

Факультет естественных наук
Химическое отделение Кафедра органической химии

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ПРОГРАММА ЛЕКЦИОННОГО КУРСА, СЕМИНАРОВ, ПРАКТИКУМА И САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ

Курс 2-й, III–IV семестры

Методическое пособие

Новосибирск

2009

Методическое пособие, предназначено для студентов II курса факультета естественных наук, специальность «химия». В состав пособия включены: программа курса лекций, структура курса и правила ИКИ, программа практикума по органической химии, методические указания к выполнению курсовой работы. Кроме того, приведен набор задач для самостоятельной работы студентов с использованием учебной литературы и персонального компьютера и даны примеры вариантов контрольных работ, коллоквиумов и задач, предлагаемых на экзамене за прошлые годы.

Составители

проф. Г.И. Бородкин, доц. Н.В. Дулепова, ст. преп. П.А. Заикин,
канд. хим. наук. Е.В. Малыхин, асс. Д.А. Морозов, доц.
Е.В. Пантелеева, проф. В.А. Резников, проф. В.Д. Штейнгарц.

Содержание

| | |
|--|----|
| Программа курса лекций «Органическая химия» | 4 |
| Перечень теоретических вопросов к экзамену по органической химии | 25 |
| Рекомендованная литература | 28 |
| Правила ИКИ | 29 |
| Рабочий план (по неделям семестров) | 35 |
| О компьютерной обучающей системе ДИСФОР | 36 |
| Домашние задания | 37 |
| Практикум по органической химии | 39 |
| Выполнение курсовой работы | 52 |
| Примеры вариантов контрольных работ | 60 |
| Примеры вариантов коллоквиумов | 66 |
| Примеры задач на экзамене | 68 |

Программа курса лекций

I. Введение

Предмет органической химии и основные этапы ее развития. Основные источники органического сырья. Краткие сведения о методах выделения, очистки и идентификации органических соединений. Представления о радикалах и функциональных группах. Гомологические ряды.

Формирование и основные положения классической теории строения органических соединений. Валентность атомов в органических соединениях, простые и кратные связи. Изомерия и ее разновидности. Значение теории строения для развития органического синтеза.

Основы современной теории строения органических соединений. Электронные представления. Качественная картина квантово-химического описания химической связи в рамках метода молекулярных орбиталей (МО) как линейных комбинаций атомных орбиталей (АО) на примере двухцентровых структурных фрагментов, МО локализованных σ - и π -связей. Представления о распределении электронной плотности, способах его изображения, электронных эффектах атомов и функциональных групп. Общие представления о делокализации электронов в терминах метода МО.

Пространственное строение органических молекул. Конфигурация и конформация и соответствующие им типы пространственной изомерии. Хиральность и ее связь со свойствами симметрии молекул. Представления об основных элементах структуры, порождающих хиральность, асимметрический атом углерода, проекционные формулы и конфигурационные ряды. Конфигурационная изомерия соединений с асимметрическим атомом углерода, энантиомеры и рацематы. Стереомерия соединений с двумя и более хиральными центрами, диастереомеры и энантиомеры, соотношение их свойств, оптическая активность. Принципы разделения рацематов. Хиральность в химических реакциях: обращение конфигурации, рацемизация, возникновение хирального центра, связь со структурой реагентов и механизмом реакции. Асимметрическая индукция, понятие об асимметрическом синтезе.

Представления о методах установления строения органических соединений, физические методы исследования в органической

химии.

II. Углеводороды

Насыщенные углеводороды.

Алканы. Гомологический ряд, номенклатура и изомерия, алкильные радикалы. Природные источники алканов. Основные способы получения: гидрирование непредельных углеводородов, синтеза из галогеналканов (восстановление, взаимодействие с металлами и металлоорганическими соединениями), восстановление кислородсодержащих соединений, превращения солей карбоновых кислот. Промышленный синтез алканов. Электронное строение насыщенных углеводородов: качественная картина описания метана в рамках метода МО, представление о sp^3 -гибридизации АО углерода и формировании на этой основе локализованных двухцентровых МО. Длины связей и валентные углы. Пространственное строение алканов: вращательная изомерия, конформации и их относительная энергия. Представления о физических свойствах алканов. Химические свойства алканов: гомолитический разрыв связей (свободные алкильные радикалы, их электронное строение, относительная стабильность и влияние этих факторов на относительную легкость разрыва связей в алканах); цепные свободнорадикальные реакции алканов (галогенирование, окисление, нитрование, сульфохлорирование, сульфоокисление, термические превращения). Каталитические процессы переработки и основные пути использования насыщенных углеводородов.

Циклоалканы. Классификация и номенклатура. Образование циклов в ходе термических и каталитических превращений алканов, диеновый синтез, гидрирование циклоалкенов и аренов, взаимодействие алкенов с диазометаном. Представления о методах построения насыщенных циклов с использованием бифункциональных производных алканов (дигалогеналканы, дикарбоновые кислоты). Относительная устойчивость циклов и ее проявления в превращениях циклоалканов, специфика химических свойств циклопропана. Стереохимический анализ причин различной устойчивости циклов. Конформации циклогексана и его производных. Геометрическая изомерия. Представления о полициклических насыщенных углеводородах и полиэдранах. Адамантан, алмаз.

Углеводороды с одной двойной связью C=C

Алкены. Гомологические ряды, изомерия, номенклатура. Способы образования двойной связи: фрагментация и дегидрирование алканов в их термических и каталитических превращениях, частичное гидрирование тройной связи, дегидрогалогенирование, дегалогенирование, дегидратация, термическое разложение четвертичных аммонийных оснований и окисей третичных аминов, превращение карбонильной группы в двойную углерод–углеродную связь. Качественное описание двойной связи в терминах локализованных σ - и π -МО на основе представлений о sp^2 -гибридизации АО углерода. Отсутствие свободного вращения относительно двойной связи как причина геометрической изомерии алкенов. Химические свойства алкенов. Реакции электрофильного присоединения: общие представления о механизме, ориентация (правило Марковникова и его механистическая трактовка), присоединение протонодонорных соединений, галогенов, карбонильных соединений. Карбокатионы, их электронное строение представление о p, σ -сопряжении, основные типы превращения карбокатионов. Реакции радикального присоединения к алкенам: общие представления о механизме, присоединение бромоводорода в присутствии перекисей, галогенов, полигалогенметанов, соединений с лабильными связями. Окислительные превращения алкенов: эпоксилирование, гидроксילирование, окислительное расщепление по двойной связи, присоединение озона и различные варианты расщепления озонидов. Координация алкенов с переходными металлами, качественные представления в терминах МО, роль в каталитических превращениях алкенов (гидрирование, изомеризация, оксосинтез, окисление, метатезис). Полимеризация алкенов, ее разновидности как проявление различных типов превращений алкенов, теломеризация. Алкены и их производные как сырье в производстве полимерных материалов. Реакции алкенов, протекающие с сохранением двойной связи: особые свойства аллильной связи C–H, аллильное галогенирование, окисление, окислительный аммонолиз. Аллильная π -электронная система, представление о p, π -сопряжении и его качественном описании в терминах теории МО.

Углеводороды с несколькими двойными связями

Диены. Классификация, номенклатура и изомерия. Важнейшие 1,3-диены и способы их получения, основанные на реакциях дегид-

рирования, дегидрогалогенирования, дегидратации. Электронное строение сопряженных диенов: качественное описание электронного строения 1,3-бутадиена на основе представлений о π, π -сопряжении и делокализованных π -МО, основы методологии качественного описания электронного строения сопряженных систем в терминах резонанса предельных структур и критерии оценки их относительной значимости. Химические свойства сопряженных диенов: гидрирование и его энергетика, восстановление щелочными металлами в присутствии источников протонов; присоединение галогеноводородов и галогенов, ориентация в этих реакциях в условиях кинетического и термодинамического контроля; реакции циклоприсоединения, представление о разрешенных и запрещенных по симметрии МО реакциях, диеновый синтез; разновидности полимеризации и сополимеризации диенов, их техническое значение, природный и синтетический каучук. Сопряженные *полиены*, связь протяженности сопряженной системы с ее энергетикой, характером МО, спектральными проявлениями, представление о природе цветности органических соединений.

Кумулены: получение, электронное и пространственное строение, их МО-трактовка на основе представлений об sp -гибридизации АО углерода, химические свойства.

Углеводороды с тройной связью

Гомологические ряды, изомерия, номенклатура *алкинов*. Способы образования тройной связи, основанные на реакциях дегидрогалогенирования. Карбидный и пиролитический методы получения ацетилена. Качественное описание тройной связи в терминах локализованных σ - и π -МО на основе представлений о sp -гибридизации АО углерода. Химические свойства алкинов: общие представления о реакционной способности в сравнении с алкенами, роль координационного катализа, гидрирование и восстановление металлами в жидком аммиаке, гидратация (реакция Кучерова), присоединение протонодонорных соединений, превращение ацетилена в винилацетилен, оксосинтез, синтетическое и техническое значение этих реакций; нуклеофильное присоединение к тройной связи и значение реакций этого типа для синтеза винильных производных; циклоолигомеризация алкинов, алкины как диенофилы; окислительные превращения алкинов; кислотные свойства терминальных алкинов, ацетилениды и их использование в синтезе высших алкинов и дру-

гих соединений, содержащих тройную связь; аллильная C–N кислотность и обусловленные ею взаимопревращения алкинов, диенов и алленов.

Ароматические углеводороды (арены)

Источники ароматических углеводородов. *Бензол*. Представления о синтетических методах формирования бензольного кольца. Противоречие между формальной ненасыщенностью и химическими свойствами бензола (относительная устойчивость к окислению, склонность к реакциям замещения, энергетика образования, гидрирования и окисления бензола). Геометрия и электронное строение бензола, понятие ароматичности, его трактовка в терминах классической структурной теории и современных электронных представлений (правило Хюккеля, система π -МО бензола и связанные с ней критерии ароматичности). Представления о небензоидных ароматических соединениях. Химические свойства бензола. Реакции электрофильного замещения: общие представления о механизме и его экспериментальном обосновании (кинетический изотопный эффект), изотопный обмен, нитрование, сульфирование, галогенирование, алкилирование, гидроксид- и аралкилирование, хлорметилирование, ацилирование; влияние заместителей на скорость и ориентацию, обратимость и различные типы контроля состава продуктов, изомерия и номенклатура дизамещенных производных бензола; значение реакций электрофильного замещения для функционализации и промышленной переработки ароматических углеводородов. Реакции радикального замещения и присоединения.

Алкилбензолы. Способы получения с использованием реакций алкилирования, хлорметилирования и ацилирования бензола, реакция Вюрца–Фиттига. Общая картина реакционной способности как сочетания химических свойств аренов и алканов. Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце и особенности ориентации в этих реакциях. Протонирование полиалкилбензолов с образованием стабильных арениевых катионов. Изомеризация, дезалкилирование и диспропорционирование алкилбензолов. Реакции радикального замещения в боковой цепи, бензильная π -электронная система. Окислительные превращения алкилбензолов, реакции дегидрирования и их техническое значение для получения производных бензола с ненасыщенными углеводородными заместителями.

Производные бензола с ненасыщенными углеводородными заместителями. Стирол: сопряжение и взаимное влияние бензольного кольца и двойной связи, реакции присоединения к двойной связи, механизм и факторы, определяющие ориентацию, полимеризация и сополимеризация стирола. Полистирол, его техническое значение и химическая модификация. Фенилацетилен.

Многоядерные ароматические углеводороды. Соединения с разделенными бензольными кольцами: дифенил- и полифенилметаны, влияние накопления фенильных групп на свойства метановой связи С–Н, полифенилметильные радикалы, катионы и анионы, представления о влиянии заместителей на их относительную стабильность; дифенилэтаны, стильбены, толан, их взаимопревращения.

Ди- и полиарилы. Дифенил, способы его получения, строение. Представления о влиянии заместителей на легкость внутреннего вращения и степень копланарности бензольных колец, связь последней со спектральными свойствами и пространственной изомерией производных дифенила. Дифенил как ароматическая система, реакции электрофильного замещения, ориентация в этих реакциях и влияние на нее заместителей.

Ароматические углеводороды с конденсированными (аннелированными) бензольными кольцами. Основные структурные типы. Представления о синтетических подходах к аннелированию ароматических циклов. Нафталин: структурные характеристики, номенклатура положений нафталинового ядра и производных нафталина, электронное строение, представление о влиянии аннелирования на ароматичность; общие представления о реакционной способности в сравнении с бензолом, каталитическое гидрирование и восстановление металлами в присутствии источника протонов, окисление и влияние заместителей на направление этой реакции; электрофильное замещение, ориентация в условиях кинетического и термодинамического контроля, влияние заместителей, значение этих реакций для синтеза и промышленного производства функциональных производных нафталина. Антрацен и фенантрен: номенклатура положений и изомерия производных, представления о методах синтеза из бензола и нафталина; электронное строение, ароматичность и общая характеристика реакционной способности в сравнении с бензолом и нафталином, относительная реакционная способность отдельных положений; реакции гидрирования, окисления, электро-

фильного присоединения и замещения. Полиядерные конденсированные ароматические системы, графит.

III. Производные углеводородов с простыми функциональными группами

Галогенпроизводные

Моногалогеналканы, их изомерия и номенклатура. Способы образования связи углерод–галоген при насыщенном атоме углерода: замещение атома водорода, присоединение галогеноводорода к двойной связи, замещение гидроксильной группы, синтез из солей карбоновых кислот. Качественное описание электронной природы связи Csp^3 –галоген на основе представлений о характере локализованных σ –МО, образуемых атомами с разной электроотрицательностью, зависимость свойств связи С–галоген от природы атома галогена. Химические свойства моногалогеналканов: нуклеофильное замещение атома галогена и дегидрогалогенирование, представления о механизмах S_N1 , S_N2 , $E1$, $E2$, экспериментальных подходах к их установлению и факторах, определяющих их конкуренцию, учет этих закономерностей в планировании синтеза на основе моногалогеналканов. Способы активации галоидпроизводных в реакциях, протекающих с гетеролитическим разрывом связи углеродгалоген, комплексы моногалогеналканов с кислотами Льюиса. Восстановительные превращения моногалогеналканов: каталитическое гидрирование, взаимодействие с металлами.

Полигалоидпроизводные алканов. Способы получения полигалоидметанов: галогенирование метана, селективное восстановительное дегалогенирование полигалогенметанов, галоформная реакция. Общие методы синтеза геминальных полигалоидпроизводных. Синтез вицинальных ди- и полигалоидэтанов с использованием реакций галогенирования этана, чередования реакций присоединения галогена к этилену и дегидрогалогенирования. Получение полифторпроизводных метана и этана, фреоны. Гексахлорциклогексан.

Соединения с повышенной подвижностью атома галогена. Аллил- и бензилгалогениды, способы их получения и особенности химических свойств, функционализация аренов путем введения и модификации хлорметильной группы. Ди- и трифенилхлорметаны. Стабильные радикалы, карбокатионы и карбанионы. Бензальхлорид и бензотрихлорид: синтез из толуола и последующий гидролиз как

пример общего подхода к функционализации алкиларенов путем трансформации алкильной группы.

Соединения с пониженной подвижностью атома галогена. Винилгалогениды: общие представления о природе связи Csp^2 -галоген и проявлении взаимного влияния двойной связи и атома галогена в химических свойствах. Хлористый винил и хлоропрен, способы их получения и техническое значение. Полихлорированные и полифторированные этилены и полимеры на их основе. Ароматические галогенпроизводные. Способы их получения: галогенирование углеводов, превращения солей диазония. Особенности протекания реакций нуклеофильного замещения в ароматическом ряду: представления о механизме, катализ, влияние заместителей. Взаимодействие с металлами: получение металлоорганических соединений, синтез алкилароматических соединений и диариллов. Эффекты атомов галогенов как заместителей в реакциях электрофильного замещения, значение и пути использования этих реакций в синтезе соединений ароматического ряда.

Магний- и литийорганические соединения. Способы получения из галогенпроизводных и углеводов, обладающих высокой CN -кислотностью. Природа связи углерод-металл и ее проявления в химических свойствах. Взаимодействие с кислотами и электрофилами: галогенами, кислородом, серой, галогенпроизводными углеводов, карбонильными соединениями и окисями алкенов, производными карбоновых кислот, углекислотой и сероуглеродом. Использование элементоорганических соединений (диалкилкупратов лития, кадмийорганических соединений) в синтезе (реакции диалкилкупратов с алкил- и винилгалогенидами; синтез кетонов с применением кадмийорганических соединений).

Гидроксилсодержащие производные углеводов и простые эфиры

Одноатомные спирты. Изомерия, классификация, номенклатура. Способы образования спиртовой гидроксильной группы: присоединение воды к двойной связи, гидролиз связи C -галоген, восстановление карбонильных соединений и озонидов алкенов, карбоновых кислот и сложных эфиров, синтезы с использованием металлоорганических соединений (окисление, реакции с карбонильными соединениями, окисями алкенов, сложными эфирами). Промышленные способы получения простейших алифатических спиртов,

спиртов C7 ÷ C20 и циклогексанола. Электронная природа и характеристики связей O–H и C–H, водородная связь и ее проявления в спектральных характеристиках и физических свойствах спиртов. Химические свойства: кислотно-основные свойства и их роль в химических превращениях спиртов, образование алкоголятов и их использование в синтезе, замещение гидроксильной группы при действии неорганических кислот и их галоидангидридов, дегидратация; рассмотрение механизма реакций, включающих разрыв связи C–O, на основе общих представлений о механизме реакций нуклеофильного замещения и отщепления в алифатическом ряду, способы активирующей модификации гидроксильной группы, свойства и использование в синтезе эфиров минеральных кислот; нуклеофильные свойства спиртов: присоединение к алкенам и алкинам, образование простых эфиров, взаимодействие с карбонильными соединениями, карбоновыми кислотами и их производными; окисление и дегидрирование спиртов. Основные пути применения.

Многоатомные спирты. 1,2–Гликоли: общие способы получения и химические свойства, пинаколиновая перегруппировка; этиленгликоль, полиэтиленгликоли и их эфиры, свойства и основные пути использования; глицерин: методы синтеза, основанные на использовании пропилена, образование простых и сложных эфиров, комплексов с ионами металлов, дегидратация. Представление о гликолях с удаленным расположением гидроксильных групп, 1,3–гликоли и полигликоли, пентаэритрит, 1,4–бутандиол и их техническое значение.

Аллиловые спирты и арилкарбинолы: методы синтеза и особенности химических свойств, связанные с аллильным и бензильным положением гидроксильной группы. Полиарилкарбинолы. Пропаргильный спирт.

Простые эфиры. Способы получения, основанные на реакциях присоединения спиртов к алкенам, взаимодействия алкилгалогенидов с алкоголями (реакция Вильямсона), дегидратации спиртов. Химические свойства: взаимодействие с протонными кислотами и кислотами Льюиса, расщепление, окисление. Простые эфиры этиленгликоля. Основные представители циклических простых эфиров: окиси алкенов (получение, изомеризация, взаимодействие с галогеноводородами, водой при кислотном и щелочном катализе, спиртами и алкоголями, аммиаком и аминами, комплексными гидрида-

ми металлов и металлорганическими соединениями), тетрагидрофуран, диоксан.

Представления о свойствах *винилового спирта* и кето-енольной таутомерии. Эфиры винилового спирта: способы получения из ацетилена и этилена, гидролиз и причины большей легкости его протекания по сравнению с диалкиловыми эфирами, полимеризация и ее техническое значение.

Гидроксиарены (фенолы)

Классификация и номенклатура. *Фенол и его гомологи, нафтолы*. Способы получения гидроксиаренов, основанные на введении гидроксигруппы путем щелочного плавления сульфокислот, гидролиза галоидпроизводных, замены аминогруппы на гидроксильную группу через соли диазония, окисления изопропильной группы до гидроперекиси и ее фрагментации. Химические свойства. Кислотность гидроксиаренов, влияние на нее ароматического остова и заместителей в нем, образование фенолятов, таутомерия гидроксиаренов и связь положения таутомерного равновесия с ароматичностью остова. Нуклеофильность гидроксиаренов, ее двойственная природа; влияние на нее трансформации фенолов в феноляты, конкуренция n - и π -нуклеофильности в свойствах гидроксиаренов. n -Нуклеофильность гидроксиаренов: образование простых и сложных эфиров, значение этих модификаций в химии гидроксиаренов. Перегруппировки эфиров гидроксиаренов как проявление конкуренции различных типов нуклеофильности.

π -Нуклеофильность гидроксиаренов и реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре: галогенирование, сульфирование, нитрование, нитрозирование, алкилирование и конденсации с карбонильными соединениями (фенольно-формальдегидные смолы, дифенилолпропан и их техническое значение), ацилирование; влияние гидроксигруппы как заместителя на скорость и ориентацию в этих реакциях. Реакции электрофильного замещения, характерные для гидроксиаренов как ароматических соединений с повышенной π -нуклеофильностью: карбоксилирование, азосочетание, введение формильной группы (реакции Гаттермана, Гаттермана–Коха, Вильсмайера–Хаака и Реймера–Тимана). Гидрирование и окисление фенола. Стабильные феноксильные радикалы, представления о фенольных стабилизаторах полимерных материалов.

Полигидроксиарены. Пирокатехин и гидрохинон: способы полу-

чения, восстановительные свойства, образование моно- и диэфиров; специфические свойства пирокатехина, обусловленные соседством гидроксильных групп (образование циклических эфиров, комплексы с металлами). Резорцин и флороглюцин: получение, реакции с электрофилами, гидрирование, образование эфиров; проявления в химических свойствах резорцина, флороглюцина и их фенолятов двойственной нуклеофильности и повышенной склонности к таутомерным превращениям. Пирогаллол. Представления о природных соединениях – производных пирокатехина и пирогаллола.

Амины.

Классификация, номенклатура. Способы получения, основанные на реакциях аммиака и аминов как нуклеофильных реагентов с галоген-, гидрокси- и аминопроизводными алифатических и ароматических углеводородов, реакциях восстановления и перегруппировках азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, восстановлении нитросоединений. Электронное и пространственное строение аминогруппы, зависимость от природы заместителей у атома азота.

Алифатические амины. Основность и кислотность аминов, влияние природы углеводородных заместителей на эти свойства. Реакции аминов как нуклеофилов: алкилирование, ацилирование (его влияние на свойства аминов как оснований и кислот, значение и использование в химии аминов), взаимодействие с азотистой кислотой, окисление. Основные представители алифатических аминов и их техническое значение. Соли четвертичных аммонийных оснований: получение, электронное и пространственное строение, практическое использование. Четвертичные аммонийные основания: получение, общая характеристика свойств, превращения при нагревании, практическое использование. Термические превращения N-окисей третичных аминов.

Ароматические амины. Двойственная природа основности и нуклеофильности, соотношение n - и π -нуклеофильности в реакциях с электрофилами: алкилирование, сульфирование (сульфаминовая и сульфаниловая кислоты, представление о сульфамидных препаратах), ацилирование и его значение в химии ароматических аминов, нитрование, галогенирование, нитрозирование, diazotирование и азосочетание. Окисление ароматических аминов. Фенилгидроксиламин и *para*-аминофенол. Важнейшие представители ароматиче-

ских моно- и полиаминов, полиариламины, их техническое значение. Специфические свойства *орто-фенилендиамина* и *орто-аминофенола*, синтез гетероциклических соединений на их основе.

Азосоединения. Электронное строение солей диазония, катион диазония как электрофил. Взаимопревращения различных форм диазосоединений. Реакции солей диазония, протекающие с выделением азота, и их использование для получения функциональных производных аренов и для удаления аминогруппы из ароматического ядра; соли диазония как реагенты арилирования ненасыщенных и ароматических соединений. Реакции солей диазония, протекающие без выделения азота: азосочетание и особенности проведения этой реакции в зависимости от природы диазо- и азосоставляющей, электронное строение; применение азосоединений, восстановление солей диазония и азосоединений, использование этих реакций для получения ароматических аминов и производных гидразина.

Алифатические азосоединения: диазометан, диазоуксусный эфир. Электронное строение, факторы, влияющие на устойчивость диазогруппы, реакционная способность.

IV. Производные углеводородов со сложными функциональными группами

Карбонильные соединения

Классификация и номенклатура. Способы образования карбонильной группы: окисление насыщенных углеводородов, озонлиз и каталитическое окисление алкенов, оксосинтез, гидратация алкинов, окисление галоидметильной группы, гидролиз геминальных дигалогенпроизводных и виниловых эфиров, окисление и дегидрирование спиртов, окислительное расщепление α -гликолей, пинаколиновая перегруппировка. Методы превращения альдегидов в кетоны, синтез альдегидов и кетонов из карбоновых кислот и их производных: восстановление галогенангидридов и нитрилов, реакции карбоновых кислот и их производных с металлорганическими соединениями, пиролиз солей карбоновых кислот и его каталитические варианты.

Электронное строение карбонильной группы: качественное описание в терминах локализованных σ - и π -МО, распределение электронной плотности. Основные спектральные характеристики и физические свойства.

Химические свойства алифатических карбонильных соединений. Общая характеристика реакционной способности, основанная на электронном строении карбонильной группы и ее влиянии на связанный с ней алкильный заместитель. Общая схема взаимодействия с нуклеофилами, роль кислотного и основного катализа, относительная реакционная способность альдегидов и кетонов. Реакции с гетероатомными нуклеофилами: гидратация, взаимодействие со спиртами, галогеноводородами и пятихлористым фосфором, бисульфитом натрия, взаимодействие с тиолами и его использование для превращения альдегидов в углеводороды, кетоны и карбоновые кислоты; взаимодействие с азот-центрированными нуклеофилами: реакции с гидросиламином (оксимы), гидразином и его производными (гидразоны и родственные соединения), первичными и вторичными аминами (азометины, енамины), аммиаком (уротропин), азотистоводородной кислотой. Реакции с углерод-центрированными нуклеофилами: образование циангидринов, присоединение металлоорганических соединений и побочные реакции, которые могут протекать при взаимодействии карбонильных соединений с магнийорганическими соединениями, взаимодействие с алкилиденфосфоранами (реакция Виттига), диазометаном и π -нуклеофилами (алкены, арены). Кето-енольная таутомерия и связанные с ней свойства карбонильных соединений: альдольно-кетоновая конденсация, ее механизм при кислотном и основном катализе, взаимодействие с CN -активными соединениями других типов (реакция Кнёвенагеля), взаимодействие енолов и енолятов как активированных производных алкенов с электрофилами (галогенирование и галогормное расщепление, нитрозирование и азосочетание, алкилирование, ацилирование). Окислительно-восстановительные превращения карбонильных соединений: восстановление до спиртов (каталитическое и действием комплексных гидридов металлов), α -гликолей (металлами), углеводородов (амальгамированным цинком и соляной кислотой, низковалентным титаном); окисление альдегидов до карбоновых кислот, окисление кетонов. Свойства неенолизирующихся альдегидов: диспропорционирование при взаимодействии со щелочами (реакция Канниццаро) и алкоголятами алюминия (реакция Тищенко), полимеризация.

Азотсодержащие производные карбонильных соединений. Общие представления о сходстве электронного строения и химических

свойств карбонильной и азометиновой групп. Восстановление оксидов, гидразонов, иминов. Восстановление продуктов взаимодействия с аммиаком и аминами в момент их образования (восстановительное аминирование карбонильных соединений): каталитическое, производными муравьиной кислоты (реакция Лейкарта и ее модификации), комплексными гидридами металлов. Оксиды: геометрическая изомерия и взаимопревращения изомеров при кислотном и щелочном катализе, превращения, катализируемые кислотами (перегруппировка и фрагментация Бекмана, перегруппировка оксима циклогексанона и ее промышленное значение). Катализируемое основаниями разложение гидразонов как основа способа превращения карбонильных соединений в углеводороды.

Дикарбонильные соединения

Классификация, номенклатура. Способы получения, основанные на реакциях окисления, нитрозирования и конденсации. α -Дикарбонильные соединения: глиоксаль, метилглиоксаль, образование устойчивых гидратов, катализируемое основаниями превращение в гидроксикислоты; диметилглиоксим и комплексы металлов на его основе; бензил, циклогексан-1,2-дион, бензиловая перегруппировка. β -Дикарбонильные соединения: особенности кетоенольной таутомерии, алкилирование и катализируемое основаниями расщепление, конденсации с карбонильными соединениями, образование комплексов с катионами металлов. γ -Дикарбонильные соединения: использование в синтезе гетероциклических соединений, фталевый диальдегид.

Непредельные и ароматические карбонильные соединения

α,β -Непредельные альдегиды и кетоны. Общие методы синтеза: окисление алкенов по аллильному положению и аллиловых спиртов, кротоновая конденсация карбонильных соединений, синтез акролеина дегидратацией глицерина. Электронное строение: π,π -сопряжение, характер π -МО и распределение π -электронной плотности. Общая характеристика реакционной способности в сравнении с насыщенными карбонильными соединениями, факторы, определяющие соотношение продуктов присоединения нуклеофилов к карбонильной группе и углерод-углеродной двойной связи. Каталитическое гидрирование, восстановление источниками гидрид-иона и способы селективного проведения этих реакций, восстановление металлами. Селективное окисление по альдегидной группе. Реакции

присоединения воды и спиртов, галогеноводородов, бисульфита натрия, аммиака и аминов, цианистого водорода, металлоорганических соединений. Конденсация с СН-активными соединениями, ее синтетическое применение.

Хиноны: общие методы синтеза, влияние строения на сродство к электрону, реакции восстановления и присоединения.

Карбонильные соединения ароматического ряда. Методы синтеза: окислением алкиларенов, ацилированием ароматических углеводов, окислением хлорметильных производных, гидролизом дихлорметильных производных. Взаимное влияние карбонильной группы и ароматического ядра, его проявление в электронном строении и реакционной способности карбонильной группы; особенности взаимодействия с нуклеофилами, реакции с аммиаком и аминами (основания Шиффа), реакция Канниццаро и бензоиновая конденсация; электрофильное замещение в ароматических карбонильных соединениях, свободнорадикальное хлорирование ароматических альдегидов. *Кетены*: методы синтеза, присоединение нуклеофильных реагентов как вариант реакции ацилирования; димеризация.

Карбоновые кислоты и их производные

Алифатические монокарбоновые кислоты. Классификация и номенклатура. Методы получения: окисление углеводов, спиртов и карбонильных соединений, гидролиз тригалогенметильных производных, синтеза с использованием Mg- и Li-органических соединений, малонового и ацетоуксусного эфиров, гидролиз производных: нитрилов, амидов и сложных эфиров; природные источники карбоновых кислот, промышленные методы синтеза, основанные на использовании окиси углерода. Электронное строение в сравнении со спиртами и карбонильными соединениями и общая характеристика реакционной способности. Физические свойства карбоновых кислот. Кислотность, ее связь со строением анионов карбоновых кислот и зависимость от характера и положения заместителей. Образование производных карбоновых кислот: солей, галогенангидридов и ангидридов, сложных эфиров, нитрилов и амидов, гидразидов, гидроксамовых кислот. Представления о механизме взаимопревращений карбоновых кислот и их производных, роль кислотного и основного катализа. Восстановление и галогенирование карбоновых кислот.

Производные карбоновых кислот. Соли: представления о свойствах и их зависимость от природы металла; превращения, сопровождающиеся удалением двуокиси углерода (пиролиз, анодное окисление, действие галогенов на серебряные соли). Хлорангидриды: реакции с нуклеофилами и их использование для замены атома водорода ацильной группой (ацилирование), восстановление до альдегидов, реакции с магнийорганическими соединениями. Ангидриды карбоновых кислот: реакции с нуклеофилами (ацилирование), искусственный ангидрид как СН–компонента в реакции с ароматическими альдегидами. Сложные эфиры: каталитическое гидрирование, восстановление металлами и комплексными гидридами металлов, электрофильность в сравнении с хлорангидридами и ангидридами, реакции с нуклеофилами (гидролиз и переэтерификация, реакции с аминами, сложноэфирная конденсация), основные пути использования. Амиды: взаимное влияние карбонильной и аминогруппы и его следствия в отношении кислотно-основных свойств в сравнении с аммиаком и аминами и электрофильности в сравнении с другими производными карбоновых кислот, реакции с нуклеофилами (гидролиз, алкоголиз, переамидирование), основные пути превращения в амины (различные варианты восстановления, перегруппировка Гофмана и родственные ей превращения гидразидов, азидов, гидроксамовых кислот), основные пути использования. Нитрилы: каталитическое гидрирование, восстановление натрием в спирте, гидридами, хлористым оловом, взаимодействие с нуклеофилами (гидролиз, алкоголиз), реакции с магнийорганическими соединениями.

Непредельные и ароматические монокарбоновые кислоты. Способы получения α,β -непредельных карбоновых кислот из алкенов, ацетиленов, дикарбоновых, галоген- и гидроксикарбоновых кислот; электронное строение, взаимное влияние карбоксильной группы и двойной связи, реакции присоединения и причины реализующейся в них ориентации: промышленные способы получения и пути использования акриловой, метакриловой кислот и их производных; природные источники и практическое значение олеиновой кислоты. Превращения бензойной кислоты, затрагивающие бензольное кольцо; хлористый бензоил, особенности его реакционной способности в сравнении с хлорангидридами алифатических кислот и использование в реакции бензоилирования.

Насыщенные дикарбоновые кислоты. Классификация и номенк-

латура.

Производные *угольной кислоты*: мочевины, сложные эфиры, хлоругольный эфир, уретаны, изоцианаты, пути промышленного использования производных угольной кислоты.

Методы синтеза дикарбоновых кислот: окислительное расщепление циклоалканов, циклических спиртов и кетонов, гидролиз моно- и динитрилов, синтезы с использованием малонового эфира, получение щавелевой кислоты из формиата натрия. Общие химические свойства: кислотные свойства и их зависимость от взаимного расположения карбоксильных групп, образование производных по одной и обеим карбоксильным группам, смешанные производные. Щавелевая кислота: декарбоксилирование, декарбонилирование, окисление; диэтилоксалат, реакции сложноэфирной конденсации с его участием и их использование в синтезе. Малоновая кислота: декарбоксилирование и причины его повышенной легкости, конденсации с карбонильными соединениями; малоновый эфир, его свойства и использование в синтезе путем конденсации с карбонильными соединениями (реакция Кнёвенагеля) и присоединения по двойной углерод-углеродной связи, активированной электроноакцепторными заместителями (реакция Михаэля), образование, алкилирование и окислительная конденсация натрмалонового эфира, превращения продуктов этих реакций в карбоновые кислоты. Янтарная и глутаровая кислоты: образование циклических и высокомолекулярных производных; сукцинимид, его взаимодействие с бромом и щелочью, использование N-бромсукцинимид в синтезе. Адипиновая кислота и ее производные, их свойства и пути практического использования.

Непредельные и ароматические дикарбоновые кислоты. Малеиновая кислота и ее ангидрид, способы получения, стереоизомерия этилендикарбоновых кислот, взаимопревращения малеиновой и фумаровой кислот, проявления стереоизомерии в различиях их химических свойств и пространственном строении продуктов реакций, протекающих по двойной связи. Бензолдикарбоновые кислоты: получение окислением диалкилбензолов и нафталина. Фталевая кислота: образование циклических и высокомолекулярных производных; фталевый ангидрид, его использование для синтеза производных фталевой кислоты, антрахинона, триарилметановых красителей; фталимид: свойства, обусловленные наличием связи N-H, ис-

пользование для получения аминов (синтез Габриэля), в синтезе антралиновой кислоты; сложные эфиры фталевой кислоты и их практическое значение. Терефталевая кислота, диметилтерефталат и его промышленное использование.

Нитросоединения

Классификация и номенклатура. Способы получения нитросоединений: нитрование углеводов, обмен атома галогена на нитрогруппу, окисление аминов, оксимов, синтез ароматических нитросоединений из аминов через соли диазония. Электронное строение нитрогруппы, характер ее влияния. Химические свойства: каталитическое гидрирование, восстановление в кислой, нейтральной и щелочной средах; СН–кислотность, таутомерия и связанные с ними свойства алифатических нитросоединений (галоидирование, нитрозирование, алкилирование, конденсация с карбонильными соединениями и синтез нитроалкенов, присоединение к двойной связи, активированной электроноакцепторными заместителями), реакции *аци*-формы (гидролиз, перегруппировка в гидроксамовые кислоты). Представления о свойствах нитроалкенов. Специфические свойства ароматических нитросоединений: электрофильное замещение и влияние нитрогруппы как заместителя на скорость и ориентацию в этих реакциях; частичное восстановление, нуклеофильное замещение галогена в нитрогалогенбензолах и нитрогруппы в полинитроаренах; окисление, СН–кислотность и связанные с ней реакции нитропроизводных толуола. Продукты неполного восстановления нитросоединений: нитрозосоединения, их таутомерия, реакции димеризации и конденсации; фенилгидроксиламин, азо-, азокси- и гидразобензол, их перегруппировки.

V. Соединения со смешанными функциями

Галоидзамещенные карбоновые кислоты. Классификация и номенклатура. Способы получения, основанные на свойствах насыщенных и непредельных карбоновых кислот. Химические свойства: влияние числа и расположения атомов галогенов на силу карбоновых кислот, реакции нуклеофильного замещения атома галогена и их использование в синтезе.

Гидроксикислоты. Классификация и номенклатура. Алифатические гидроксикислоты: общие методы синтеза, основанные на свой-

ствах непредельных, галоген-, кето- и аминокарбоновых и дикарбоновых кислот, многоатомных спиртов, гидроксиальдегидов и гидроксинитрилов (циангидринов); представления о природных источниках гидроксикислот. Химические свойства: дегидратация и зависимость ее результата от взаимного расположения карбоксильной и гидроксигруппы, представления о стереохимии гидроксикислот, реакции с обращением и сохранением конфигурации. Ароматические гидроксикислоты: получение карбонизацией фенолятов и нафтолятов, взаимопревращения солей, влияние катиона металла и температуры на направление этих реакций; получение простых и сложных эфиров, реакции азосочетания; пути использования гидроксibenзойных и -нафтойных кислот и их производных.

Аминокислоты. Классификация и номенклатура. Структурные типы природных α -аминокислот, стереохимия и конфигурационные ряды; синтезы из кетонов через циангидрины, из галоген- и кетокарбоновых кислот, производных аминокусусной кислоты. Методы синтеза β -аминокислот, основанные на реакциях непредельных и дикарбоновых кислот. Кислотно-основные свойства аминокислот; образование производных по карбоксильной и аминогруппе, бетаины; взаимодействие с азотистой кислотой, превращения аминокислот, протекающие при нагревании, и зависимость их результата от взаимного расположения функциональных групп. Основные реакции α -аминокислот, протекающие в живых организмах. Пептиды, полипептиды и белки: представления о пептидном синтезе, методах установления аминокислотного состава и последовательности аминокислотных фрагментов; вторичная структура, основные функции белков в жизнедеятельности организмов. Капролактамы и его техническое значение. Антралиловая и *para*-аминобензойная кислоты: методы получения, свойства и пути использования.

Альдегидо- и кетокислоты. Классификация и номенклатура. Простейшие α -альдегидо- и α -кетокислоты: получение из кетонов, карбоновых кислот и их производных; химические свойства как проявление реакционной способности, характерной для двух функциональных групп. β -Альдегидо- и β -кетокислоты, специфика их свойств. Получение сложных эфиров по реакции сложноэфирной конденсации; свойства эфиров β -кетокислот на примере ацетоуксусного эфира: СН-Кислотность и таутомерия, конденсации с карбонильными соединениями и соединениями, содержащими углерод-

углеродную двойную связь, активированную электроноакцепторными заместителями; образование металлических производных, их строение и двойственная реакционная способность, алкилирование, ацилирование, окислительная димеризация и использование этих свойств в синтезе кетонов и карбоновых кислот; бромирование, нитрозирование, азосочетание; взаимодействие с бисульфитом натрия, цианистым водородом, гидроксиламином и производными гидразина.

Углеводы. Моносахариды, классификация и номенклатура, стереоизомерия и конфигурационные ряды; кольчато-цепная таутомерия и мутаротация; реакции, используемые для установления структурных и стереохимических характеристик моносахаридов: окисление и восстановление, ацилирование, алкилирование, образование фенилгидразонов и озонов, переходы от низших моносахаридов к высшим и обратно. Ди- и полисахариды, представления о распространении углеводов в природе и путях их использования.

VI. Гетероциклические соединения

Общие представления и классификация. Ароматические гетероциклические соединения. *Пятичленные гетероциклы* с одним гетероатомом (фуран, тиофен, пиррол): общие методы синтеза и взаимопревращения, зависимость степени ароматичности от природы гетероатома и ее влияние на особенности взаимодействия с кислотами и электрофилами; реакции гидрирования и окисления. Фурфурол и тиофен-2-альдегид, пироксалиновая кислота. Кислотные свойства пиррола и их использование в синтезе; пиррол-2-альдегид и его превращение в порфин; пиррольный цикл как структурный фрагмент природных соединений. Индол и его производные: методы построения индольного остова, основанные на использовании ароматических аминов и арилгидразонов; химические свойства индола, синтез важнейших производных, представления о природных соединениях (алкалоидах) индольного ряда, индиго и индигоидные красители. Пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами, один из которых – азот (диазолы): имидазол, пиразол, оксазол, изоксазол. Основные методы синтеза, кислотность, образование межмолекулярных водородных связей, таутомерия, представления о реакционной способности. Лекарственные препараты ряда пиразолона. Пя-

тичленные гетероциклы с тремя и более гетероатомами (триазолы, тетразолы, пентазол); методы синтеза, представления о строении и реакционной способности.

Шестиленные гетероциклы. Пиридин и его гомологи: изомерия и номенклатура, ароматичность, двойственная основность и нуклеофильность; проявления N-основности и N-нуклеофильности, образование N-окиси; π -основность и π -нуклеофильность: влияние гетероатома на эти свойства, реакции электрофильного замещения в ядре пиридина и его N-окиси и их использование для синтеза функциональных производных пиридина, отношение пиридина и его гомологов к окислителям; влияние гетероатома на электрофильные свойства пиридинового ядра, нуклеофильное замещение водорода (реакция Чичибабина) и нуклеофильно-подвижных групп, использование этих реакций для синтеза функциональных производных пиридина; гидрирование пиридинового ядра; СН-кислотность метильной группы в зависимости от ее положения в пиридиновом ядре и проявления в химических свойствах пиколинов. Влияние положения функциональной группы в ядре пиридина на свойства гидроксид- и аминопиридинов, таутомерия этих производных. Синтез алкил- и арилзамещенных производных пиридина с использованием N-окиси пиридина. Представления о природных соединениях и лекарственных средствах – производных пиридина. *Хинолин и изохинолин*. методы построения гетероциклического ядра, основанные на реакциях анилина с глицерином или карбонильными соединениями, циклизация енаминкетонов, синтез Бишлера–Напиральского. Сходство и различия химических свойств пиридина, хинолина и их производных.

Азины: пиридазин, пиримидин и пиазин: способы построения гетероцикла. Барбитуровая кислота и ее производные. Сравнение химических свойств азинов и пиридина. Важнейшие производные пиримидина и их роль в качестве структурных фрагментов нуклеиновых кислот: урацил, цитозин, тимин.

Пурин как конденсированная система имидазола и пиримидина. Методы построения пуринового ядра, важнейшие производные – мочевиная кислота и ее применение в синтезе, пуриновые алкалоиды ряда ксантина (кофеин, теофиллин, теобромин), аденин, гуанин. Представления о нуклеотидах и нуклеиновых кислотах.

ПЕРЕЧЕНЬ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ВОПРОСОВ К ЭКЗАМЕНУ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Зимний семестр

1. Синтез и свойства алканов.
2. Карбокатионы: генерирование, строение и факторы, влияющие на устойчивость.
3. С-Центрированные радикалы: генерирование, строение и факторы, влияющие на устойчивость.
4. Хиральность органических соединений. Причины ее возникновения.
5. Циклоалканы: получение, структурная и пространственная изомерия, электронное строение, химические свойства.
6. Реакционная способность производных циклоалканов.
7. Алкены: получение, электронное и пространственное строение.
8. Свободнорадикальные реакции алкенов.
9. Реакции электрофильного присоединения к связи C=C.
10. Окислительно-восстановительные превращения алкенов.
11. Полимеризация алкенов и диенов.
12. Сопряженные диены: электронное и пространственное строение, химические свойства.
13. Реакция Дильса–Альдера.
14. Реакции сопряженных диенов с электрофилами.
15. Кумулены: электронное и пространственное строение, стереоизомерия и химические свойства.
16. Алкины: строение и методы получения.
17. Реакции электрофильного присоединения к алкинам.
18. Свойства терминальных алкинов.
19. Ароматичность, правило Хюккеля.
20. Реакции электрофильного замещения в аренах на примере бензола и его производных.
21. Синтез и свойства алкиларенов.
22. Ди- и полифенилметаны, синтез, свойства, производные.
23. Нафталин. Методы синтеза, свойства.
24. Антрацен и фенантрен – синтез и общая характеристика реакционной способности в сравнении с бензолом и нафталином.
25. Методы синтеза алкилгалогенидов.

26. Реакция нуклеофильного замещения у sp^3 -гибридизованного атома углерода.
27. Соединения с повышенной подвижностью атома галогена. Аллил- и бензилгалогениды.
28. Соединения с пониженной подвижностью атома галогена.
29. Полигалоидпроизводные алканов.
30. Реакции элиминирования.
31. Методы синтеза и свойства арилгалогенидов.
32. Ароматическое нуклеофильное замещение.
33. Металлоорганические соединения – синтез и реакционная способность.
34. Методы получения спиртов.
35. Реакционная способность алифатических спиртов.
36. Окислительно-восстановительные превращения спиртов и гидроксиренов
37. 1,2-Гликоли: общие способы получения и химические свойства.
38. Простые эфиры: методы получения и свойства.
39. Синтез и свойства эпоксидов.
40. Реакции эпоксидов с нуклеофильными реагентами.
41. Виниловый спирт, виниловые эфиры.
42. Синтез и свойства фенолов.
43. Специфические реакции фенолов, связанные с особенностями строения гидроксиренов.
44. Полигидроксирены: синтез, строение, свойства.
45. Эфиры фенолов: синтез и свойства.
46. Винилгалогениды и виниловые эфиры: получение, электронное строение, химические свойства и применение.

Весенний семестр

1. Методы синтеза и свойства алифатических аминов.
2. Методы синтеза и свойства ароматических аминов.
3. Синтез и свойства солей диазония. Реакции с выделением и без выделения азота.
4. Методы синтеза алифатических альдегидов и кетонов.
5. Методы синтеза и свойства ароматических альдегидов и кетонов.

6. Реакции альдегидов и кетонов с гетероатомными нуклеофилами.
7. Реакции альдегидов и кетонов с С-нуклеофилами.
8. Альдольно-кетоновая конденсация.
9. Реакции альдегидов и кетонов с электрофильными реагентами.
10. Окислительно-восстановительные превращения карбонильных соединений.
11. Азотсодержащие производные карбонильных соединений: синтез и свойства.
12. α -Дикарбонильные соединения: синтез и свойства.
13. β -Дикарбонильные соединения: синтез, свойства, синтетические применения.
14. γ -Дикарбонильные соединения.
15. α,β -Непредельные альдегиды и кетоны: электронное строение и методы синтеза.
16. Реакции нуклеофильного присоединения к α,β -непредельным альдегидам и кетонам.
17. Хиноны.
18. Кетены.
19. Методы генерирования карбоксильной группы.
20. Электронное строение карбоксильной группы. Кислотность и факторы, влияющие на нее. Реакционная способность карбоксильной группы. Взаимопревращения производных карбоновых кислот.
21. Синтез и реакционная способность азотсодержащих производных карбоновых кислот (амиды, нитрилы, гидразиды, азиды, гидроксамовые кислоты).
22. α,β -Непредельные карбоновые кислоты и их производные.
23. Ароматические карбоновые кислоты и их производные.
24. Угольная кислота и ее производные.
25. Методы синтеза алифатических дикарбоновых кислот. Сравнительная характеристика в зависимости от взаимного расположения карбоксильных групп.
26. Использование производных малоновой кислоты в синтезе.
27. Непредельные дикарбоновые кислоты.
28. Ароматические дикарбоновые кислоты.
29. Методы синтеза нитросоединений.

30. Электронное строение и химические свойства алифатических нитросоединений.
31. Синтез и химические свойства ароматических нитросоединений.
32. Нитросоединения, органические производные гидроксиламина, азокси-, азо- и гидразосоединения.
33. Галогензамещенные карбоновые кислоты.
34. Гидроксикислоты.
35. Методы синтеза алифатических и ароматических аминокислот.
36. Строение и свойства аминокислот. Пептиды.
37. Синтез и свойства α -альдегидо- и α -кетокислот.
38. Синтез, строение и использование в синтезе β -альдегидо- и β -кетокислот и их производных.
39. Моносахариды: классификация, номенклатура, особенности строения.
40. Реакционная способность моносахаридов.
41. Ди- и полисахариды.
42. Методы синтеза пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом. Ароматичность этих соединений.
43. Реакционная способность пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом.
44. Синтез и свойства производных индола.
45. Пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами.
46. Пятичленные гетероциклы с тремя и более гетероатомами.
47. Пиридин. Методы конструирования гетероциклического кольца. Электронное строение и реакционная способность.
48. Взаимодействие пиридина и его производных с электрофильными и нуклеофильными реагентами.
49. Синтез алкил- и арилзамещенных производных пиридина с использованием N-окиси пиридина. Реакционная способность алкилпиридинов.
50. Синтез и свойства производных хинолина и изохинолина.
51. Шестичленные гетероциклы с двумя гетероатомами.
52. Пурин.

Рекомендованная литература

1. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Т.1–4. М. Бином, 2005.
2. Терней А. Современная органическая химия. Т. 1, 2. М.: Мир, 1981.
3. Травень В.Ф. Органическая химия. Т. 1, 2. М.: Академкнига, 2005.
4. Резников В.А., Штейнгарц В.Д. Галоидзамещенные карбоновые кислоты. Новосибирск: Изд–во НГУ, 1999.
5. Резников В.А., Штейнгарц В.Д. Оксикислоты. Новосибирск: Изд–во НГУ, 1999.
6. Резников В.А., Штейнгарц В.Д. Аминокислоты. Новосибирск: Изд–во НГУ, 1999.
7. Резников В.А., Штейнгарц В.Д. Гетероциклические соединения. Новосибирск: Изд–во НГУ, 2000.
8. Резников В.А., Штейнгарц В.Д. Углеводы. Новосибирск: Изд–во НГУ, 2002.
9. Резников В.А. Химия азотсодержащих органических соединений. Новосибирск: Изд–во НГУ, 2006.
10. Штейнгарц В.Д. Карбонильные соединения. Новосибирск: Изд–во НГУ, 2007.
11. Резников В.А. Сборник задач и упражнений по органической химии. Новосиб. гос. ун–т. Новосибирск, 2007.
12. Резников В.А. Лекции по курсу органической химии для биологов и медиков. <http://www.fen.nsu.ru/fen.phtml?topic=meth>

Правила ИКИ

При прохождении курса «органическая химия» студенты работают по системе ИКИ (индивидуальный кумулятивный индекс). Эта система предусматривает прохождение контрольных точек (коллоквиумов, контрольных работ и домашних заданий), набранные баллы суммируются, и 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 «автоматом», набрав соответствующее количество баллов в семестре. Студент, не набравший достаточного количества баллов для получения «оценки–автомата» или желающий ее повысить, сдает *устные эк-*

замены, которые проводятся во время экзаменационных сессий.

Все контрольные точки, кроме домашних заданий, являются **обязательными**. Их прохождение – **необходимое условие** для получения зачета, «оценки–автомата» и (или) допуска на экзамен.

Каждая обязательная контрольная точка проходится строго в установленный срок, который указан в Программе семинаров. При прохождении контрольной точки за пределами установленного срока (без уважительной причины) она принимается со «штрафом», т. е. 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 на кафедре). Все вопросы, связанные с изменением суммы баллов, решаются преподавателем, проверявшим задачу, а в спорных случаях – 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 семинарах оценивается преподавателем, ведущим семинары, по теме текущего семинара, поэтому студенту следует заранее прорабатывать материал к семинару. Студент может получить баллы за выполнение самостоятельных мини–работ, быстрое и правильное решение задач на семинаре (по усмотрению преподавателя). Суммарное количество баллов за этот пункт выставляется преподавателем в конце семестра.

Правила ИКИ в осеннем семестре

Итоговая оценка за семестр складывается из суммы баллов, набранных в семестре и на экзамене. Максимальная сумма баллов в семестре составляет 1000 баллов. Устный экзамен оценивается в 600, 800 или 1000 баллов в зависимости от оценки: «удовлетворительно», «хорошо» или «отлично» по пятибалльной шкале. Таким образом, максимально возможная сумма составляет 2000 баллов. Вместе с «профессорской» задачей (см. ниже) – 2200 баллов.

Для получения оценки без сдачи экзамена («автомат»), студенту необходимо набрать до начала сессии не менее **600** баллов (60 % из 1000 баллов).

Студентам, набравшим в семестре не менее **800** баллов (≥ 80 %) выставляется оценка **«отлично»** и к набранной сумме баллов прибавляется 1000 баллов; **700 – 799** баллов (≥ 70 %) может быть выставлена оценка **«хорошо»** с прибавлением к набранной сумме 800 баллов; **600 – 699** (≥ 60 %) баллов; может быть выставлена оценка **«удовлетворительно»** с прибавлением 600 баллов к набранной сумме.

Если сумма набранных баллов менее 600, студент должен сдать экзамен.

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

Если студент сдает устный экзамен на 600, 800 или 1000 баллов, то баллы экзамена суммируются с баллами ИКИ и в зачетку выставляется итоговая оценка за семестр:*

- – **«отлично»** (**1600** баллов и более, т.е. ≥ 80 %),
- – **«хорошо»** (**1400 – 1599** баллов, т.е. ≥ 70 %),
- – **«удовлетворительно»** (**1100 – 1399** баллов, т.е. ≥ 55 %),
- – **«неудовлетворительно»** (менее **1100** баллов, т.е. < 55 %).

Студент, набравший до начала зимней экзаменационной сессии по системе ИКИ менее 400 баллов, **к сдаче экзамена не допускается**. Допуском на экзамен в этом случае служит дополнительная контрольная работа, составленная по материалам всего семестра, на которой студент должен набрать не менее 60 % баллов. Эта контрольная работа пишется один раз (обычно в 1-й день экзаменов по органической химии). Если студент набирает 60 % баллов, он может сдавать экзамен, если сумма окажется менее 60 % баллов, то ему выставляется за экзамен оценка «неудовлетворительно». Во время пересдачи экзамена правила ИКИ не действуют и оценка выше «удовлетворительно» не выставляется.

Студенты, получившие итоговую оценку «отлично» (по системе ИКИ или на экзамене) имеют право на последнем устном экзамене

* Поскольку итоговая оценка складывается из суммы баллов, набранных в семестре и на экзамене, то в случае плохой подготовки к сдаче экзамена студент может и понизить свою оценку при попытке ее повысить!

получить *профессорскую задачу*, оцениваемую в 200 баллов. Баллы, полученные при решении этой задачи, прибавляются к баллам, набранным по системе ИКИ, и вычисляется суммарный рейтинг студента по органической химии. Определение суммарного рейтинга студента нужно для выявления претендента на стипендию имени академика Н.Н. Ворожцова (см. ниже).

| Контрольные точки | Баллы |
|--|--------------|
| КР1 (Контрольная работа 1): Классы соединений, основы номенклатуры, структурные формулы, гибридизация, изомерия, метод резонанса. Алканы. Основы стереохимии. | 150 |
| КР2 (Контрольная работа 2): Углеводороды (алканы, алкены, диены, алкины, ароматика). | 200 |
| КР3 (Контрольная работа 3): Галогенпроизводные, спирты, фенолы, простые эфиры. | 250 |
| К1 (Коллоквиум 1): Галогенпроизводные. Нуклеофильное замещение в алифатическом и ароматическом ряду. Элиминирование | 100 |
| К2 (Коллоквиум 2): Обсуждение задач ДИСФОР | 50 |
| Домашние задания (одиннадцать заданий) | 150 |
| Работа на семинарах | 100 |
| ИТОГО | 1000 |

Правила ИКИ в весеннем семестре

В весеннем семестре студенты сдают зачет по органической химии, который выставляется при условии прохождения всех обязательных контрольных точек и успешного выполнения практических работ (см. раздел «Практикум»). В семестре до экзамена можно набрать максимум 1250 баллов. Устный экзамен оценивается в 600, 800 или 1000 баллов в зависимости от оценки: «удовлетворительно», «хорошо» или «отлично». Таким образом, максимально возможная сумма составляет 2250 баллов. Вместе с «профессорской» задачей (см. ниже) – 2450 баллов.

Для получения оценки – «автомата» студенту необходимо иметь зачет и набрать за работу в семестре не менее **775** баллов, в том числе за практикум – не менее 175 баллов.

Для получения допуска к экзамену студенту, имеющему зачет, необходимо набрать не менее **550** баллов по системе ИКИ, в том числе за практикум – не менее **150** баллов.

Студент может получить оценку – «автомат» в случае, если в семестре он набрал: 80 % (**1000** баллов и более) – «**отлично**», при этом ему автоматически прибавляют 1000 баллов; 70 % (**875 – 999** баллов) – «**хорошо**», при этом ему автоматически прибавляют 800 баллов; 60 % (**750–874** баллов) – «**удовлетворительно**», при этом ему автоматически прибавляют 600 баллов.

Если сумма баллов набранных в семестре менее 750, студент обязан сдавать экзамен.

Если студент сдает устный экзамен на 600, 800 или 1000 баллов («3», «4» и «5» по пятибалльной шкале, соответственно), то баллы экзамена суммируются с баллами ИКИ и в зачетку выставляется итоговая оценка за семестр:

- «**отлично**» (1800 баллов и более, т.е. ≥ 80 %),
- «**хорошо**» (1575 – 1799 баллов, т.е. ≥ 70 %),
- «**удовлетворительно**» (1350 – 1574 баллов, т.е. ≥ 60 %),
- «**неудовлетворительно**» (менее 1350 баллов, т.е. < 60 %).

Суммарный рейтинг студента по результатам двух семестров позволяет выявить претендентов на стипендию имени академика Н.Н. Ворожцова НИОХ СО РАН (см. ниже).

Студент, набравший до начала весенней сессии по системе ИКИ **менее 550 баллов, к сдаче экзамена не допускается**. Условием получения допуска к экзамену служит дополнительная контрольная работа, на которой студент должен набрать не менее 60 % баллов (такая контрольная проводится один раз, обычно в самом начале сессии). Если студент набирает 60 % баллов, он может сдавать экзамен, если сумма окажется менее 60 % баллов, то ему выставляется за экзамен оценка «неудовлетворительно». Во время пересдачи экзамена правила ИКИ не действуют и оценка выше «удовлетворительно» не выставляется.

| Контрольные точки | Баллы |
|--|--------------|
| КР1 (Контрольная работа 1): Амино- и азосоединения Карбонильные и сопряженные непредельные карбонильные соединения. | 200 |
| КР2 (Контрольная работа 2): Моно- и дикарбоновые кислоты и их производные. Нитросоединения. | 200 |
| КР3 (Контрольная работа 3): Гетероциклы. Углеводы. Соединения со смешанными функциями. | 200 |
| К1 (Коллоквиум 1): Моно- и дикарбоновые кислоты и их производные. | 100 |
| К2 (Коллоквиум 2): Обсуждение задач ДИСФОР. | 50 |
| Домашние задания (десять заданий). | 150 |
| Практикум (учебные синтезы – 150 + курсовая работа – 100). | 250 |
| Работа на семинарах. | 100 |
| ИТОГО | 1250 |

Выявление претендентов на стипендию имени академика Н.Н. Ворожцова (НИОХ СО РАН)

Студенты, получившие итоговую оценку «отлично» (на экзамене или «автомат») как в зимнюю, так и летнюю сессии, имеют право на последнем устном экзамене получить *профессорскую задачу*, оцениваемую в 200 баллов. Баллы, полученные при решении этой задачи, прибавляются к баллам, набранным по ИКИ, и рассчитывается суммарный рейтинг студента по органической химии. Студент, имеющий максимальный рейтинг по результатам двух семестров, является претендентом на присуждение стипендии имени академика Н.Н. Ворожцова, которая назначается и выплачивается Институтом органической химии СО РАН в течение третьего года обучения дополнительно к базовой стипендии.

Рабочий план (по неделям семестров)
Осенний семестр

| Неделя | Темы занятий |
|-------------|--|
| 1,2 недели | Вместо семинара – лекции (ауд. 119 ^а). |
| 3-я неделя | Семинар 1. Классы, функциональные группы, структурные формулы, электронное строение, метод резонанса, номенклатура, основы изомерии. На этой неделе начинаются занятия ДИСФОР (<i>следите за объявлениями на доске кафедры</i>). |
| 4-я неделя | Семинар 2. Стереои́зомерия органических соединений. |
| 5-я неделя | Семинар 3. Алканы и циклоалканы |
| 6-я неделя | Контрольная (КР1): По материалу первых трех семинаров. |
| 7-я неделя | Семинар 4. Алкены. |
| 8-я неделя | Семинар 5. Диены |
| 9-я неделя | Семинар 6. Алкины |
| 10-я неделя | Семинар 7. Ароматика |
| 11-я неделя | Семинар 8. Ароматика |
| 12-я неделя | Контрольная (КР2): Углеводороды (включая ароматику) вместо лекции. Семинар 9. Галогенпроизводные. |
| 13-я неделя | Семинар 10. Галогенпроизводные. |
| 14-я неделя | Коллоквиум (К1): Нуклеофильное замещение в алифатическом и ароматическом ряду. |
| 15-я неделя | Семинар 11. Металлорганика, спирты. |
| 16-я неделя | Семинар 12. Спирты, фенолы, простые эфиры. Коллоквиум (К2): Сдача заданий ДИСФОР. |
| 17-я неделя | Вместо лекции. Контрольная (КР3): Галогенпроизводные, спирты, металлорганика. |

Весенний семестр

| Неделя | Темы занятий |
|-------------|--|
| 1 неделя | Вместо семинара – лекция. |
| 2-я неделя | Семинар 1. Амины, азосоединения. |
| 3-я неделя | Семинар 2. Амины, азосоединения. |
| 4-я неделя | Семинар 3. Карбонильные и дикарбонильные соединения. |
| 5-я неделя | Семинар 4. Сопряженные непредельные карбонильные соединения |
| 6-я неделя | Контрольная (КР1): Амино- и азосоединения. Карбонильные и сопряженные непредельные карбонильные соединения. |
| 7-я неделя | Семинар 5. Карбоновые кислоты и их производные. |
| 8-я неделя | Семинар 6. Карбоновые кислоты и их производные. |
| 9-я неделя | Семинар 7. Дикарбоновые кислоты. |
| 10-я неделя | Семинар 8. Нитросоединения. Коллоквиум (К1): Моно- и дикарбоновые кислоты и их производные. |
| 11-я неделя | Контрольная (КР2): Моно- и дикарбоновые кислоты и их производные. Нитросоединения. |
| 12-я неделя | Семинар 9. Соединения со смешанными функциями (гидрокси-, альдегидо-, кето-, аминокислоты). |
| 13-я неделя | Коллоквиум (К2): сдача заданий ДИСФОР. Семинар 10. Углеводы. |
| 14-я неделя | Семинар 11. Гетероциклические соединения. |
| 15-я неделя | Контрольная (КР3): Гетероциклы. Углеводы. Соединения со смешанными функциями |

О компьютерной обучающей системе ДИСФОР

С первой недели ноября начинается решение задач по органической химии с помощью компьютерной системы **ДИСФОР** (**Ди**алог на языке **Ст**руктурных **ФОР**мул). ДИСФОР – это тренажер для самостоятельной работы. Он поможет Вам лучше написать контрольные работы и подготовиться к сдаче коллоквиумов.

Занятия проводятся еженедельно в терминальном классе 303 главного корпуса. Расписание находится в коридоре рядом с классом. За решение задач ДИСФОР студент может получить максимум

50 баллов ИКИ.

В осеннем семестре для получения максимальной суммы баллов за решение задач ДИСФОР необходимо уметь решать следующие задачи из списка:

EN 01, 28, 19, 05, 21, 26, 27 (алкены);

IN 23, 24, 11, 10, 12 (алкины);

DN 09, 14, 12, 16, 24, 22 (диены);

AR 06, 07, 16, 19, 27, 32, 23, 36, 42, 53, 54, 57 (ароматика);

HL 07, 08, 09, 10, 11, 16, 22, 24, 25, 26, 29, 30 (галогенпроизводные);

AL 09, 10, 12, 18, 24, 25, 29, 22, 43–51 (это одна задача), 39 (спирты, металлоорганика),

плюс **любые** другие задачи серий **AN***, **EN***, **IN***, **DN***, **AR***, **HL***, **AL***.

Дополнительно рекомендуются более сложные задачи из серии "спирты": **AL** 14, 17, 31, 54, 55, 20.

В весеннем семестре необходимо решить следующие задачи:

AM 01, 03, 05, 06, 08, 11, 12, 15, 16, 20–22, 30, 35, 40, 43, 44, 50 (амины);

AC 01–08, 10–13, 17, 18, 22, 23 (карбоновые кислоты и их производные);

DA 02, 05–07, 10–12, 14, 15, 19, 23, 27 (дикарбоновые кислоты);

плюс любые задачи серии **КА** (кетокислоты)

Домашние задания

Домашние задания сдаются только в день проведения семинара, тема которого соответствует теме задания. Указаны номера задач из задачника В.А. Резников. Сборник задач и упражнений по органической химии. Новосибирск: Изд-во НГУ. 2007.

Осенний семестр.

Домашнее задание 1 (Номенклатура, классы, структурные формулы, метод резонанса).

1.1 (а,г,и,н,п,т,ш); 1.2 (в,г,ж,з); 1.5; 1.7 (а,б,д); 1.12 (б); 1.14 (а); 1.23 (а); 1.24 (б).

Домашнее задание 2 (Алканы и циклоалканы).

3.1; 3.2; 3.4; 3.12; 3.29; 3.30 (в,д,е); 3.34; 3.35; 3.38 (а).

Домашнее задание 3 (Стереохимия).

2.1; 2.3; 2.7; 2.12; 2.14; 2.20 (б,д); 2.22.

Домашнее задание 4 (Алкены).

4.1 (1,3,5,9,10,11,15,16,18,19,20,22); 4.2; 4.4; 4.9; 4.10; 4.14 (в); 4.18 (а, в); 4.19 (б,в); 4.23; 4.32.

Домашнее задание 5 (Диены).

5.1 (б,е,и,м); 5.2 (к,л); 5.6; 5.7 (ж,и,к); 5.13 (д); 5.17 (в); 5.19 (в); 5.27 (в).

Домашнее задание 6 (Алкины).

4.6; 6.4; 6.7 (б,г,ж); 6.8; 6.11 (б,г,и); 6.13; 6.14 (б); 6.17; 6.21.

Домашнее задание 7 (Ароматические соединения).

8.2 (а); 8.5; 8.10; 8.15; 8.16; 8.18; 8.21.

Домашнее задание 8 (Ароматические соединения).

8.17; 8.25 (б,г); 8.31 (а,в,г,м); 8.32 (б,в); 8.36; 8.39 (м,о).

Домашнее задание 9 (Галогенпроизводные, реакции нуклеофильного замещения и элиминирования).

7.1 (г); 7.8; 7.12 (б); 7.13; 7.14 (а); 7.17; 7.18; 7.20; 7.25; 7.41; 7.42 (д,е,к); 7.48 (а,б); 7.49.

Домашнее задание 10 (Металлорганические соединения, спирты).

9.1; 9.2 (а,в,г); 9.5; 9.6; 9.14; 9.15; 9.16 (б); 9.19 (а,в); 9.20.

Домашнее задание 11 (Спирты, фенолы, простые эфиры).

7.37; 9.25 (г,е,з,и,л,т); 9.27 (г,е,и,п,ф,ч,х,ш); 9.28.

Весенний семестр.

Домашнее задание 1 (Амины, азосоединения).

10.2 (а); 10.3 (а); 10.7; 10.10; 10.11; 10.12; 10.16; 10.17 (в); 10.19; 10.21; 10.30 (г)

Домашнее задание 2 (Карбонильные и дикарбонильные соединения.)

10.17 (д); 11.2; 11.4; 11.6; 11.13; 11.15; 11.16; 11.17 (г); 11.19 (з,о); 11.21 (б).

Домашнее задание 3 (Сопряженные непредельные карбонильные соединения).

12.1 (е); 12.3 (ж); 12.4 (з,и).

Домашнее задание 4 (Карбоновые кислоты и их производные).

13.1; 13.13 (б); 13.15 (б); 13.18; 13.20; 13.21; 13.34; 13.43 (е,м,у); 13.52; 13.71 (в).

Домашнее задание 5 (Карбоновые кислоты и их производные).

13.35 (б); 13.37 (в,к); 13.40.

Домашнее задание 6 (Дикарбоновые кислоты).

13.25; 13.37 (д,и,н); 13.43 (г,ж); 13.44 (н,о); 13.53.

Домашнее задание 7 (Нитросоединения).

14.2; 14.3; 14.7 (ж,з,м); 14.8 (г,д); 14.9 (б,в).

Домашнее задание 8 (Соединения со смешанными функциями).

13.43 (и, н, о, т, э); 13.44 (и, с); 13.45 (б); 13.58; 13.67.

Домашнее задание 9 (Углеводы).

15.16; 15.21; 15.23; 15.31.

Домашнее задание 10 (Гетероциклические соединения).

16.3; 16.5; 16.6; 16.7; 16.9 (е); 16.10 (б,г,д,е); 16.15; 16.26 (е,з,к); 16.27 (з).

Практикум по органической химии

Практикум по органической химии имеет цель научить студентов основным приемам работы, принятым в настоящее время в лабораториях органического синтеза (простая и фракционная перегонка, перегонка в вакууме, перекристаллизация, хроматография и т.п.), а также привить некоторые экспериментальные навыки, необходимые при работе с органическими соединениями. Студенты также получают представление о современных методах идентификации и установления строения органических соединений (ИК, УФ, хромато-масс спектрометрия, ГЖХ, ЯМР).

Успешное прохождение практикума является необходимым условием получения зачета (не менее **150** баллов из 200) и (или) получения оценки «автоматом» (не менее **175** баллов из 200). **При оценке работы преподаватель учитывает:**

1. Знание студентом химической сути выполняемой работы (до -20 % баллов);
2. Выход продукта реакции. Баллы снижаются за выход меньший, чем указан в методике на 10 %. В случае, если выход составляет менее 10 % от указанного в методике, синтез не защищает (оценка 0 баллов).
3. Качество полученного продукта. В случае отклонения характеристик полученного соединения от литературных данных может быть снято до 20 % баллов.
4. Культура выполнения синтеза и соблюдения ТБ. В случае допущения грубых нарушений ТБ синтез не защищает. Непра-

вильная сборка используемой установки, нарушения в выполнении операций приводит снижению оценки до -20 %.

Если суммарная оценка за синтез составит менее 40 %, то работа считается невыполненной (оценка 0 баллов).

На первом занятии студенты знакомятся с основами техники безопасности и правилами работы в лаборатории синтетического профиля. Необходимо знать, как безопасно обращаться с концентрированными кислотами и щелочами, со щелочными и щелочно-земельными металлами. Особое внимание следует уделить правилам безопасной работы с горючими и легковоспламеняющимися жидкостями (ЛВЖ), мерам первой медицинской помощи при поражении кислотами и щелочами или при термических ожогах. Следует знать все о наличии в лаборатории противопожарных средств и о способах их применения. Студентов знакомят с мерами предупреждения несчастных случаев и порядком действия в критических ситуациях. Рассматриваются приемы оказания первой помощи при порезах, при отравлениях органическими и неорганическими веществами. На этом же занятии происходит знакомство с типами лабораторных реакционных установок, на которых будут выполняться основные синтезы. Рассматриваются принципы правильного комплектования и сборки установок, объясняются меры безопасности при работе с пониженным давлением (перегонка веществ в вакууме), доводятся основные принципы проведения очистки веществ перекристаллизацией и перегонкой. Каждый студент после прохождения инструктажа по технике безопасности обязан расписаться в соответствующем журнале о том, что он прошел первичный инструктаж на рабочем месте и готов к работе. *Без персональной росписи студент к работе в лаборатории не допускается!* Грубое нарушение правил техники безопасности влечет за собой отстранение от практикума или проведение внеочередного инструктажа.

Кроме того, на первом занятии происходит ознакомление с основным навыками работы со справочной литературой.

Литература: [7], стр. 5–63; [4], I, стр. 13–185; [1], стр. 8–35

В практикуме каждый студент должен, как правило, выполнить 6 учебных синтезов по рекомендуемым методикам, и 2-х стадийную курсовую работу. Все синтезы (учебные и курсовые), которые студенту необходимо выполнить в практикуме, указывает преподава-

тель, общее их количество может зависеть от степени сложности.* Каждый синтез студент проводит самостоятельно. Это касается подготовки (сборки) установки, собственно проведения реакции, выделения продуктов превращения, очистки и определения их физико-химических констант. Не допускается коллективное выполнение синтеза. Все принципиальные вопросы, возникающие по ходу синтеза, решаются непосредственно с преподавателем.

Прежде чем начать выполнение синтеза, следует ознакомиться с тем теоретическим разделом курса «органическая химия», который посвящен проводимому превращению. Во-первых, это необходимо для того, что иметь точные представления относительно механизма реакции, происходящей в вашем синтезе, и общих закономерностей протекания реакций подобного типа. Во-вторых, при сдаче синтеза преподавателю вам будут заданы контрольные вопросы, касающиеся возможных промежуточных и побочных продуктов реакции, выбора оптимальных условий ее проведения для предотвращения побочных процессов и т. п.

Далее следует внимательно ознакомиться с предложенной методикой проведения синтеза. В частности, необходимо точно рассчитать мольные соотношения реагентов и проверить, насколько эти соотношения соответствуют теоретическим представлениям о химическом превращении, которое вы планируете провести. Лучше считать, что в загрузках реагентов, приведенных в методике, возможны ошибки, и их необходимо выявить. До начала каждого синтеза студент дополнительно должен знать, на какой установке и как он будет проводить синтез, выделение и очистку полученного вещества.

Выполнению каждой синтетической работы предшествует беседа преподавателя со студентом о методе синтеза и свойствах целевого вещества, возможных побочных продуктах и методе очистки, правильности сборки реакционной установки, мерах предосторожности при выполнении синтеза, количествах используемых реагентов. Только после этого можно приступать к выполнению синтеза.

*Возможно прохождение практикума в одной из лабораторий Новосибирского института органической химии. В этой случае руководитель в институте согласует программу синтезов с преподавателем, ведущим практикум.

План прохождения практикума

| Содержание занятий | Количество выполняемых работ | Число дней |
|--|------------------------------|------------|
| Правила работы и ТБ в органическом практикуме, знакомство со справочной литературой | | 1 |
| Электрофильное замещение в ароматическом кольце | 1 | 2 |
| Нуклеофильное замещение при насыщенном и карбонильном атоме углерода. Функциональные производные карбоновых кислот | 1 | 2 |
| Синтезы с использованием магнийорганических соединений | 1 | 2 |
| Реакции карбонильных соединений с СН-кислотами | 1 | 2 |
| Восстановление ароматических нитросоединений | 1 | 2 |
| Получение ароматических солей диазония и их использование в синтезе фенолов и арилгалогенидов | 1 | 2 |
| Выполнение и защита курсовой работы* | 2 | 5 |

II. Электрофильное замещение в ароматическом кольце

Важнейшие реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду. Агенты электрофильного нитрования, сульфирования, галогенирования, нитрозирования и ацилирования. Механизм реакций. Условия проведения реакций. Растворители. Катализаторы. Побочные реакции. Способы выделения продуктов из реакционных смесей.

Литература: [7], стр. 65–67, 85–92, 101–102, 121–122, 189–190; [4], I, стр. 390–422, 438; [1], стр. 38–50; [2]

* Курсовая работа сдается преподавателю не позднее, чем за неделю до планируемой даты защиты. Защита курсовых работ на кафедре проходит, как правило, в течение последней недели мая.

| Название синтеза | Литература | Операции |
|---|----------------------------|--|
| β -Нафталинсульфокислота | Агрономов | Перекристаллизация |
| α -Нитронафталин | Гинзбург | Перекристаллизация |
| 2-(<i>n</i> -Толуил)-бензойная кислота | Николенко | Перегонка с паром, переосаждение |
| 2-(<i>n</i> -Хлорбензоил)-бензойная кислота | Николенко | Перегонка с паром, переосаждение |
| 2,4,6-Триброманилин | Гинзбург | Перекристаллизация |
| 2,4,6-Трибромфенол | Мануйлов | Перекристаллизация |
| 4-Нитрофталимид | Гинзбург | Перекристаллизация |
| Na-соль β -нафталинсульфокислоты | Гинзбург | Перекристаллизация |
| 2,5-дибром- <i>n</i> -бензохинон | Чибиряев, Резников | Перекристаллизация |
| Бромбензол | Чибиряев, Резников | Перегонка в вакууме |
| <i>m</i> -Бромнитробензол | Агрономов Органикум, I | Перегонка с паром, перегонка в вакууме, перекристаллизация |
| <i>m</i> -Динитробензол | Гинзбург | Перекристаллизация |
| <i>m</i> -Нитробензойная кислота | Гинзбург | Перекристаллизация |
| <i>o</i> - и <i>n</i> -Нитрофенолы | Гинзбург Агрономов | Перегонка с паром Перекристаллизация |
| <i>n</i> -Броманизол (<i>n</i> -бром-метоксибензол) | Агрономов Органикум, I | Перегонка в вакууме |
| <i>p</i> -Бромацетанилид | Гинзбург | Перекристаллизация |
| Пикриновая кислота (2,4,6-Тринитрофенол) | Органикум, I | Перекристаллизация |
| <i>n</i> -Ксилолсульфокислота (2,5-Диметилбензол-сульфокислота) | Агрономов | Перекристаллизация |
| <i>n</i> -Метилацетофенон | Агрономов | Перегонка в вакууме |
| <i>n</i> -Метоксиацетофенон | Агрономов | Перегонка в вакууме |
| <i>n</i> -Нитроанилин | Голодников | Перекристаллизация |
| <i>n</i> -Нитроацетанилид | Гинзбург Голодников | Перекристаллизация |
| <i>n</i> -Нитрозо-N,N-диметиланилин | Гинзбург | Переосаждение. Перекристаллизация |
| <i>n</i> -Толуолсульфокислота | Голодников Органикум, I | Азеотропная отгонка, работа с газообразным HCl |

| | | |
|--|---------------------|-----------------------------------|
| <i>n</i> -Этилацетофенон | Агрономов | Перегонка в вакууме |
| <i>n</i> -Этоксиацетофенон | Агрономов | Перегонка в вакууме |
| <i>n</i> -N,N-Диметиламино-бензальдегид | Чибирияев, Резников | Перекристаллизация |
| Трифенилхлорметан | Чибирияев, Резников | Перекристаллизация |
| Сульфаниловая кислота (<i>n</i> -Аминобензолсульфо кислота) | Чибирияев, Резников | Перекристаллизация, пересаживание |

III. Нуклеофильное замещение при насыщенном и карбонильном атоме углерода.

Замещение гидроксильной группы в спиртах. Получение алкилгалогенидов и простых эфиров. Механизм реакций. Условия проведения реакций. Побочные процессы.

Этерификация карбоновых кислот спиртами. Механизм кислотного катализа. Обратимость реакции. Методы смещения равновесия. Влияние строения карбоновой кислоты и спирта на скорость этерификации.

Ацилирование спиртов, фенолов, аммиака и аминов кислотами и их производными. Механизм реакций. Сравнительная оценка карбоновых кислот, ангидридов, сложных эфиров и галогенангидридов в качестве ацилирующих агентов.

Литература: [7], стр. 70–72, 164–170. [4], I, стр. 253–261, 266–271, II, стр. 79–82, 84–90, 99–103, [1], стр. 58–69

| Название синтеза | Литература | Операции |
|--|---------------|--|
| β -Нафтиловый эфир уксусной кислоты (β -нафтилацетат) | Храмкина | Перекристаллизация |
| β -Пентаацетилглюкоза | Гинзбург | Перекристаллизация |
| Ацетамид | Юрьев, I и II | Простая перегонка Перегонка в вакууме Перекристаллизация |
| Ацетанилид | Гинзбург | Перекристаллизация |
| Ацетил хлористый | Органикум, II | Простая перегонка |
| Ацетилсалициловая кислота (аспирин) | Юрьев, I и II | Перекристаллизация |
| Ацето- <i>пара</i> -толуидид | Гинзбург | Перекристаллизация |
| Бензамид | Юрьев, I и II | Перегонка с паром Перекристаллизация |

| | | |
|---|---------------------|--|
| Бромистый <i>изо</i> -амил | Голодников | Перегонка с паром Простая перегонка |
| Бромистый бутил | Чиби́ряев, Резников | Перегонка с паром |
| Бромистый пропи́л | Органикум, I | Экстракция, фракционная перегонка |
| Бромистый этил | Гинзбург | Простая перегонка |
| Бутилтриэтиламмони́й бромид | Чиби́ряев Резников | Перекристаллизация |
| Бутилфениловый эфир | Чиби́ряев, Резников | Простая перегонка |
| Бутилацетат | Голодников | Азеотропная перегонка. Фракционная перегонка |
| Глицин | Чиби́ряев, Резников | Перекристаллизация |
| Ди- <i>изо</i> -амиловый эфир | Храмкина | Перегонка с паром |
| Дибутиловый эфир | Гинзбург | Фракционная перегонка |
| Диоксан | Юрьев, I и II | Фракционная перегонка над Na |
| Диэтиладипинат | Органикум, II | Перегонка в вакууме |
| Диэтилмалеат | Органикум, II | Перегонка в вакууме |
| Изоамилацетат | Гинзбург | Азеотропная перегонка. Фракционная перегонка |
| Изобутирил хлористый | Органикум, II | Простая перегонка |
| Иодистый этил | Гинзбург | Простая перегонка |
| Бутилэтиловый эфир (из бромистого бутила) | Органикум, I | Простая и фракционная перегонка над Na |
| Пропионил хлористый | Органикум, II | Простая перегонка |
| <i>трет</i> -Бутилхлорид | Чиби́ряев, Резников | Простая перегонка |
| Уксусный ангидрид | Юрьев, I и II | Простая и фракционная перегонка |
| Фенилбутиловый эфир | Органикум, I | Фракционная перегонка в вакууме |
| Фениловый эфир уксусной кислоты | Органикум, II | Перегонка в вакууме |
| Фенилпропиловый эфир | Органикум, I | Фракционная перегонка в вакууме |
| Фенилэтиловый эфир (фенетол) | Органикум, I | Фракционная перегонка в вакууме |
| Этилацетат | Гинзбург | Простая перегонка |

| | | |
|-------------|----------|---------------------|
| Этилбензоат | Гинзбург | Перегонка в вакууме |
|-------------|----------|---------------------|

IV. Синтезы с использованием магнийорганических соединений.

Условия получения и строение магнийорганических соединений. Активаторы. Растворители, абсолютный эфир. Побочные реакции.

Применение магнийорганических соединений в синтезах спиртов и карбоновых кислот. Механизм взаимодействия реактивов Гриньяра с карбонильными соединениями. Условия проведения реакции, выделение продуктов, особенности выделения третичных спиртов. Побочные реакции.

Литература: [7], стр. 206–217. [4], II, стр. 193–199. [1], стр. 93–97

| Название синтеза | Литература, стр. | Операции |
|---------------------------------|--|---|
| Дифенилметилкарбинол | Органикум, II | Перегонка в вакууме или перекристаллизация |
| Трифенилкарбинол | Гинзбург; Юрьев, I и II | Перегонка в вакууме, перекристаллизация |
| Диметилэтилкарбинол | Гинзбург; Органикум, II | Фракционная перегонка |
| Бензгидрол (Дифенилкарбинол) | Гинзбург; Юрьев, I и II | Перекристаллизация |
| Дибутилкарбинол (нонанол-5) | Агрономов | Перегонка в вакууме |
| Бензойная кислота | Гинзбург; Юрьев, I и II Органикум, II; Чибирияев, Резников | Работа с CO ₂ , переосаждение, перекристаллизация или возгонка |
| Фенилуксусная кислота | Юрьев, I и II; Органикум, II; Храмкина; Чибирияев, Резников | Работа с CO ₂ , переосаждение, перекристаллизация |
| α-Нафтойная кислота | Юрьев, I и II; Органикум, II | Работа с CO ₂ , переосаждение, перекристаллизация |

V. Реакции карбонильных соединений с соединениями, содержащими подвижный водород (СН-кислотами)

Типы СН-кислот. Альдольно-кетоновая конденсация. Реакция Перкина. Сложноэфирная конденсация. Конденсирующие средства. Механизм. Побочные реакции. Условия проведения конденсаций. Методы выделения продуктов из реакционных смесей.

Литература: [7], стр. 179–187. [4], II, стр. 127–130, 138–147, 155–159. [1], стр.135–149.

| Название синтеза | Литература | Операции |
|---|-------------------------|---|
| Бензальацетофенон (Халкон) | Агрономов; Органикум II | Перекристаллизация |
| Диацетоновый спирт | Органикум II | Непрерывная экстракция, перегонка в вакууме |
| Бензальацетон | Органикум II | Перегонка в вакууме |
| Окись мезитила | Органикум II | Перегонка в вакууме |
| Ацетоуксусный эфир | Чибиряев, Резников | Перегонка в вакууме |
| Дибензоилметан | Чибиряев, Резников | Работа с Na, переосаждение, перекристаллизация, перегонка в вакууме |
| Коричная кислота | Агрономов | Перегонка с паром, перекристаллизация |
| β -(Фурил-2)-акриловая кислота | Гинзбург | Перекристаллизация |
| 1,3-Индандион | Чибиряев, Резников | Перекристаллизация |
| Этиловый эфир 2-метилциклопентанон-2-карбоновой кислоты | Чибиряев, Резников | Перегонка в вакууме |
| Этиловый эфир 5-метилциклопентанон-2-карбоновой кислоты | Чибиряев, Резников | Перегонка в вакууме |
| Этиловый эфир циклопентанон-2-карбоновой кислоты | Чибиряев, Резников | Перегонка в вакууме |

VI. Восстановление ароматических нитросоединений

Восстановление ароматических нитросоединений в кислой, щелочной и нейтральной средах. Парциальное восстановление. Вос-

становители. Побочные реакции. Методы выделения продуктов из реакционных смесей.

Литература: [7], стр. 145–147. [4], II, стр. 222–227. [1], стр. 166–167.

| Название синтеза | Литература | Операции |
|------------------------------|---------------------|---|
| Анилин | Чиби́ряев, Резников | Перегонка с паром перегонка в вакууме |
| Гидразобензол | Агрономов | Перекристаллизация |
| <i>o</i> -Толуидин | Николенко | Перегонка с паром перегонка в вакууме |
| <i>n</i> -Толуидин | Николенко | Перегонка с паром перегонка в вакууме |
| <i>m</i> -Нитроанилин | Николенко | Перекристаллизация |
| <i>o</i> -Аминофенол | Николенко | Работа с CO ₂ , перекристаллизация |
| 1-амино-2-нафтол гидрохлорид | Чиби́ряев, Резников | Переосаждение |
| <i>m</i> -Фенилендиамин | Николенко | Переосаждение, перекристаллизация или перегонка в вакууме |

VII. Синтезы с использованием ароматических солей диазония

Методы получения ароматических солей диазония. Диазотирующие реагенты, условия диазотирования. Контроль за ходом реакции. Побочные реакции.

Механизм реакций ароматических солей диазония, протекающих с выделением азота. Роль медного катализатора в реакции Зандмайера. Побочные реакции.

Литература: [7], стр. 104–109. [4], II, стр. 228–231, 235–239. [1], стр. 82–93

| Название синтеза | Литература | Операции |
|------------------|------------|--|
| Фенол | Гинзбург | Перегонка с паром; перегонка в вакууме |
| <i>o</i> -Крезол | Гинзбург | Перегонка с паром; перегонка в вакууме |
| <i>n</i> -Крезол | Гинзбург | Перегонка с паром; перегонка в вакууме |

| | | |
|--|-------------------------|--|
| м-Крезол | Гинзбург | Перегонка с паром; перегонка в вакууме |
| Йодбензол | Гинзбург; Голодников | Перегонка с паром; перегонка в вакууме |
| Хлорбензол | Гинзбург | Перегонка с паром; простая перегонка |
| о-Хлорбензойная кислота | Гинзбург | Переосаждение, возгонка |
| 4-(2-гидрокси-нафталин-1-илазо)-бензол-сульфокислота (кислотный оранжевый) | Чибирияев, Резников | Осаждение |
| 1-(Фенилазо)-нафтол-2 (Судан I) | Чибирияев, Резников | Осаждение |
| Фенилазоацетоуксусный эфир | Чибирияев, Резников | Перекристаллизация |
| Фенилгидразин гидрохлорид | Чибирияев, Резников | Перекристаллизация |
| Фенол | Чибирияев, Резников | Перегонка |

Оформление синтеза в рабочем журнале

Студент, выполняющий учебные синтезы, обязан вести лабораторный журнал, который заполняется непосредственно по ходу синтеза с подробной записью всех операций.

Образец записи в рабочем журнале

Дата

Название синтеза

Литературный источник

Основная реакция

Побочные реакции

Свойства и расчет количества исходных веществ

| Название вещества | М. в. | Константы | | Количество | | | Соотношение молей |
|-------------------|-------|------------------------|-----------|------------|---|----|-------------------|
| | | Т. кип. и (или) т. пл. | плотность | моль | г | мл | |
| | | | | | | | |

Теоретический выход продукта реакции моль, г.
 Выход вещества по методике г, (%).
 Характеристики продуктов реакции

| Название вещества | Литературные данные | | | Установлено в работе | | | |
|-------------------|---------------------|---------|--------------------|----------------------|--------|---------|-----|
| | М.в. | т. кип. | т. пл. или n_D^t | т. кип. | т. пл. | n_D^t | др. |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |

Этапы синтеза. Краткое описание основных стадий синтеза согласно выбранной методике, набросок экспериментальной установки.

Техника безопасности.

После заполнения этих пунктов в рабочем журнале и беседы с преподавателем студенту даётся письменное разрешение на получение реактивов у лаборанта и начало работы.

Описание хода синтеза.

Эта часть является одной из самых важных и составляет как можно подробнее, так, чтобы, руководствуясь ею, другой экспериментатор мог бы воспроизвести полученный результат, выход продукта, даже если этот продукт не тот, который должен был получиться в данном синтезе. Описание выполненного синтеза должно быть более подробным и точным, чем предложенная методика. Описываются отдельные операции и приемы, все наблюдаемые изменения, происходящие с реакционной смесью (продолжительность каждой стадии, разогрев, изменение окраски, образование осадка, расслоение, объем использованного раствора и т. д.), выделение и очистка продукта (количество экстракций и объем экстрагента, объем промывочных растворов, вес продукта и объем растворителя для перекристаллизации). Для перегонки указываются температурные интервалы нагрева бани и температура отбора фракций, давление в установке (при перегонке в вакууме). При проведении тонкослойной хроматографии с образцом сравнения (с так называемым «свидетелем») приводится рисунок хроматограммы (с указанием типа сорбента, способа проявления). Выделенное соединение описывается, что включает характеристику внешнего вида, температуру кипения и n_D^t (показатель преломления) для жидкостей или температуру

плавления для твердых веществ, выход в граммах и в процентах до и после очистки.

Если студент располагает спектральными данными синтезированного соединения, то их следует привести в таком виде: ИК-спектр (CCl_4), ν , см^{-1} : 3310 ($\equiv\text{C-H}$); 1722 (C=O) и т. д. УФ-спектр (EtOH), λ_{max} , нм ($\lg\epsilon$): 239 (3.83), 305 (3.08) и т.д. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м. д., J , Гц): 1.00 (с, 3H, CH_3); 4.77 (дд, 1H, $J = 7.5$ и 3.5 , H^4) и т. д. или представить данные спектра ПМР в виде отдельной таблицы с обязательным указанием химического сдвига сигнала (в м. д.), вид сигнала (мультиплетность с указанием величины констант спин-спинового взаимодействия в Гц), интенсивность сигнала (количество протонов) и отнесение (какому атому соответствует данный сигнал).

| Хим. сдвиг, м.д. | Вид сигнала J (Гц) | Интенсивность | Отнесение сигналов | Табличные данные |
|------------------|--|---------------|--------------------|------------------|
| 7.55 | дд, $J^{\text{орто}}=8$, $J^{\text{мета}}=1.5$ | 1H | H^5 | |

Литература

1. Чибиряев А.М., Резников В.А. Практикум по органической химии. Лабораторные работы. Вып.1. Новосибирск: Изд-во НГУ, 2005, 206 с.
2. Мануйлов А.В. Лабораторные работы по органической химии. Новосибирск: Изд-во НГУ, 1993, 43 с.
3. Органикум. В 2-х т. Пер. с нем. 4-е изд. М.: Мир. 2008. Т.1 — 504 с., Т.2 — 488 с.
4. Органикум. Практикум по органической химии. В 2-х т. 2-е изд. М.: Мир. 1979. Т1 — 453 с., Т2 — 442 с.
5. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. М.: Мир, 2004, 704 с.
6. Агрономов А.Е., Шабаров Ю.С. Лабораторные работы в органическом практикуме. М.: Химия, 1974, 375 с.
7. Лабораторные работы по органической химии. / Под. ред. Гинзбурга О.Ф., Петрова А.А. М.: Высш. шк., 1970, 296 с.
8. Юрьев Ю.М. Практические работы по органической химии. М.: МГУ, Вып. I, II 1961, 419 с.
9. Голодников Г.В., Мандельштам Т.В. Практикум по органическому синтезу. Л.: ЛГУ, 1976, 273 с.

10. Храмкина М.Н. Практикум по органическому синтезу. М.: Химия, 1966, 320 с.
11. Николенко Л.Н. Лабораторный практикум по промежуточным продуктам и красителям. М.: Высш. шк., 1961, 384 с.
12. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ЯМР-, ИК- и масс-спектрологии в органической химии. М.: МГУ, 1979, 238 с.

Выполнение курсовой работы

Курсовая работа является введением в научно-исследовательскую работу и имеет целью привить студенту навыки самостоятельного выполнения синтеза органических соединений, работы с оригинальной литературой – монографиями, статьями в научных журналах, работы с реферативной литературой, а также представления материала в форме научного отчета. В соответствии с этим в начале февраля студент получает от преподавателя: 1) задание по двух-трехстадийному синтезу органического соединения,* 2) тему реферата; 3) указание вещества (или ключевого химического превращения), по которому следует провести поиск по справочной и реферативной литературе.

Работу по синтезу органического соединения студент выполняет либо в лаборатории кафедры органической химии, либо в одной из лабораторий Новосибирского института органической химии СО РАН (по согласованию с преподавателем).

Выполнение курсовой работы складывается из нескольких этапов.

Первый этап – поиск имеющихся в химической (справочной и реферативной) литературе данных по методам получения, свойствам и превращениям одного из синтезируемых студентом веществ, либо данным об используемом в ходе выполнения курсовой работы химическом превращении (указывается преподавателем). При подборе литературных данных, кроме хорошо известных «Справочника химика», «Краткого справочника химика», «Спутника химика» и т.д., студенту рекомендуется пользоваться «Систематическим справочником по органической химии» Ф.Ф. Бельштейна (*Beilstein*

*Количество стадий выполняемых в качестве курсовой работы зависит от количества выполненных учебных синтезов.

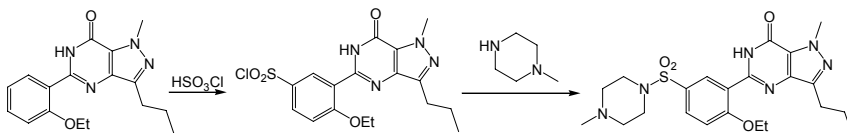
Hundbuch der Organische Chemie), реферативными журналами «Химия», «Chemical Abstracts», «Указателем препаративных синтезов органических соединений» (И.М. Лернер, А.И. Берлин, Н.М. Славачевская), справочными системами в сети Internet (со списком доступных, на данный момент, online-источников можно ознакомиться на web-сайте Кафедры органической химии – <http://orgchem.nsu.ru/>)

Второй этап – синтез целевого органического соединения методом, выбранным на основе проведенного анализа химической литературы. К выполнению этого этапа студент приступает после овладения основными приемами работы с органическими веществами и выполнения ряда одностадийных синтезов (обычно 5–6), примерно в начале апреля. Итогом этой части работы является сдача преподавателю синтезированного студентом вещества, индивидуальность и строение которого подтверждены исчерпывающе с использованием данных доступных физических (спектральных) методов.

Третий этап – написание реферата (литературного обзора) на тему, определяемую преподавателем и связанную с выполняемой студентом синтетической частью работы. Тема реферата отражает либо способы получения и свойства класса соединений, входящих в одну из стадий экспериментальной работы, либо тип реакции, характеризующей одну из стадий эксперимента. Соответствующая литература может быть рекомендована преподавателем или найдена студентом самостоятельно.

Пример. Тема курсовой работы «Синтез действующего вещества препарата «Виагра».

1. *Экспериментальная работа:* первая стадия – реакция сульфохлорирования, вторая стадия – взаимодействие полученного сульфохлорида с N-метилпиперазином.



2. *Тема реферата:* «Синтез и свойства ароматических сульфамидов».

Литературный поиск осуществляется по методам получения и применению полученного на второй стадии сульфонамида.

После подбора литературных данных студент обсуждает с преподавателем метод синтеза целевого продукта и проводит экспери-

ментальную работу. В выше приведенном примере обе стадии синтеза проводятся методами, которые могут быть найдены студентом только в оригинальной литературе.

Получив требуемое вещество, студент подвергает его тщательной очистке, затем идентифицирует с помощью доступных физико-химических методов (ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии).

Важной, завершающей частью выполнения курсовой работы является ее оформление и представление в общепринятой форме.

Отчет по курсовой работе должен состоять из следующих частей:

1) *Введение*, в котором излагается цель работы, и сообщаются сведения о некоторых свойствах синтезируемого вещества (или класса соединений, к которому оно принадлежит), обуславливающих проявляемый к нему интерес. Введение должно быть кратким (как правило, не более 1 страницы) и наглядно **цель** проводимой работы.

2) *Литературный обзор*. В этой части приводятся и обсуждаются литературные данные по теме реферата и, как правило, по методам получения, свойствам и применению вещества, которое студент синтезирует по оригинальной методике. При подборе литературы можно использовать учебники, монографии или обзорные статьи, где имеются ссылки на литературу. Литературный обзор не должен быть формальной сводкой литературы. Необходимо критически проанализировать литературные данные и на этой основе сформулировать выводы, отражающие сравнительную оценку рассматриваемых методов синтеза.

Литературный материал необходимо иллюстрировать схемами реакций. Целесообразно каждому из упоминаемых соединений присвоить номер (арабской цифрой), что упрощает его упоминание в тексте, особенно если номенклатурное название достаточно громоздко. В подобных случаях можно использовать формулировки типа «...кетон **10** при взаимодействии с амином **12** образует енамин **13**...». В том случае, если соединение необходимо назвать (например, если речь идет о соединении, синтезируемом студентом) следует пользоваться номенклатурой ИЮПАК. Для уточнения названия можно обратиться к справочному изданию «Номенклатурные правила ИЮПАК по химии», т. 2, полутома 1 и 2 (М.; ВИНТИ,

1979), или использовать компьютерные программы, например ISIS Draw, ChemSketch, пакет ChemOffice.

В отчетах следует применять сквозную нумерацию ссылок по всей работе – от первой до последней. При повторном цитировании какой-либо работы сохраняется тот номер ссылки, каким она была обозначена при первом упоминании. Ссылки на литературу в тексте следует давать в квадратных скобках, например [2], либо в виде надстрочного индекса, например,². Если по какой-либо причине удалось ознакомиться с работой лишь по реферату, то ссылка должна обязательно указывать последовательно как оригинальную статью, так и реферативный журнал, в котором помещен этот реферат.

3) *Общая часть* посвящается описанию выполненной работы и обсуждению полученных результатов. В этой части нет места для шаблона, и ее построение определяется спецификой работы и соображениями автора о наиболее оптимальном варианте подачи материала. В то же время представляется целесообразным придерживаться следующих основных принципов построения этого раздела. В первую очередь, на основе содержащихся в заключительной части литературного обзора результатов критического анализа описанных в литературе методов синтеза обосновывается выбор использованного в работе способа получения целевого соединения. В том случае, если работа посвящена изучению химических свойств какого-либо соединения, следует продемонстрировать целесообразность этой работы, опираясь, на данные, изложенные в обзоре литературы. Далее приводятся наиболее существенные сведения о выполненных экспериментах. Особое внимание следует уделить подтверждению или доказательству строения полученных соединений на основе анализа их спектральных характеристик. Это означает, что весьма желательна полная интерпретация приведенных спектров, доказывающая наличие определенных функциональных групп или фрагментов в составе молекулы, на основании чего можно делать вывод о ее строении. Раздел завершается обсуждением полученных результатов в сопоставлении с литературными данными.

4) *Экспериментальная часть* должна начинаться с описания использованных приборов и характеристики исходных соединений (квалификации, метод очистки и данные, характеризующие чистоту соединений: физические константы, данные ТСХ, спектральные

характеристики). Затем описываются синтезы веществ, полученных студентом в процессе выполнения курсовой работы.

При указании количеств реагентов, температур кипения, значеный показателей преломления и плотности, выходов в % и т.п. десятичные знаки отделяют точкой. Никаких сокращений слов, кроме стандартных, применять не следует без крайней необходимости. Если такая необходимость все же возникла, при первом упоминании аббревиатуры следует в скобках дать ее расшифровку. Надлежит придерживаться следующих сокращений:

- килограмм – кг;
- грамм – г;
- сантиметр – см;
- куб. сантиметр (миллилитр) – мл;
- концентрированный – конц.;
- *орто*, *мета*, *пара* – *о-*, *м-*, *п-*;
- молярный – М;
- децинормальный 0,1N;
- молекулярная масса – М;
- грамм–эквивалент – г–экв.;
- температура кипения (перед цифрами) – т. кип.;
- температура плавления (перед цифрами) – т. пл.;
- градусы Цельсия – °С;
- диметилсульфоксид – ДМСО;
- диметилформамид – ДМФА;
- тетрагидрофуран – ТГФ;
- диизопропиламид лития – LDA;

Описание хода синтеза должно быть более подробным и уточненным, чем в оригинальной статье, с тем, чтобы в наибольшей степени обеспечить воспроизводимость опыта любым независимым экспериментатором. Особое внимание следует уделять способам выделения и очистки продуктов реакции, обязательно указывая выход неочищенного препарата. Выход надо давать как в граммах, так и в молях и процентах от теоретически возможного.

Если получено кристаллическое вещество, то описывают способ его очистки, в случае перекристаллизации указывают количества очищаемого продукта и растворителя. Обязательно указывают температуру плавления вещества до и после каждой очистки (перекристаллизации, возгонки, хроматографии). Для всех выделенных ве-

шеств приводят физические константы, подтверждающие их чистоту в сравнении с соответствующими литературными данными. Если вещество описывается впервые или было описано, но мало изучено и не охарактеризовано в достаточной степени, то необходимо привести спектральные данные, позволяющие однозначно подтвердить строение продукта. Можно также привести внешний вид синтезированных веществ, растворимость (качественно) в важнейших растворителях, устойчивость при хранении.

Если в реакции образуется смесь нескольких соединений, то необходимо стремиться к тому, чтобы выделить и охарактеризовать как можно больше индивидуальных веществ, в том числе и не прореагировавшие исходные соединения. При использовании адсорбционной хроматографии (тонкослойной или колоночной) для разделения смесей веществ следует указать тип и объем используемого адсорбента или толщину слоя, растворитель, способ обнаружения пятен (облучение УФ-светом, химическое проявление, например, параами йода и т.п.).

Для ГЖХ следует привести размеры и вид колонки, твердую и жидкие фазы, газ-носитель и его скорость, тип детектора, температурный режим.

Если несколько соединений синтезировано по общей методике, то можно подробно описать получение только одного вещества, а в дальнейшем сослаться на этот опыт. Например: «Аналогично опыту 12 из 2.8 г (0.23 моля) анилина и 5.6 г (0.1 моля) акрилонитрила получено...» При такого рода сокращенных описаниях обязательно надо сохранить данные о весовых и молярных количествах реагентов, даже если они совпадают с указанными в типовой методике.

При описании эксперимента необходимо следить за тем, чтобы не допустить вульгаризмов. Так, не следует писать «прикапывали» (правильно «прибавляли по каплям»), «маточник» (правильно «маточный раствор»), «сырой фенол» (правильно «неочищенный фенол») и т.п. Неопределенные выражения типа «нагревали на сетке» или «нагревали с обратным холодильником» без указания температуры нагревания лишены смысла, так как не позволяют воспроизвести эксперимент. Если имеется в виду кипячение, то следует сказать «кипятили с обратным холодильником». Не следует писать «реакция взаимодействия», поскольку взаимодействие веществ это и есть реакция между ними.

Физические константы, спектральные или аналитические характеристики, а также выходы синтезированных веществ можно обобщать в таблицах или давать в тексте эксперимента по форме:

т. пл. 22–23 °С, т. кип. 58 °С (2 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5126, d_4^{20} 0.450; ИК-спектр, ν , см^{-1} , (KBr): 1650 (C=O), 3300–3400 (O–H). УФ-спектр (этанол), $\lambda_{\text{макс}}$ нм, (lg ϵ): 250 (2.80). Спектр ЯМР ^1H (CCl_4 δ , мд): 7.35 (1H, д, $J=6.7$ Гц, CH=N); 6.3 (1H, м, CH=C–); 1,05 (9H, с, C(CH₃)₃). Найдено, %: C 73.3, H 10.8, N 7.2. C₁₂H₂₁NO. Вычислено, %: C 73.3; H 10.8; N 7.2.

В брутто-формулах первым приводится углерод, затем водород, символы остальных элементов располагаются в алфавитном порядке. Формулы гидрохлоридов, кристаллогидратов и аналогичных аддуктов приводятся в виде C₅H₅N•HCl; C₅H₅N•2H₂O.

5) *Выводы.* В выводах, помещаемых после экспериментальной части, в сжатой форме формулируются основные результаты проделанной работы.

6) *Библиография.* Список литературы, использованной при выполнении курсовой работы, приводится в конце отчета, после выводов и оформляется следующим образом:

Книги:

Д.П. Креги, *Теоретическая органическая химия*, М., Иностр. лит., **1963**, 31.

L.B. Volodarsky, V.A. Reznikov, V.I. Ovcharenko, *Synthetic chemistry of stable nitroxides*, Boca Raton, Florida, CRC Press, **1994**, 225 p.

Статьи:

G.A. Olah, J.C. Staral, G. Liano, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 3349–3352.

Н.С. Зефиоров, А.С. Кузьмин, В.Н. Кирин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1982**, 2634–2640.

Автореферат диссертации*:

А.Я. Тихонов, *α - и β -Гидроксиламинооксимы и их производные в синтезе гетероциклических соединений*, Автореф. дисс. д-ра хим. наук, Новосибирск, **1994**, 35 с.

*Ссылки на диссертации не допускаются.

Патентные документы:

C.R. Johnson, J.D. Taylor, US Patent US 4,758,669. *Chem. Abstr.* 1998, **109** (17), 14936a.

Во всех случаях название журнала и имена авторов необходимо приводить на языке оригинала. Вместо иероглифических шрифтов можно использовать язык цитируемого реферативного журнала. В списке литературы надлежит придерживаться следующих условных сокращений названий журналов и справочников (подробно см. РЖХим и Chem. Abstr.):

Доклады Академии наук СССР – ДАН СССР.

Журнал общей химии – ЖОХ.

Журнал органической химии – ЖОрХ.

Известия Российской Академии наук, серия химическая – Изв. АН, сер. хим.

Реферативный Журнал Химия – РЖХим.

Химия гетероциклических соединений – Хим. гетероцикл. соед.

Журнал структурной химии – ЖСХ.

Journal of Organic Chemistry – J. Org. Chem.

Journal of the American Chemical Society – J. Am. Chem. Soc.

Tetrahedron – Tetrahedron.

Tetrahedron Letters – Tetrahedron Lett.

Journal of the Chemical Society – J. Chem. Soc.

Сведения о методике работы с литературой можно найти:

1. ЖВХО («Журнал Всесоюзного химического общества» им. Д.И. Менделеева), 1981, № 5, 483–502.

2. Е.Л. Гефтер, *Методы работы с химической литературой*, М, Химия, **1973**, 630 с.

3. В.М. Потапов, Э.К. Кочеткова, *Химическая информация «Что где и как искать химику в литературе»*, М., Химия, 1978.

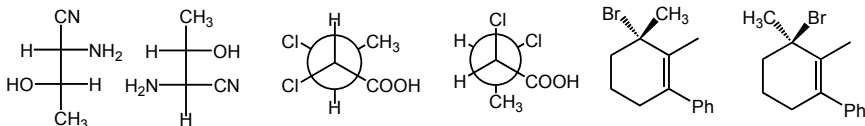
Объем курсовой работы рекомендуется ограничивать 15-20 страницами машинописного текста. Работа должна быть оформлена с использованием ПК в любом текстовом редакторе и набором химических формул в одном из графических редакторов – ISIS Draw, ChemDraw, ChemSketch и др. Курсовая работа сдается преподавателю 17–23 мая и защищается на кафедре в течение последней недели мая.

Студент докладывает полученные результаты в течение 5-10 мин, излагая существо работы четко и ясно, иллюстрируя сказанное схемами и таблицами. Оценка за курсовую работу складывается из трех параметров: первый – качество и объем выполненной экспериментальной работы; второй – качество оформления отчета о проделанной работе; третий – доклад и ответы на поставленные на защите вопросы.

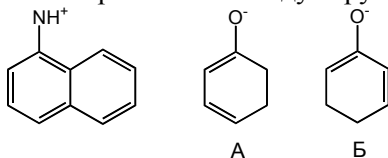
Примеры вариантов контрольных работ

Осенний семестр, КР1

1. Являются ли указанные пары диастереомерами, энантиомерами или идентичными соединениями? Укажите хиральные центры, определите их абсолютную конфигурацию, а также, если это возможно, какой формой является каждое соединение (*трео*-, *эритро*-, *мезо*-).

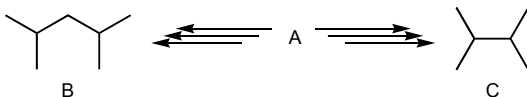


2. Используя теорию резонанса, предскажите (качественно) распределение электронной плотности в приведенных ниже структурах. Можно ли поставить знак резонанса между структурами А и Б?



3. Предложите структуру предельного углеводорода, имеющего молекулярную формулу C_6H_6 , при хлорировании которого на свету образуется только одно монохлорпроизводное. Напишите механизм реакции.

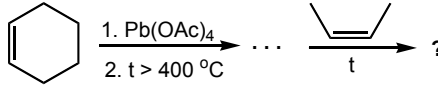
4. Предложите структуру карбоновой кислоты **A** и схему синтеза углеводородов **B** и **C** (не более 3-х стадий) с указанием всех условий протекания реакций:



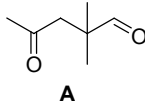
Определите соотношение продуктов монохлорирования соединения **B**, если константы скорости разрыва связей C-H при третичном, вторичном и первичном атомах углерода относятся как 5 : 3 : 1.

5. Для геометрических изомеров 1-*трет*-бутил-3-метилциклогексана приведите структуры всех конформаций типа «кресло», определите их относительную устойчивость. Какой из изомеров термодинамически более устойчив? Объясните свой выбор.

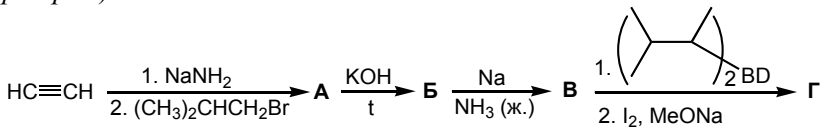
1. Осуществите цепочку превращений. Охарактеризуйте стереохимический состав конечного продукта.



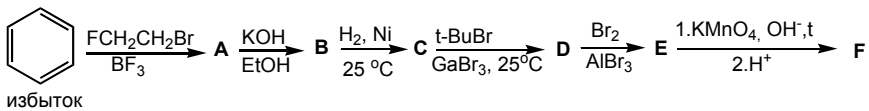
2. Каучукоподобный полимер подвергли озонолузу с последующей обработкой H_2O в присутствии цинка и получили соединение А. Нарисуйте структурную формулу и дайте название соединения, послужившего мономером для синтеза полимера. Напишите уравнения реакций полимеризации и озонолузы полимера.



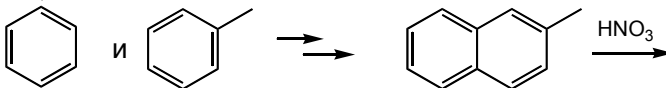
3. Расшифруйте последовательность превращений. Укажите относительную конфигурацию хиральных центров в продукте Г (*трео*–/*эритро*–).



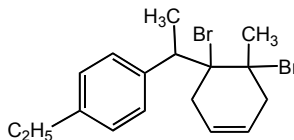
4. Замените буквы на схеме недостающими продуктами.



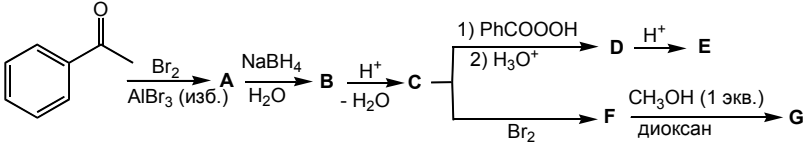
5. Синтезируйте из бензола и толуола 2–метилнафталин, определите строение продукта его мононитрования и объясните ориентацию этой реакции.



6. Предложите метод синтеза указанной структуры из неорганических реагентов.

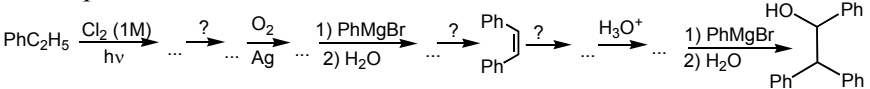


1. Расшифруйте структуры **A–G** в цепочке превращений. Напишите механизм реакции на стадии получения соединения **E**.

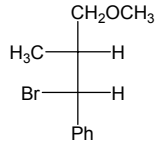


2. Напишите четыре уравнения реакций, в которых 1,1-дифенилпропанол-1 получается из различных реактивов Гриньяра и других необходимых реагентов

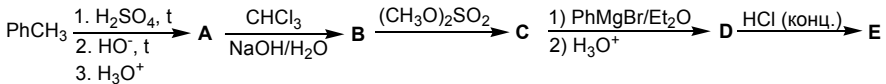
3. Заполните пропуски между стрелками структурными формулами, а знак «вопроса» – реагентами, растворителями и условиями проведения реакций.



4. Приведенное соединение подвергается E2-элиминированию метилатом натрия в метиловом спирте. Напишите механизм реакции и определите строение образующегося продукта.



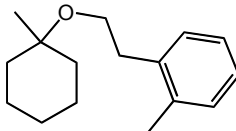
5. Заполните цепочку превращений.



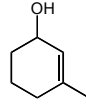
6. Каково строение основных продуктов, образование которых возможно в указанных условиях? Укажите механизм реакции в обоих случаях.



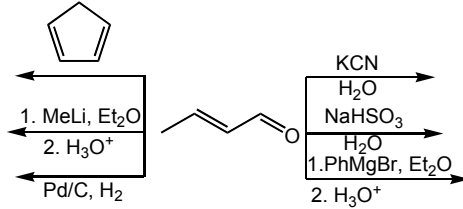
7. Предложите метод синтеза из бензола и неорганических реагентов (растворители и катализаторы можно использовать любые):



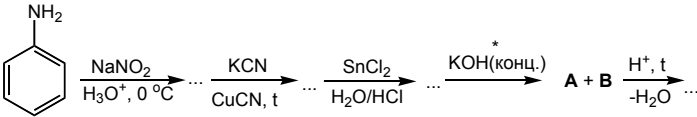
1. Приведенное соединение образовалось в результате альдольно–кетоновой конденсации и последующего восстановления. Из чего и в каких условиях на каждой стадии?



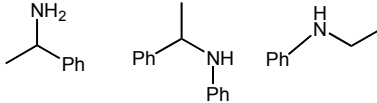
2. Дополните схему структурными формулами продуктов реакций:



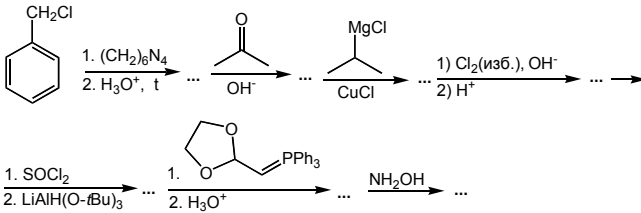
3. Расшифруйте цепочку превращений. Напишите механизм реакции, помеченной (*):



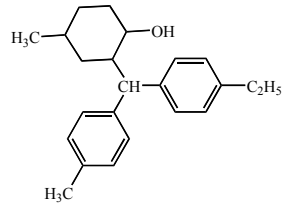
4. Предложите рациональные пути синтеза указанных аминов из одного и того же карбонильного соединения:



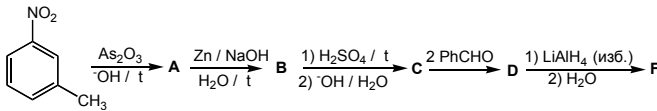
5. Расшифруйте цепочку превращений:



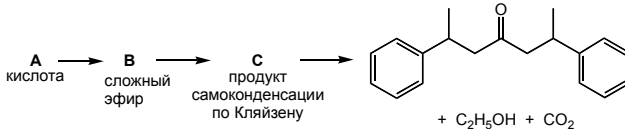
6. Синтезируйте из бензола, органических соединений C1–C2 и неорганических реагентов.



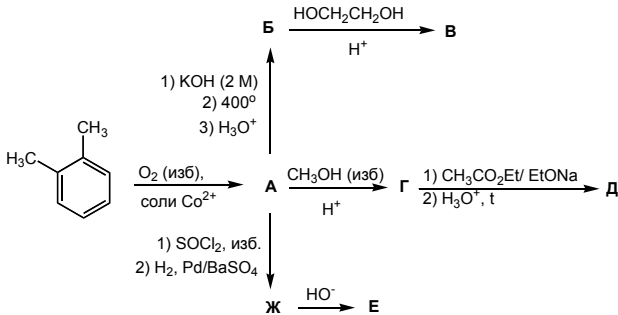
1. Расшифруйте цепочку превращений.



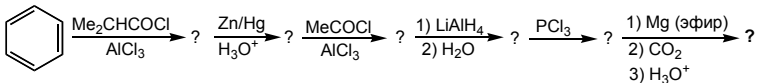
2. Напишите структуры соединений А–С и условия проведения реакций. Предложите схему синтеза кислоты А из малонового эфира (его синтезировать не надо) и других соединений.



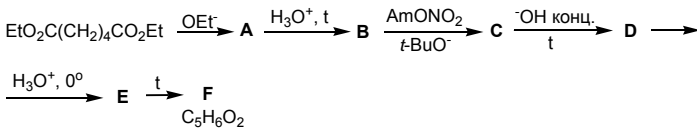
3. Установите структуры образующиеся в результате следующих превращений:



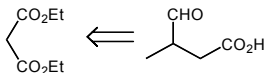
4. Расшифруйте цепочку превращений.



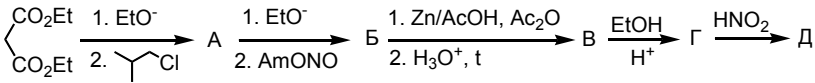
5. Расшифруйте цепочку превращений.



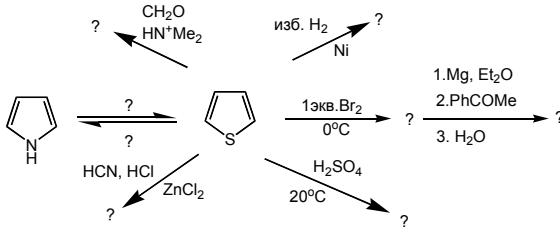
6. Предложите рациональный метод синтеза указанного соединения, используя в качестве источника углерода только малоновый эфир. В синтезе можно использовать любые неорганические реагенты, а также органические растворители и катализаторы.



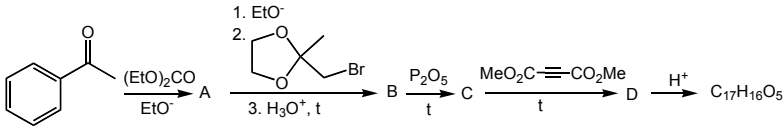
1. Замените буквы в схеме недостающими продуктами.



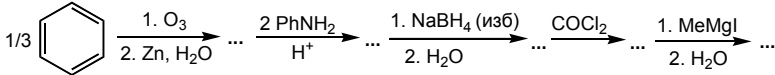
2. Замените вопросы реагентами и продуктами.



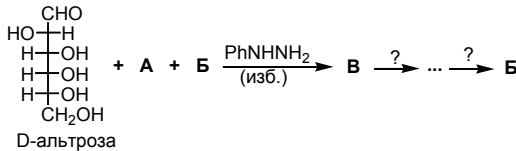
3. Расшифруйте последовательность превращений.



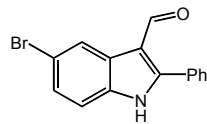
4. Осуществите цепочку превращений.



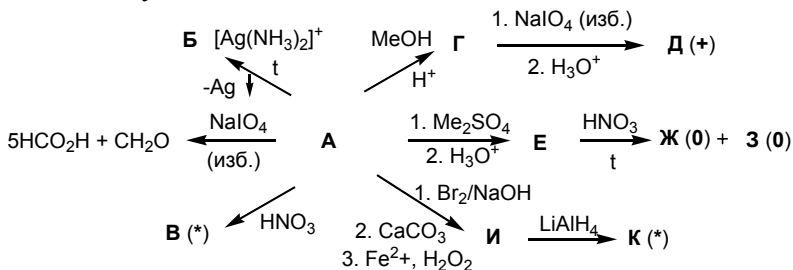
5. Смесь D-альтрозы, ее эпимера **А** и кетогексозы **Б** при взаимодействии с избытком фенилгидразина дают один продукт **В**. Каково строение **А**, **Б** и **В**? Изобразите в проекции Хеуорса: **А** в пиранозной, **Б** – в фуранозной формах. Как превратить смесь D-альтрозы, **А** и **Б** в кетогексозу **Б**?



6. Предложите метод синтеза указанной структуры из бензола, простейших органических реагентов (C1–C2) и любых неорганических реагентов.



Призовая задача. Определите строение моносахарида **A** с указанием конфигурации всех оптических центров. Замените буквы структурными формулами. (+) – знак оптического вращения, (*) и (0) – наличие и отсутствие оптической активности.

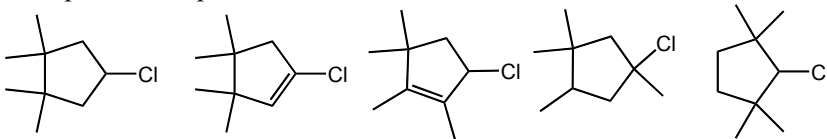


Примеры вариантов коллоквиумов

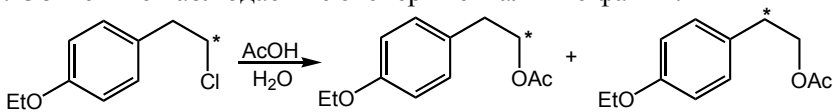
Осенний семестр, К1

Вариант 1.

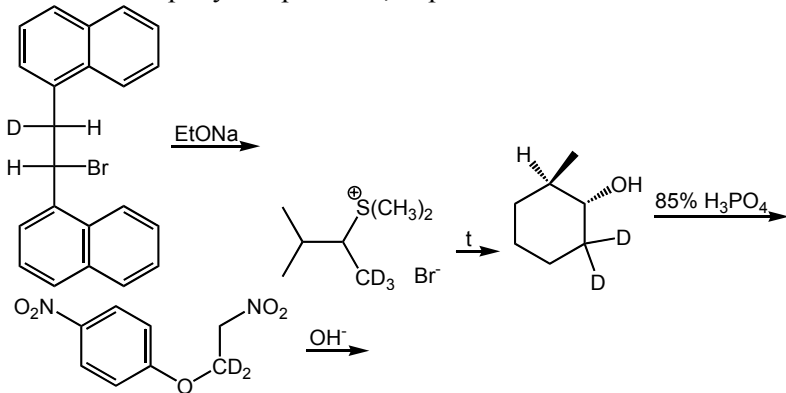
1. Расположите указанные соединения в порядке увеличения скорости реакций, протекающих по механизмам S_N1 , S_N2 , E1, E2.



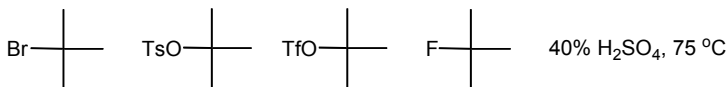
2. Объясните наблюдаемые экспериментальные факты:



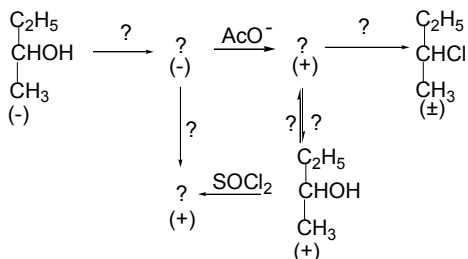
3. Укажите продукты реакции, определите механизм.



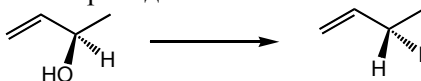
4. Расположите указанные соединения в ряд по увеличению скорости сольволиза.



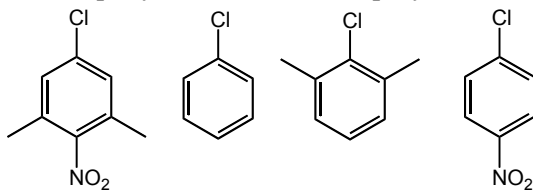
5. Расшифруйте схему превращений, укажите конфигурацию соединений на каждой стадии.



6. Предложите последовательность превращений, позволяющую реализовать указанный переход.

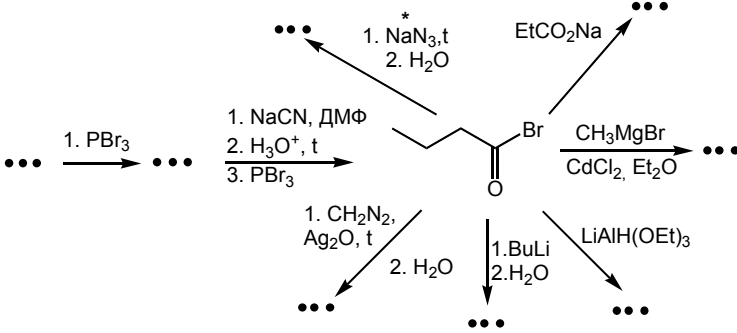


7. Сравните активность соединений в реакции с метилатом натрия, изобразите строение продуктов, если они образуются.

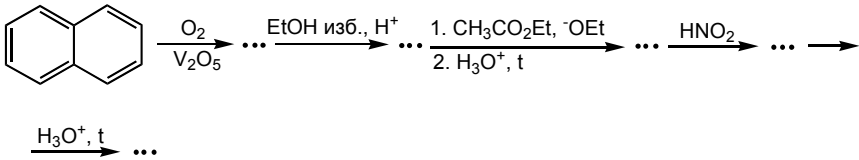


Вариант 2.

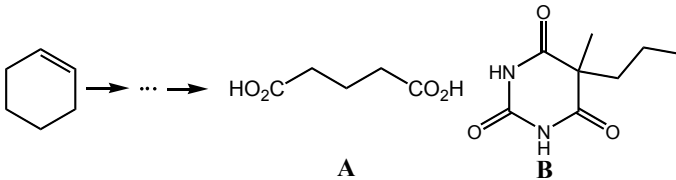
1. Выполните указанные превращения, напишите механизм стадии, помеченной «*».



2. Выполните цепочку превращений.



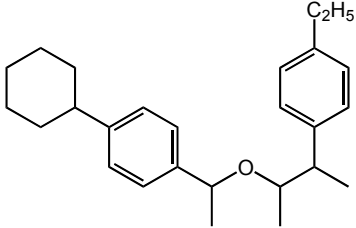
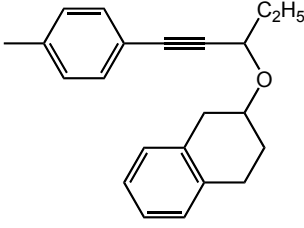
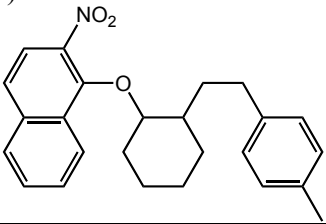
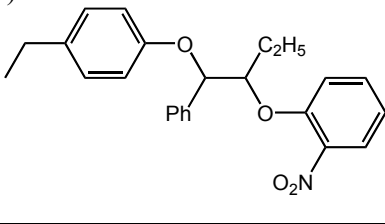
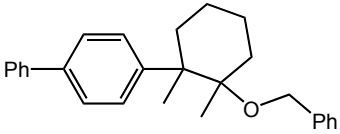
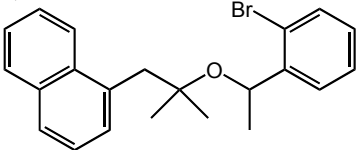
3. Предложите метод синтеза соединений А и В.



Примеры задач на экзамене

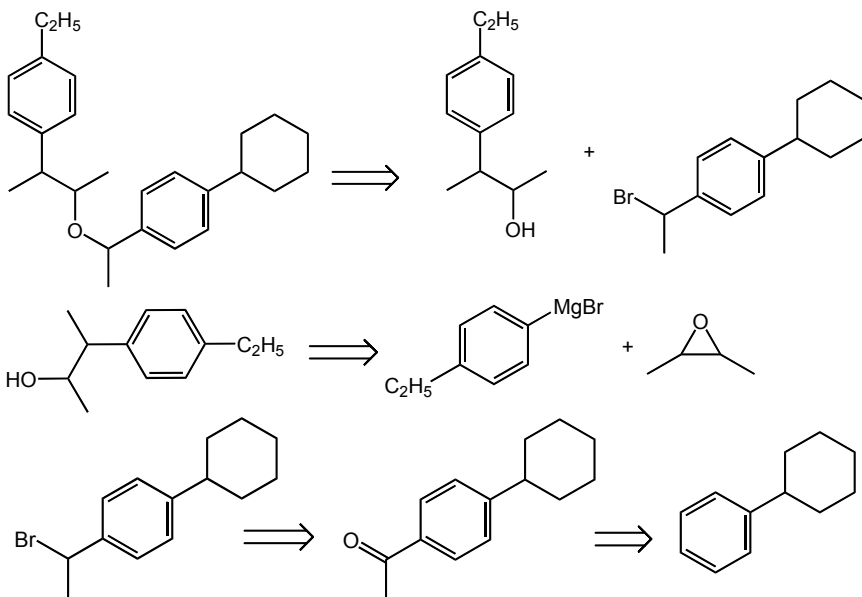
Зимняя сессия

Предложить схему синтеза из неорганических соединений, а также из бензола или нафталина соединения, структура которого прилагается.

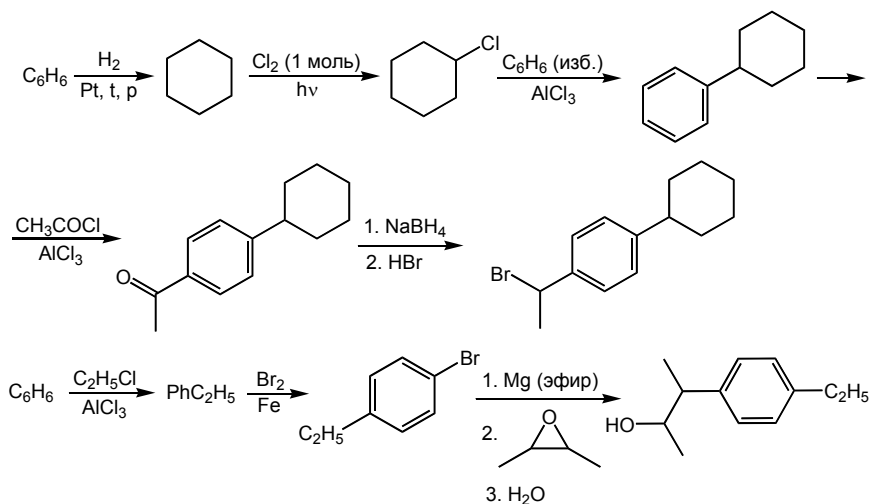
| | |
|--|--|
| а)  | б)  |
| в)  | г)  |
| д)  | е)  |

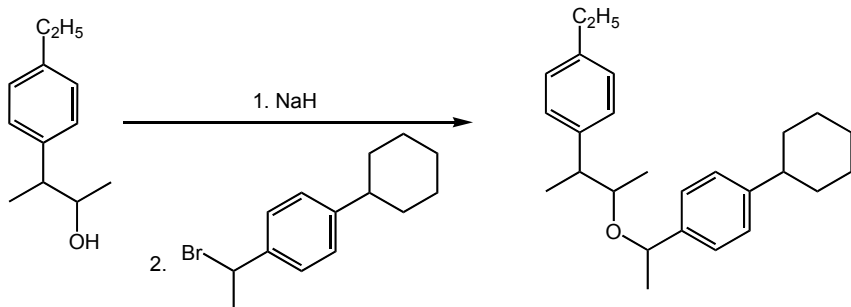
Решения:

а) Вначале целесообразно провести ретросинтетический анализ структуры целевого соединения:

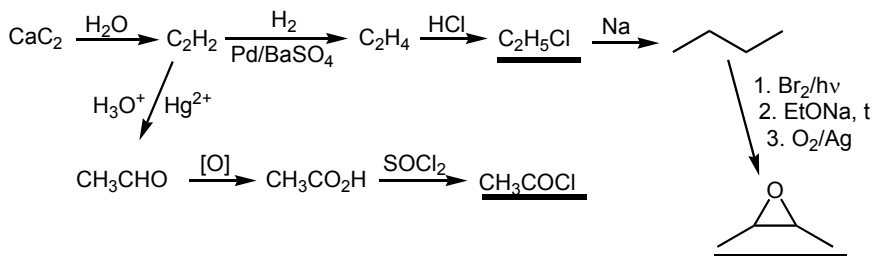


Далее необходимо указать все стадии синтеза с указанием всех необходимых реагентов, растворителей, условий реакций и обработки реакционных смесей.





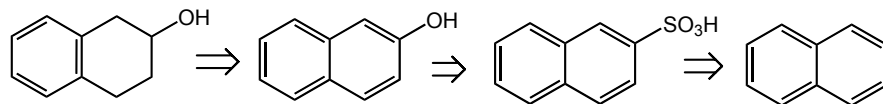
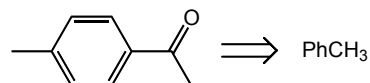
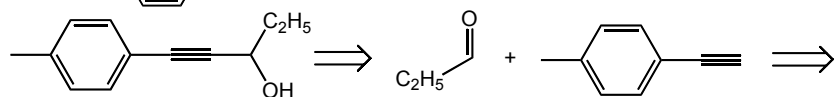
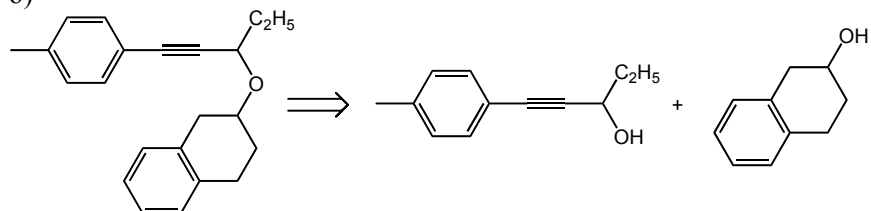
Синтез вспомогательных реагентов:



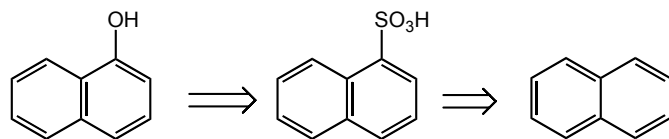
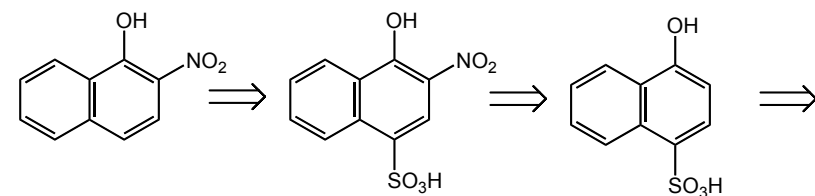
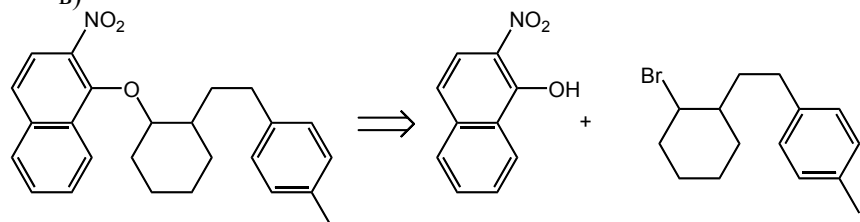
При ответе необходимо знать механизмы используемых реакций, область применимости этих реакций, и быть готовым к ответам на вопросы на эти темы.

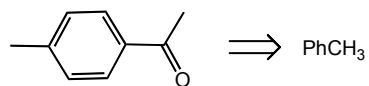
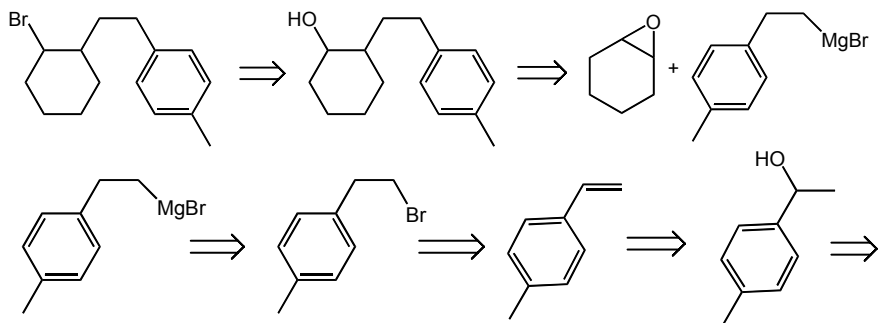
Ретросинтетический анализ:

b)

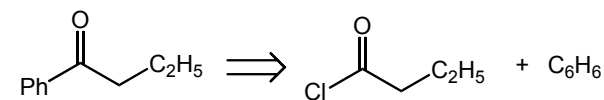
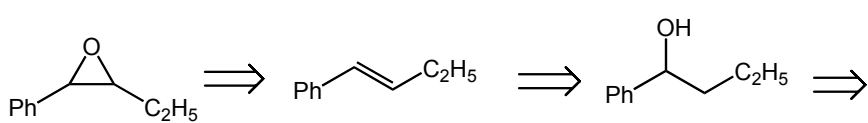
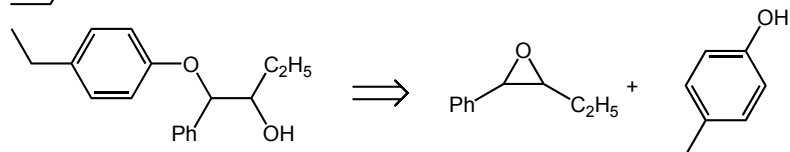
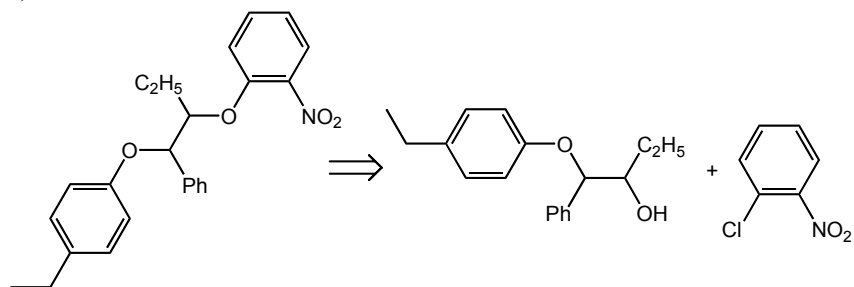


B)

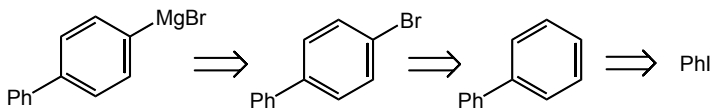
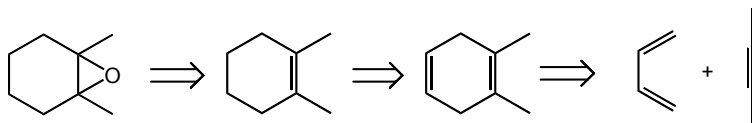
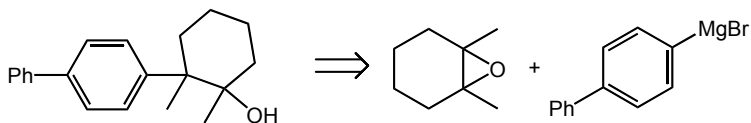
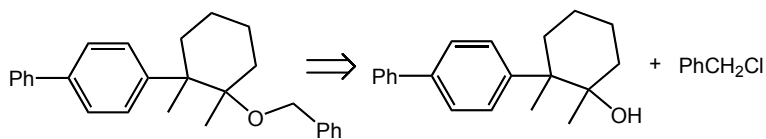




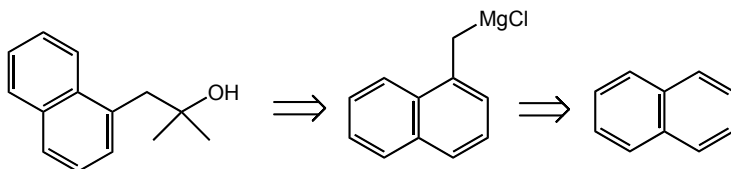
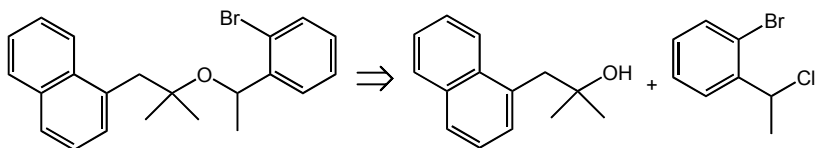
г)



д)

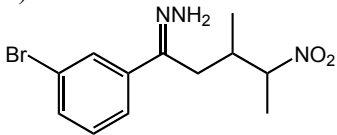
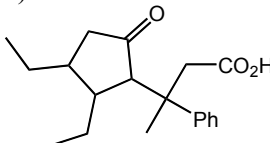
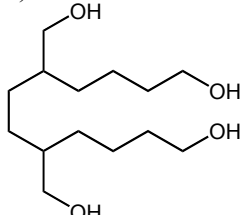
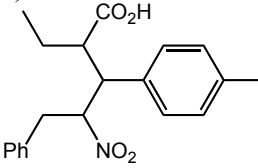
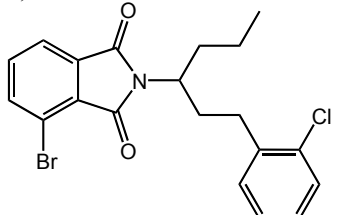
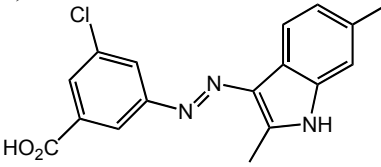


e)

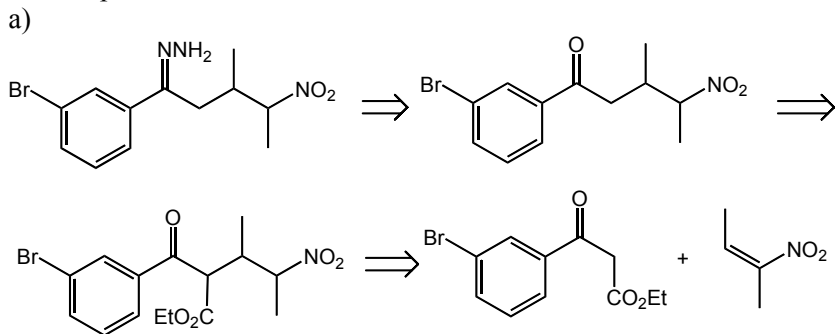


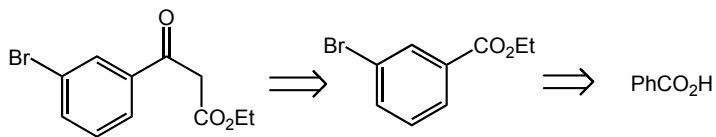
Весенняя сессия:

Предложить схему синтеза из неорганических и предлагаемых органических исходных реагентов соединения, структура которого прилагается.

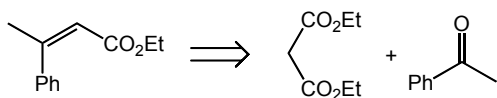
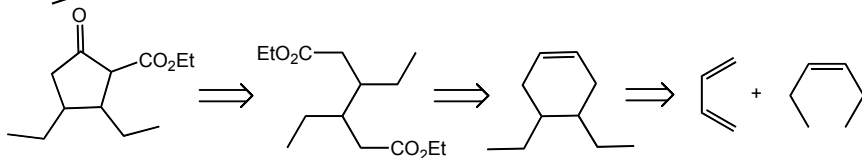
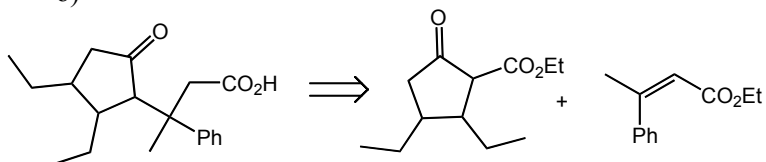
| | |
|---|---|
| <p>a)</p>  | <p>б)</p>  |
| <p>в)</p>  | <p>г)</p>  |
| <p>д)</p>  | <p>е)</p>  |

Ретросинтетический анализ:

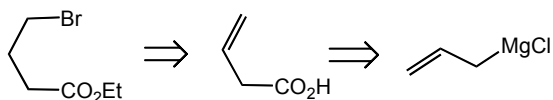
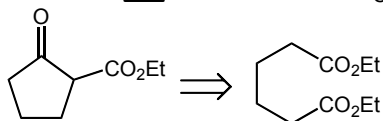
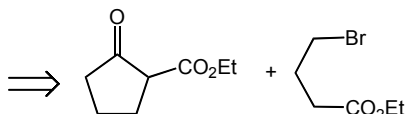
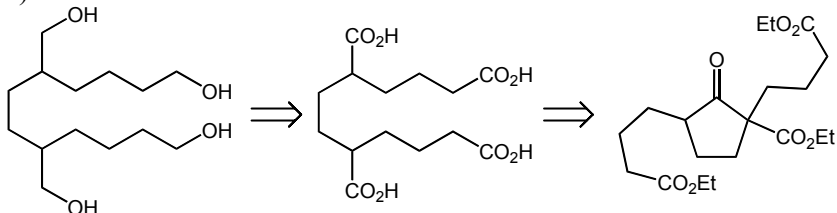


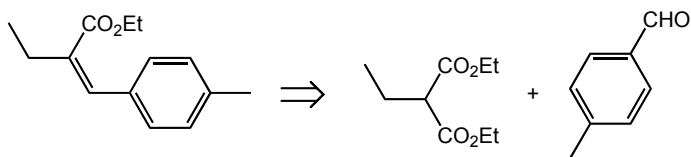
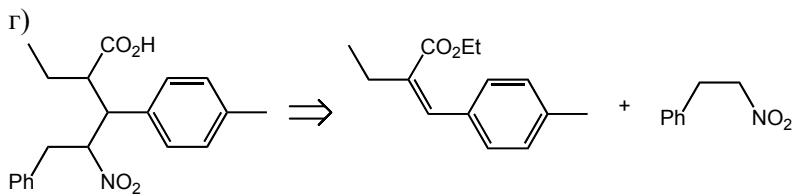


6)

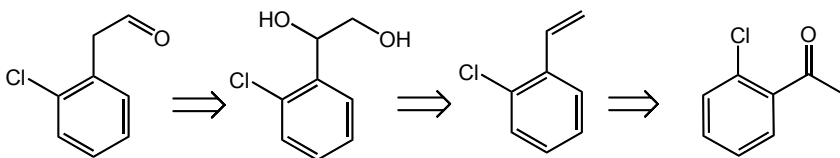
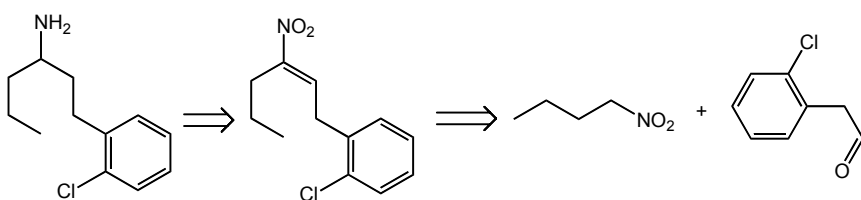
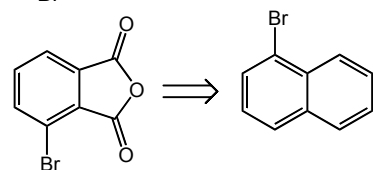
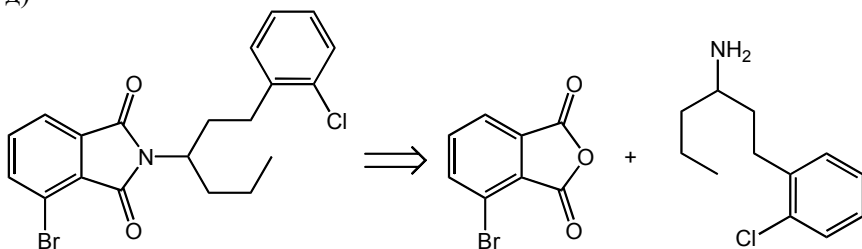


B)





Д)



e)

