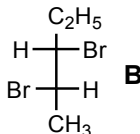
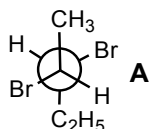
Хиральность молекул, оптическая активность органических соединений. Понятие об энантиомерах, R,S-номенклатура.

24. Углеводы. Примеры моно-, ди- и полисахаридов. Строение, свойства, практическое использование.

Функциональные группы. Номенклатура органических соединений.

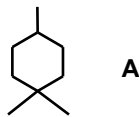
Примеры задач на экзамене.

1. Определите стереохимическое отношение приведённых соединений **A**, **B**, **C** (идентичные, энантиомеры, диастереомеры). Назовите **B** по номенклатуре IUPAC, указывая абсолютную конфигурацию хиральных центров. Укажите конформацию для каждой из приведённых проекций

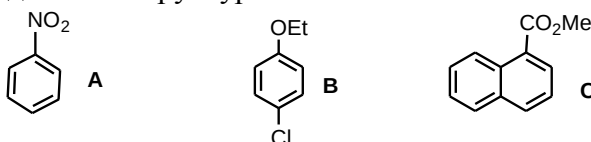


2. Изобразите все продукты радикального монохлорирования приведенного алкана.

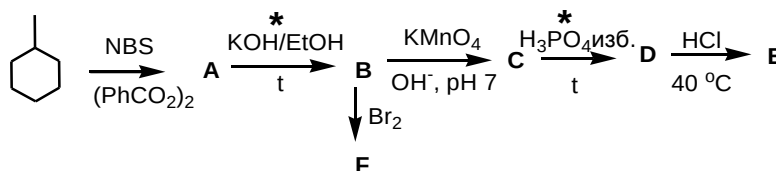
Назовите любой из них (по вашему выбору) по номенклатуре IUPAC. Определите их соотношение, если соотношение скоростей хлорирования по н-, втор- и трет-атомам углерода составляет – 1:4:5. Приведите механизм этой реакции, обозначая исходный углеводород как R-H.



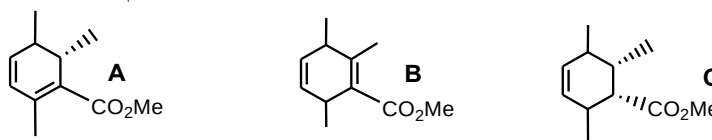
3. Установите строение основных продуктов электрофильного монобромирования приведенных соединений **A-B**. Ответ мотивируйте с указанием механизма реакции, для соединения **A** изобразите предельные структуры сигма-комплекса.



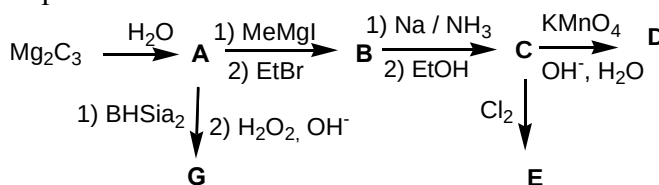
4. Выполните цепочку превращений, установите строение продуктов **A-E** в том числе и пространственное (для **C** и **F**). Укажите механизм стадий, помеченных звёздочкой.



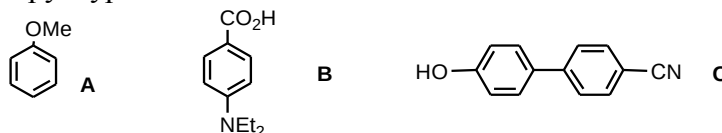
5. Могут ли приведённые соединения **A, B, C** быть синтезированы по реакции Дильса-Альдера? Для тех, которые могут, приведите строение диена и диенофила. Укажите в соединениях **A, B, C** хиральные центры.



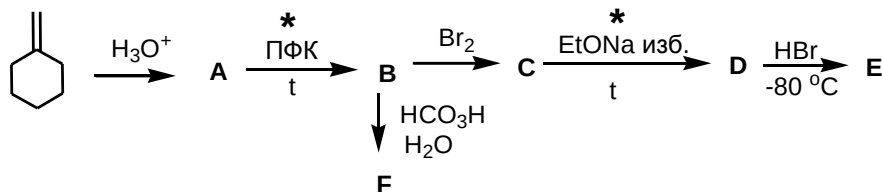
6. Выполните превращения, установите строение продуктов **A-G**. Продукты **D** и **E** изобразите в проекции Фишера.



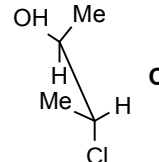
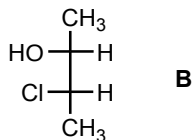
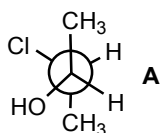
7. Установите строение основных продуктов электрофильного хлорирования приведенных соединений **A, B, C**. Ответ мотивируйте с указанием механизма реакции, для соединения **A** изобразите предельные структуры сигма-комплекса.



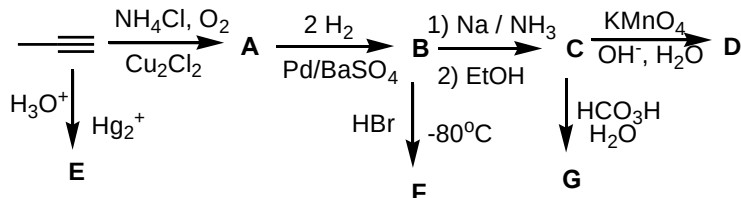
8. Выполните цепочку превращений, установите строение продуктов А-Е в том числе и пространственное (для С и F). Укажите механизм стадий, помеченных звездочкой.



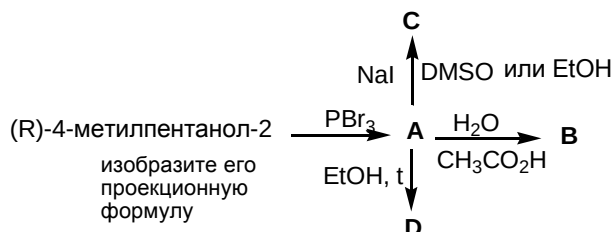
9. Определите стереохимическое отношение приведённых соединений А, В, С (идентичные, энантиомеры, диастереомеры). Назовите В по номенклатуре IUPAC, указывая абсолютную конфигурацию хиральных центров. Укажите конформацию для каждой из приведённых проекций.



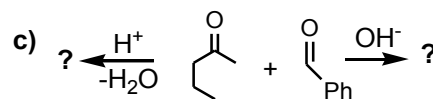
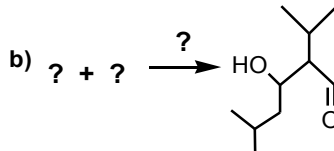
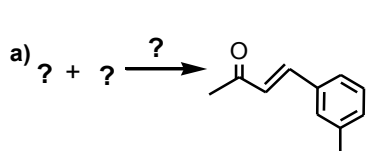
10. Выполните превращения, установите строение продуктов А-Г. Продукты D и G изобразите в проекции Фишера.



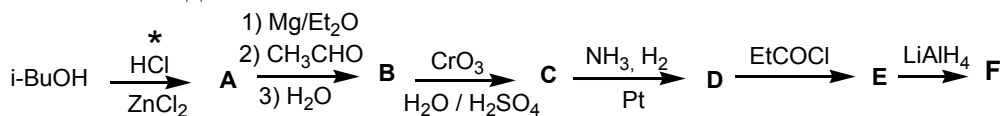
11. Определите строение продуктов, образование которых возможно в предложенных превращениях, укажите конфигурацию хиральных центров во всех оптически активных продуктах. Установите механизмы образования продуктов. Как изменится скорость реакции превращения А в С если DMSO заменить на этанол?



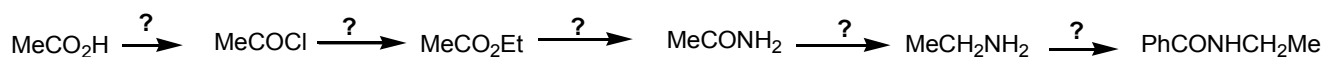
12. а) и б) Какие исходные соединения вступили в конденсацию с образованием приведенных продуктов, укажите условия конденсации? С) Изобразите строение продукта, образующегося при конденсации предложенных карбонильных соединений в указанных условиях.



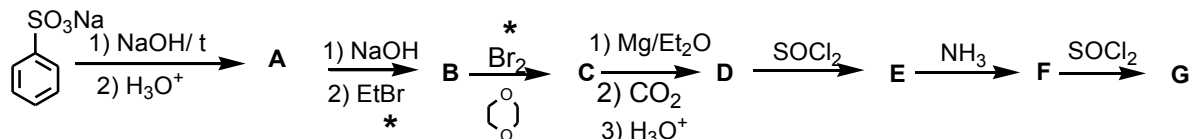
13. Выполните цепочку превращений, установите строение продуктов А-Г и тип механизма на стадии, помеченной звездочкой.



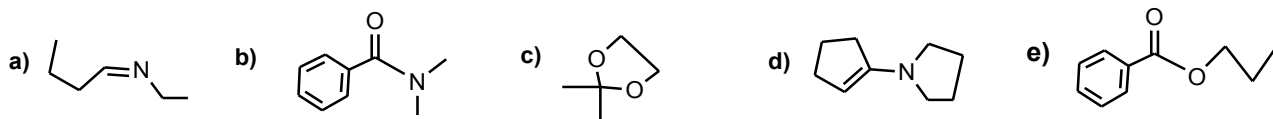
14. Предложите реагенты для проведения указанных превращений. Назовите изображенные в цепочке соединения.



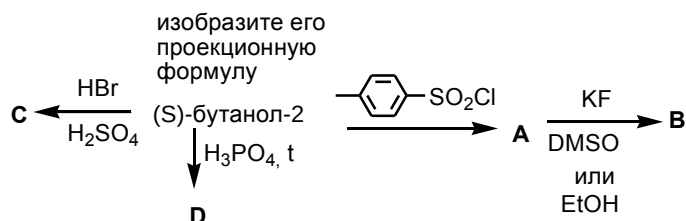
15. Выполните превращения, установите строение продуктов A-G, укажите механизм стадий, помеченных звездочкой.



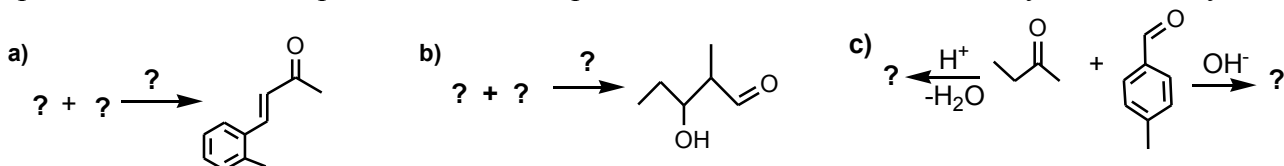
16. Из каких исходных соединений в одну стадию могут быть получены приведенные ниже продукты? К какому классу соединений относится каждый из продуктов?



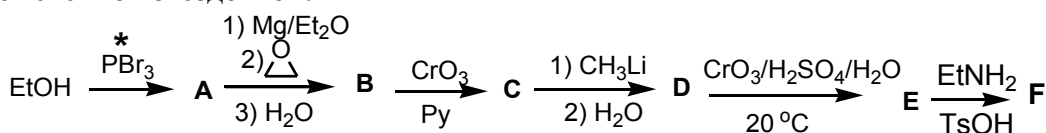
17. Определите строение продуктов, образование которых возможно в предложенных превращениях, укажите конфигурацию хиральных центров во всех оптически активных продуктах. Установите механизмы образования продуктов. Как изменится скорость превращения A в B если DMSO заменить на этанол?



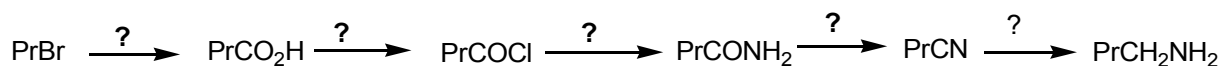
18. а) и б) Какие исходные соединения вступили в конденсацию с образованием приведенных продуктов, укажите условия конденсации? с) Изобразите строение продукта, образующегося при конденсации предложенных карбонильных соединений в указанных условиях.



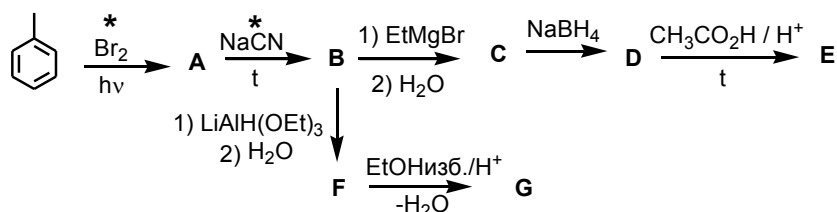
19. Выполните цепочку превращений, установите строение продуктов A-F и тип механизма на стадии, помеченной звездочкой.



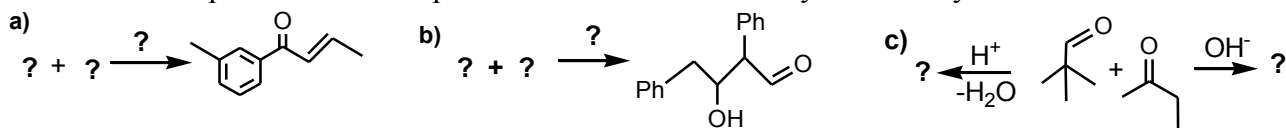
20. Предложите реагенты и условия для проведения указанных превращений. Назовите изображенные в цепочке соединения.



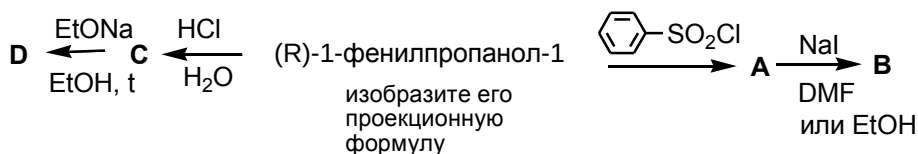
21. Выполните превращения, установите строение продуктов A-G, укажите механизм стадий, помеченных звездочкой.



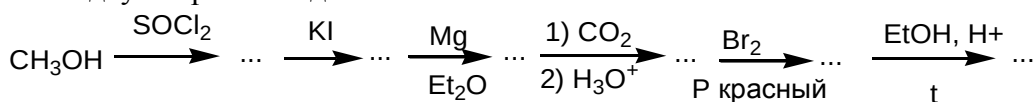
22. а) и б) Какие исходные соединения вступили в конденсацию с образованием приведенных продуктов, укажите условия конденсации? С) Изобразите строение продукта, образующегося при конденсации предложенных карбонильных соединений в указанных условиях.



23. Определите строение продуктов, образование которых возможно в предложенных превращениях, укажите конфигурацию хиральных центров во всех оптически активных продуктах. Установите механизмы образования продуктов. Как изменится скорость превращения А в В если DMF заменить на этанол?



24. Выполните цепочку превращений, установите строение всех продуктов. Определите механизм двух первых стадий.



9. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

а) Основная литература:

1. Юровская М.А., Куркин А.В. Основы органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010.
2. Травень В.Ф. Органическая химия. В 3-х томах. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013.
3. Терней А. Современная органическая химия. В 2-х томах. М.: Мир, 1981.
4. Петров А.А., Бальян Х.В., Троценко А.Т. Органическая химия. Санкт-Петербург «Иван Федоров»: 2003.
5. Ким А. М. Органическая химия. В 3-х частях. Новосибирск: Госпедуниверситет, 1997-2000
6. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия, М.: Мир, 1974.
7. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. В 2-х томах. М.: Мир, 1979.

8. *Нейланд О.* Органическая химия. М.: Высш. Шк., 1990.
9. *Грандберг И. И.* Практические работы и семинарские занятия по органической химии. М.: Высш. Шк., 1987.
10. *Колтунов К.Ю., Остафьевская Л.А.* Органическая химия. Программа курса. Справочные материалы. Новосибирск: Из-во НГУ, 2001.

Б) Дополнительная литература:

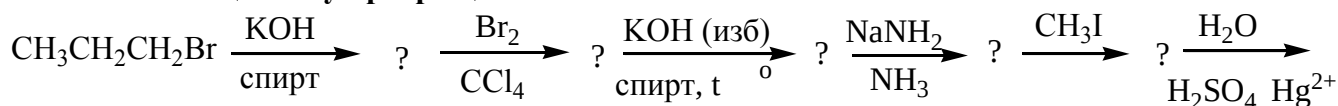
1. *Сайкс П.* Механизмы реакций в органической химии. Вводный курс. М.: Химия, 2000.
2. *Сайкс П.* Механизмы реакций в органической химии. М.: Мир, 1978.
3. *Резников В. А., Штейнгарц В. Д.* Избранные главы из курса “Органическая химия”. Аминокислоты. Новосибирск: Из-во НГУ, 1999.
4. *Резников В. А., Штейнгарц В. Д.* Избранные главы из курса “Органическая химия. Гетероциклические соединения. Новосибирск: Из-во НГУ, 2000.
5. *Резников В.А., Штейнгарц В.Д.* Углеводы. Новосибирск: Изд-во НГУ, 2002.
6. *Резников В.А.* Химия азотсодержащих органических соединений. Новосибирск: Изд-во НГУ, 2006.
7. *Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П.* Органическая химия. Т.1–4. М: Бином, 2005.
8. *Кожевников И. В.* Катализ кислотами и основаниями. Новосибирск: Из-во НГУ, 1991.
9. *Репинская И. Б.* Ретросинтетический подход к планированию синтеза органических соединений. Учебное пособие. Новосибирск: Из-во НГУ, 1989.

В) Интернет-ресурсы:

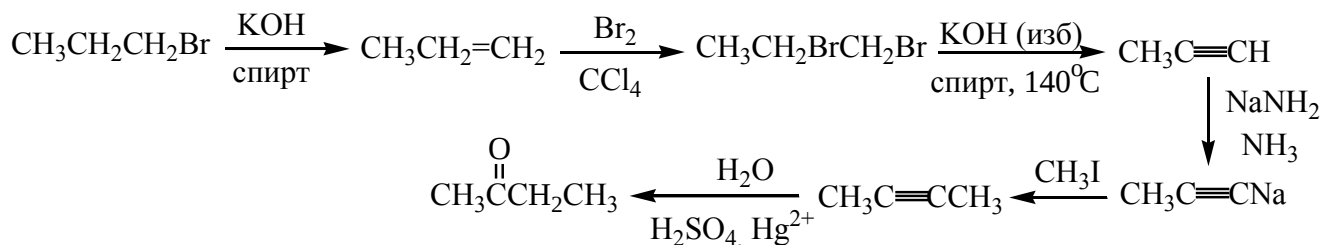
1. *Резников В.А.* Лекции по курсу органической химии для биологов и медиков. <http://www.fen.nsu.ru/fen.phtml?topic=meth>.
2. *Резников В.А., Штейнгарц В.Д.* Аминокислоты. Новосибирск: Изд-во НГУ, 1999. <http://orgchem.nsu.ru/lit/amino.pdf>.
3. *Резников В.А., Штейнгарц В.Д.* Гетероциклические соединения. Новосибирск: Изд-во НГУ, 2000. http://www.nioch.nsc.ru/cafedra/2k_xim_m/hetero.htm.
4. *Резников В.А., Штейнгарц В.Д.* Углеводы. Новосибирск: Изд-во НГУ, 2002. <http://orgchem.nsu.ru/lit/carbohydr.pdf>.
5. *Резников В.А.* Химия азотсодержащих органических соединений. Новосибирск: Изд-во НГУ, 2006 <http://orgchem.nsu.ru/lit/azotorganic.pdf>.
6. *Резников В.А.* Сборник задач и упражнений по органической химии. Новосиб. Гос. Ун-т. Новосибирск, 2007 <http://orgchem.nsu.ru/lit/zadachnik.htm>.
7. *Резников В.А.* Радикалы – стабильные и не очень, «хорошие и плохие», вчера, сегодня, завтра (в рамках факультативного курса «Горячие точки химии») <http://www.fen.nsu.ru/posob/pochki/Reznikov.pdf>.
8. *Ткачев А.В.* Летучие природные органические соединения – специфический язык взаимодействия живых организмов, лекарственные и ароматические вещества (в рамках факультативного курса «Горячие точки химии»), <http://www.fen.nsu.ru/posob/pochki/Tkachev.pdf>.
9. *Чибиряев А.М.* Биологически активные соединения живых организмов. <http://www.fen.nsu.ru/fen.phtml?topic=meth>.

10. Методические указания и примеры решения задач

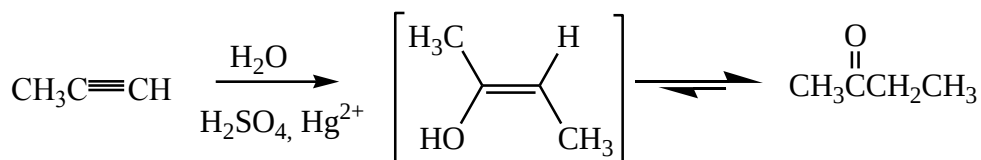
1. Выполните цепочку превращений:



Решение.

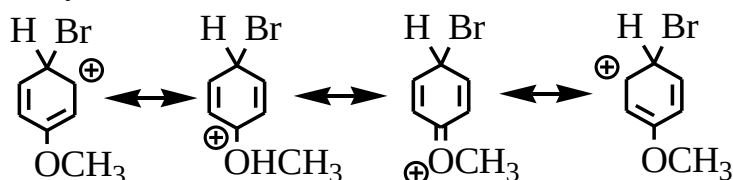


Катализируемое кислотой присоединение воды к алкинам протекает по правилу Марковникова.



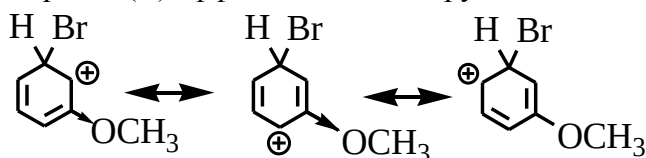
2. Определите ориентацию бромирования анизола и нитробензола. Укажите, в каких условиях проводится бромирование каждого из субстратов.

Решение. Ориентацию электрофильного замещения в бензольном кольце объясняют с точки зрения стабильности интермедиата реакции – σ -комплекса, который является карбокатином. Для *пара*-замещения в анизоле две граничные формулы σ -комплекса являются вторичными карбокатионами, а третья – третичным, стабилизированным соседней метоксигруппой, за счёт её электронодонорного мезомерного эффекта (+M). Для *орто*-замещения аналогичная ситуация.



предельные структуры, описывающие распределение заряда в σ -комплексе

Для *мета*-замещения в анизоле стабилизация σ -комплекса метоксигруппой невозможна, так как ни в одной из предельных структур положительный заряд не находится у атома углерода, связанного с метоксигруппой. Более того, σ -комплекс дестабилизирован для *мета*-замещения электроноакцепторным (-I) эффектом метоксигруппы.

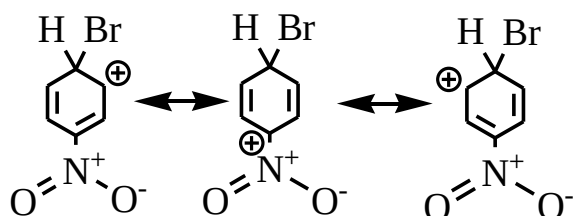


Стабилизация σ -комплекса за счёт метоксигруппы облегчает замещение в *орто*- и *пара*-положениях анизола по сравнению с бензолом (реакция протекает быстрее и в более мягких условиях). Поэтому бромирование анизола можно проводить свободным бромом в уксусной кислоте, для генерирования электрофильной частицы из брома не требуется присутствия кислоты Льюиса.

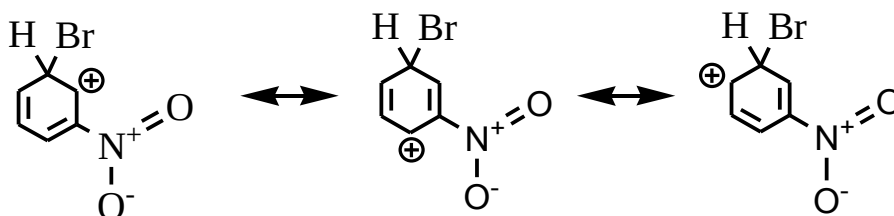
Заместители в бензольном кольце оказывают не только электронное, но и

пространственное влияние. При вхождении электрофила в *орто*-положение по отношению к заместителю в σ -комплексе возникает стерическое напряжение из-за относительно больших объемов метоксигруппы и атома брома, что приводит к снижению выхода *орто*-изомера и основным продуктом является *пара*-броманизол.

Для *орто*- и *пара*-замещения в нитробензоле две предельные структуры σ -комплекса являются вторичными карбокатионами, а третья (средняя на рисунке) – третичным, дестабилизированным сильным электроноакцепторным соседней нитрогруппы. В этой структуре оба конца связи C-N заряжены положительно, что в крайней степени невыгодно. Именно это обстоятельство делает замещение в *орто*-и *пара*- положения нитробензола практически невозможным.



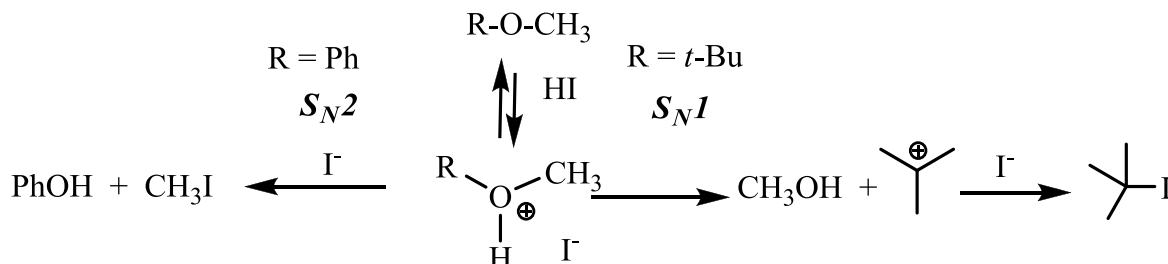
При *мета*-замещении два положительных заряда всегда разделены одним или большим числом атомов углерода.



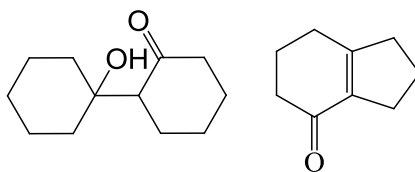
Во всех граничных формулах происходит сильное электростатическое отталкивание между карбокатионным центром и положительным концом диполя связи C-NO₂. Поэтому все положения в нитробензоле дезактивированы по сравнению с бензолом, и его бромирование осуществляется медленнее, в жёстких условиях и требует участия катализаторов (кислот Льюиса).

3. Определите, какие продукты образуются при действии HI на анизол и метил-*трет*-бутиловый эфир. По каким механизмам протекают реакции?

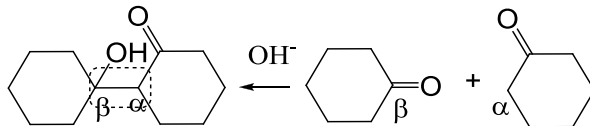
Решение. Результат реакции определяется ее механизмом, а он, в свою очередь, строением углеводородных радикалов в исходном простом эфире. Поскольку анизол содержит фенильную и первичную алкильную группы, то даже в условиях кислотного катализа не возможно образование первичного и фенильного карбокатионов из-за их чрезвычайно малой устойчивости. В этом случае реализуется только S_N2-механизм, в котором йодид-ион атакует протонированную форму эфира по углероду метильной группы. Метил-*трет*-бутиловый эфир, содержащий первичную и третичную группы, реагирует по S_N1-механизму с образованием стабильного третичного карбокатиона в качестве промежуточной частицы.



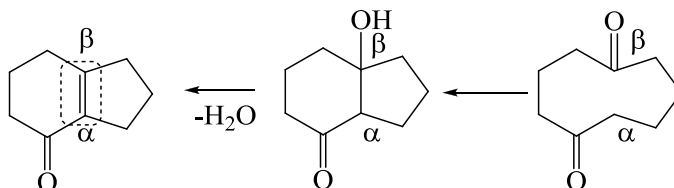
4. Определите, какие соединения вступили в конденсацию с образованием приведенных продуктов



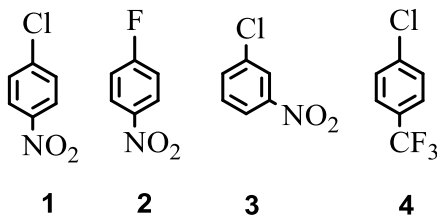
Решение. а) β -Оксикарбонильное соединение может быть получено только в результате конденсации, катализируемой основанием. Поскольку образование спирта – это результат нуклеофильной атаки енолят-аниона по карбонильному атому углерода, то разорвав связь между α и β -углеродными атомами можно определить строение субстрата и реагента.



б) α,β -Ненасыщенные карбонильные соединения получают при отщеплении воды от β -оксикарбонильного соединения в кислой среде, или основной при нагревании. Разорвав связь между α и β -углеродными атомами можно определить строение исходного соединения.

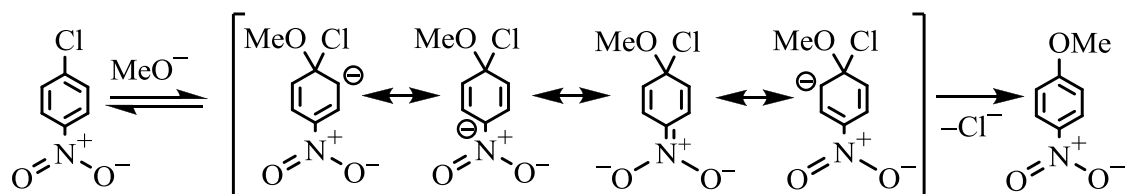


5. Расположите приведенные субстраты по возрастанию активности в реакции с метилатом натрия (MeO^-Na^+). Изобразите механизм реакции и строение ее интермедиата на примере *пара*-фторнитробензола.



Решение. Для соединений, содержащих сильные электроноакцепторные заместители, как правило, реализуется механизм активированного ароматического нуклеофильного замещения $S_N\text{Ar}$ с лимитирующей стадией образования анионного σ -комплекса (первая стадия).

На скорость реакции влияют: (1) природа заместителя в ароматическом кольце, (2) его положение относительно уходящей группы и (3) полярность связи углерод-уходящая группа. Нитрогруппа в *пара*-положении относительно уходящей группы сильно стабилизирует анионный σ -комплекс за счет $-M$ -эффекта, и поэтому значительно облегчает протекание реакции. Поскольку с ростом полярности связи углерод-уходящая группа (т.е. с ростом частичного положительного заряда на атоме углерода) легче происходит атака нуклеофила MeO^- , поэтому атом фтора в соединении **2** должен замещаться легче, чем атом хлора в соединении **1**. Трифторметильная группа в *пара*-положении и нитрогруппа в *мета*-положении по отношению к замещаемой группе незначительно стабилизируют анионный σ -комплекс за счет $-I$ -эффекта. Сила этот эффекта возрастает с ростом электроноакцепторности атома заместителя, непосредственно связанного с ароматическим кольцом, и уменьшением расстояния до уходящей группы. Из этого следует, что заместитель *мета*- NO_2 влияет сильнее, чем *пара*- CF_3 , следовательно, атом хлора в соединении **3** замещается легче, чем в **4**. Таким образом, реакционная способность указанных соединений увеличивается в следующем ряду: **4** < **3** < **1** < **2**.



6. Какие продукты образуются при сочетании солей диазония с 5-(N,N-диметиламино)-1-нафтолом в слабо кислой и основной средах?

Решение. Соли диазония – очень слабые электрофилы – вступают в реакции ароматического электрофильного замещения с активными субстратами – фенолами и анилинами. Активной формой фенола в качестве азосоставляющей является фенолят-анион (сильный +М-эффект аниона O^-), поэтому сочетание с фенолами проводят в слабоосновной среде. С другой стороны, сочетание с ароматическими аминами проводится в слабокислой среде, где катион диазония реагирует со свободным, непротонированным амином (сильный +М-эффект аминогруппы). В молекуле 5-(N,N-диметиламино)-1-нафтола присутствуют обе группы, поэтому в зависимости от pH среды сочетание проводится при активирующем влиянии либо амино-, либо оксигруппы. OH^- и NH_2 -группы являются *орто*-, *пара*-ориентатами в реакциях электрофильного ароматического замещения. В случае N,N-диметиламиногруппы атака электрофила в *орто*-положение стерически затруднена, поэтому в слабокислой среде электрофил атакует преимущественно 8-положение (*пара*- по отношению к NMe_2). В слабоосновной среде возможны атаки в 1 и 3 положения, но в первом случае образуется более стабильный σ -комплекс, поэтому соответствующий продукт является основным.

