



**Федеральное агентство научных организаций (ФАНО)  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского  
Российской академии наук  
(ИОХ РАН)**



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Института  
М.П. Егоров

«10.07» 2017 г.

**Рабочая программа дисциплины**

**Современная органическая химия**

по направлению подготовки - 04.06.01 Химические науки  
(уровень подготовки кадров высшей квалификации)

*02.00.04 Физическая химия*

*02.00.10 Биоорганическая химия*

*02.00.15 Кинетика и катализ*

Москва

2017 год

Рабочая программа составлена на основании федерального государственного образовательного стандарта высшего образования по направлению подготовки кадров высшей квалификации 04.06.01 Химические науки, утвержденного приказом Министерства образования и науки Российской Федерации от 30.07.2014 № 869.

**Разработчики:**

К.х.н. Туманов В.В.

**Рецензент:**

К.х.н. Ройтерштейн Д.М.

Программа принята на заседании Ученого совета ИОХ РАН

Протокол № от «*В*» *июня* 2017 г.

Ученый секретарь:

Кандидат химических наук *И.К. Коршевец* И.К. Коршевец

## **1. Цели и задачи освоения дисциплины**

Цели дисциплины: Подготовить аспирантов, специализирующихся в области органической химии, к научно-исследовательской деятельности, связанной с разработкой и применением методов современной органической химии в получении практически важных органических и элементоорганических соединений.

Задачи дисциплины: Создание углубленного представления о современной органической химии и ее месте среди других химических наук, в синтезе биологически активных веществ и новых катализаторов. Освоение теоретических основ органической химии, базовых принципов дизайна функциональных молекул и методах их исследования. Формирование глубокого понимания общих закономерностей органического синтеза. Обучение навыкам теоретического анализа результатов экспериментальных исследований в области химии, методам планирования эксперимента и обработки результатов, систематизирования и обобщения как уже имеющейся в литературе, так и самостоятельно полученной в ходе исследований информации.

## **2. Место дисциплины в структуре ООП.**

Настоящая дисциплина «Современная органическая химия» - модуль основной профессиональной образовательной программы высшего образования – программы подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре по направлению подготовки 04.06.01 – Химические науки по специальностям 02.00.04 Физическая химия, 02.00.10 Биоорганическая химия, 02.00.15 Кинетика и катализ

Обучающийся по данной дисциплине должен иметь фундаментальные представления по органической химии. Для изучения данной дисциплины необходимо высшее образование с освоением курса органической химии для химических специальностей.

## **3. Требования к результатам освоения дисциплины.**

В рамках данной дисциплины углубляются и развиваются следующие компетенции:

***Универсальные компетенции:***

способность проектировать и осуществлять комплексные исследования, в том числе междисциплинарные, на основе целостного системного научного мировоззрения с использованием знаний в области истории и философии науки (УК-2);

**Общепрофессиональные компетенции:**

способность самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в Органической химии с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий (ОПК-1).

**Профессиональные компетенции:**

способность организовывать проведение экспериментов и испытаний, проводить их обработку и анализировать их результаты, обобщать в виде научных статей для ведущих профильных журналов (ПК-3);

готовность к созданию новых экспериментальных установок для проведения лабораторных практикумов, к разработке учебно-методической документации для проведения учебного процесса (ПК-4).

**4. Структура и содержание дисциплины.**

Общая трудоемкость дисциплины составляет 7 зачетных единиц (252 часа).

Дисциплина изучается на 1-м году аспирантуры. Дисциплина состоит из 7 разделов.

4.1. Структура дисциплины.

№ п/п	Наименование дисциплины	Объем учебной работы (в часах)						Вид итогового контроля	
		Всего	Всего аудит.	Из аудиторных			КСР.		Сам. работа
				Лекц.	Лаб.	Прак.			
1	Современная органическая химия	144	72	36	-	36	18	54	зачет

4.2. Содержание дисциплины

4.2.1. Разделы дисциплины и виды занятий

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Виды учебной работы, и трудоемкость (в часах)				Самостоятельная работа
		Лек.	Лаб.	Пр.	КСР	
1	Классификация и строение органических соединений.	2		2		
2	Пространственное строение органических соединений. Стереохимия	2	-	2	6	4
3	Кислоты и основания в органической химии.	2	-	2		8
4	Изучение механизмов органических реакций. Кинетика химических реакций.	2	-	2		4
5	Нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода.	2	-	2		8
6	Электрофильное присоединение по кратной связи и элиминирование.	2	-	2	6	8
7	Присоединение по карбонильной группе.	2	-	2		4
8	Электрофильное замещение в ароматическом ряду.	2	-	2	6	4
9	Нуклеофильное замещение в ароматическом ряду.	2		2		4
10	Основы химии металлоорганических соединений.	2		2		4
11	Радикальные реакции	2		2		2
12	Синхронные реакции	2		2		2
13	Реакции с участием карбенов и нитренов. Карбеноиды	2		2		2
14	Реакции восстановления органических соединений	2		2		
15	Реакции окисления	2		2		
16	Химия гетероциклических соединений	2		2		
17	Химия основных классов природных соединений	2		2		
18	Основы органического синтеза	2		2		

#### 4.2.2 Содержание разделов дисциплины

##### *Содержание лекционного курса:*

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела (темы)		Форма проведения занятий
1	Классификация и строение органических соединений.	1.1	Предмет органической химии. Особенности строения углеродного скелета. Понятие функциональной группы.	Лекции
		1.2	Описание органических молекул (метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей). Модель гибридизации АО, $\sigma$ - и $\pi$ -связи. Теория резонанса.	
		1.3	Электронные эффекты заместителей. Индуктивные и мезомерные эффекты. Концепция степени окисления для органических соединений.	
		1.4	Спектральные методы анализа в органической химии (ЯМР, УФ, ИК). Основные принципы, возможности методов. Масс-спектрометрия как метод анализа органических соединений. Рентгеноструктурный анализ органических соединений.	
2	Пространственное строение органических соединений. Стереохимия	2.1	Понятие о конформациях и конфигурациях органических соединений. Способы изображения молекул (проекция Ньюмена, Фишера). Конформации циклических соединений.	Лекции
		2.2	Энантиомерия и диастереомерия. Виды хиральности. Абсолютная и относительная конфигурации. Мезоформы. Стереизомерия в каркасных структурах.	
3	Кислоты и основания в органической химии.	3.1	Протолитическая теория Брэнстеда-Лоури. Сила кислот и оснований. Понятие о сопряженных основаниях и сопряженных кислотах. Влияние электронных и стерических эффектов на кислотность. Понятие кинетической кислотности.	Лекции
		3.2	Теория Льюиса. Донорно-акцептонные взаимодействия. Теория ЖМКО Пирсона. Поляризуемость ионов и молекул. Нуклеофилы и электрофилы. Конкуренция нуклеофильности и основности. Факторы,	

			определяющие силу нуклеофилов и электрофилов.	
4	Изучение механизмов органических реакций. Кинетика химических реакций.	4.1	Способы определения механизмов. Реакционноспособные интермедиаты: карбокатионы, карбанионы, радикалы, карбены, нитрены (стабильность и синтетические эквиваленты). Неклассические карбокатионы.	Лекции
		4.2	Скорость реакции как функция нуклеофильности и электрофильности субстратов. Сравнение кинетических параметров для разных функциональных групп.	
5	Нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода.	5.1	Механизмы нуклеофильного замещения (бимолекулярный и мономолекулярный). Пространственные и электронные эффекты. Уходящие группы, понятие нуклеофугности и электрофугности. Обращение конфигурации и рацемизация. Внутренний барьер.	Лекции
		5.2	Различные виды нуклеофилов. Амбидентные нуклеофилы. Электрофильное содействие. Стереохимия реакций замещения. Анхимерное содействие.	
6	Электрофильное присоединение по кратной связи и элиминирование.	6.1	Кратная связь как нуклеофил. Механизмы присоединения, правило Марковникова и случаи его нарушения. Типы электрофилов. Катионоидные интермедиаты в $Ad_E$ реакциях. Ониевые ионы. Сторонние нуклеофилы.	Лекции
		6.2	Катионные перегруппировки и циклизации. Электрофильное присоединение к диенам и другим сопряженным системам.	
		6.3	Реакции элиминирования, сравнение механизмов. Правило Зайцева. Конкуренция реакций замещения и элиминирования. Элиминирование по Гофману. Элиминирование по Коупу.	
7	Присоединение по карбонильной группе.	7.1	Карбонильные соединения и их производные (ацетали, имины, нитрилы) как электрофилы: общая характеристика. Механизмы присоединения по поляризованным кратным связям. Электронные и пространственные эффекты. Обратимое присоединение, критерии обратимости.	Лекции
		7.2	Гетероатомные нуклеофилы. Получение и разложение ацеталей, тиоацеталей, оснований Шиффа.	

		Производные карбоновых кислот. Реакция этерификации. Ацилирование O-, N-, S-нуклеофилов.	
		7.3 C-нуклеофилы, присоединение карбанионов. Обращение полярности по Кори-Зеебаху. Бензоиновая конденсация.	
		7.4 Реактивы Гриньяра и литийорганические соединения как нуклеофилы.	
		7.5 Кето-енольная таутомерия, получение енолятов, сравнение их нуклеофильности. Альдольная конденсация. Сложноэфирная конденсация Кляйзена.	
		7.6 Перекрестная альдольная конденсация. Направленная конденсация, стереохимия реакции. Правило Крама, модель Фелкина-Ана. Силиленоляты и литиевые еноляты. Реакция Мукаймы. Енамины как нуклеофилы. Реакция Манниха.	
		7.7 Присоединение илидов фосфора и серы. Реакция Виттига и родственные реакции. Регио- и стереоселективность. Реакция Кори-Чайковского.	
		7.8 Сопряженное присоединение. Реакция Михаэля. Субстраты Михаэля в реакциях C-C сочетания. Анионная полимеризация акцепторных алкенов.	
		7.9 Гидрид-ион как нуклеофил. Восстановление карбонильных соединений до спиртов и аминов.	
8	Электрофильное замещение в ароматическом ряду.	8.1 Ароматичность, общие представления. Правило Хюккеля. Диаграммы Фроста. Описание бензола в терминах ММО. Ароматичность заряженных частиц и гетероциклов. ЯМР как метод оценки ароматичности. Антиароматичность, структурные особенности циклических полиенов.	Лекции
		8.2 Механизм электрофильного замещения. Типы электрофилов, региоселективность замещения. Направляющее действие заместителей. Устойчивость s-комплексов. Согласованное и несогласованное действие заместителей. Алкилирование и ацилирование по Фриделю-Крафтсу.	
9	Нуклеофильное замещение в	9.1 Механизм присоединения-отщепления. Комплекс Мейзенгеймера. Активность уходящих групп в реакциях	Лекции



	ароматическом ряду.		замещения.	
		9.2	Ариновый механизм. Региоселективность замещения в неактивированных системах.	
		9.3	Викариозное замещение водорода. Кинетические особенности реакции.	
10	Основы химии металлоорганических соединений.	10.1	Литий-, магний-, медь-, цинк-, кадмий-, ртуть-, церий-органические соединения (общее рассмотрение). $\pi$ -Комплексы переходных металлов – орбитальное рассмотрение.	Лекции
		10.2	Палладий-катализируемые реакции кросс-сочетания. Основные стадии каталитических циклов. Региоселективность, требования к субстратам.	
		10.3	Реакции присоединения по кратным связям, катализируемые комплексами переходных металлов. Титан-органические реагенты. Реакция Кулинковича. Полимеризация алкенов на катализаторах Циглеру-Натта.	
		10.4	Метатезис алкенов и енинов: общие представления, механизм, хемоселективность.	
11	Радикальные реакции	11.1	Источники свободных радикалов. Цепное радикальное замещение. Классификация реагентов.	Лекции
		11.2	Радикальное присоединение по кратным связям. Примеры каталитических циклов. Радикальные реакции С-С сочетания. Хемо- и региоселективность присоединения.	
		11.3	Восстановление кратных связей металлами. Типы субстратов. Восстановление по Берчу. Пинаконовое восстановление. Ацилоиновая конденсация.	
12	Синхронные реакции	12.1	Сигматропные перегруппировки, общие представления. Механизмы, орбитальные требования. Перегруппировки Кляйзена, Коупа. Принцип сохранения орбитальной симметрии.	Лекции
		12.2	Реакция Дильса-Альдера. Орбитальное рассмотрение. Стереохимия. Электронные требования. Эндо-правило Альдера. Гетерореакция Дильса-Альдера.	
		12.3	Диполярное циклоприсоединение. Типы 1,3-диполей и диполярофилов. Озонолиз.	

		12.4	Основы фотохимии. Диаграммы Яблонского. [2+2] циклоприсоединение. Орбитальные требования. Способы активации субстратов.	
		12.5	Электроциклические реакции. Реакция Назарова. Стереохимия.	
13	Реакции с участием карбенов и нитренов. Карбеноиды	13.1	Реакционная способность карбенов и карбеноидов. Способы генерации карбенов. Диазосоединения. Реакции циклопропанирования. Реакция Симмонса-Смита, механизм, стереохимические особенности.	Лекции
		13.2	Нитрены – способы генерации. Нитреновые перегруппировки: Гофман, Курциус, Шмидт. Реакция Штаудингера. Перегруппировка Бекмана.	
14	Реакции восстановления органических соединений	14.1	Гидридные восстановители. Пространственные эффекты. Восстановление боранами. Реагент Кори-Бакши-Шибаты.	Лекции
		14.2	Реакции гетерогенного гидрирования. Катализатор Линдлара. Восстановление атомарным водородом. Ионное гидрирование. Реакция Клеменсена. Реакция Кижнера-Вольфа.	
15	Реакции окисления	15.1	Окисление спиртов. Реагент Джонса и другие производные хрома (VI). Окисление по Сверну и Моффату.	Лекции
		15.2	Реакции эпоксидирования и гидроксирования. Подходы к асимметрическому синтезу эпоксидов и вицинальных диолов.	
		15.3	Окисление углеводов (общее рассмотрение).	
16	Химия гетероциклических соединений	16.1	Ароматичность гетероциклических соединений. Пяти- и шестичленные гетероциклы. Кислотно-основные свойства гетероциклов. Таутомерия азолов.	Лекции
		16.2	Основные методы синтеза гетероциклических соединений. Ретросинтетический анализ в синтезе гетероциклов.	
17	Химия основных классов природных соединений	17.1	Стереохимия углеводов. Мутаротация. Гликозилирование. Анхимерное содействие. Защитные группы в химии углеводов. Окисление и восстановление углеводов. Углеводы как природные источники	Лекции

			хиральности.	
		17.2	Стереохимия аминокислот. Способы получения аминокислот. Химические свойства аминокислот. Пептиды и белки. Органокатализ. Ферментативный катализ.	
		17.3	Жиры и фосфолипиды. Жирные кислоты. Простагландины. Терпены: особенности строения, биосинтез, распространение в природе. Стероиды.	
18	Основы органического синтеза	18.1	Линейная схема синтеза. Защитные группы для различных соединений.	Лекции
		18.2	Основные направления промышленного органического синтеза. Фармацевтическая промышленность. Поиск новых лекарственных препаратов.	

## ПРАКТИЧЕСКИЕ (СЕМИНАРСКИЕ) ЗАНЯТИЯ

№ семинара п/п	№ раздела дисциплины	<u>ТЕМЫ ПРАКТИЧЕСКИХ (СЕМИНАРСКИХ) ЗАНЯТИЙ</u>
1	1.1	<p>Типы углеродного скелета. Классификация соединений по функциональным группам. Старшинство функциональных групп. Номенклатура ациклических соединений.</p> <p>Номенклатура бициклов. Сокращенные обозначения заместителей. Программные средства для генерации систематического названия органического соединения.</p>
2	1.2	<p>Метод валентных связей, <math>\sigma</math>- и <math>\pi</math>- связи. Модель гибридизации АО. Явление сопряжения. Типы сопряжения (<math>\pi</math>-<math>\pi</math>, р-<math>\pi</math>, п-<math>\pi</math>). Резонансные структуры для различных объектов. Расчет среднего порядка связи и энергии сопряжения. Делокализация заряда.</p>
3	1.3	<p>Электронные эффекты заместителей. Индуктивные и мезомерные эффекты в неорганической и органической химии. Зависимость эффекта от природы заместителя и строения углеродного скелета. Распределение электронной плотности. Расчет степени окисления для органических соединений.</p>
4	1.4	<p>Описание органических соединений в терминах ММО. Типы перекрытия орбиталей. Отбор по симметрии. Метод Хюккеля и метод граничных орбиталей Фукуи.</p> <p>Ароматичность. Орбитальное рассмотрение ключевых функциональных групп. Зависимость энергий ВЗМО и НСМО от различных факторов. Аномерный эффект.</p>
5	1.5	<p>ИК-спектроскопия как способ оценки прочности связи. Силовые постоянные. Характеристические колебания функциональных групп. Масс-спектрометрия как метод анализа органических соединений. Масс-спектры высокого разрешения. Рентгеноструктурный анализ органических соединений. Способы выращивания кристаллов.</p>
6	1.6	<p>Спектроскопия ЯМР как основной метод установления строения органических соединений. Связь химического сдвига с электронной плотностью вокруг ядра. Эффекты анизотропии. Решение задач на расшифровку спектров ЯМР.</p>
7	2.1	<p>Конформационные переходы органических соединений. Конформационные диаграммы. Проекция Ньюмена.</p>

		Конформеры и ротамеры. Стерические эффекты заместителей. Угловое напряжение в малых циклах. Конформации циклических соединений. Конформации циклогексана и конденсированных систем. Диаксиальные взаимодействия. Определение выгодных конформаций.
8	2.2	Энантиомерия. Различные источники хиральности. Правила Кана-Ингольда-Прелога. Абсолютная конфигурация. Диастереомерия. Мезо-формы. Стереохимия углеводов и аминокислот. DL-номенклатура.
9	3.1	Протолитическая теория Брэнстеда-Лоури. Понятие о сопряженных основаниях и сопряженных кислотах. Сила кислоты как функция стабильности аниона. Углеводороды как кислоты. Суперкислоты. Влияние электронных и стерических эффектов на кислотность. Роль растворителя в кислотно-основных взаимодействиях.
10	3.2	Теория Льюиса. Донорно-акцепторные взаимодействия. Теория ЖМКО Пирсона. Поляризуемость ионов и молекул. Нуклеофилы и электрофилы. Конкуренция нуклеофильности и основности. Стерически нагруженные основания ( $\text{KO}^t\text{Bu}$ , LDA, LiHMDS, DBU, DBN).
11	4.1	Способы определения механизмов. Реакционноспособные интермедиаты: карбокатионы, карбанионы, радикалы, карбены, нитрены (стабильность и синтетические эквиваленты).
12	4.2	Скорость реакции как функция нуклеофильности и электрофильности субстратов. Сравнение кинетических параметров для разных функциональных групп.
13	5.1	Сравнение нуклеофильности различных соединений. Пространственные и электронные эффекты. Уходящие группы. Галогены как уходящие группы. Реакция Финкельштейна. Протонирование – как простейший способ активации гидроксильной группы. Производные сульфокислот как уходящие группы (мезилаты, тозилаты, трифлаты, брозилаты, нозилаты). Галогениды неметаллов как деоксогалогенирующие реагенты. Реакция Мицунобу. Реакция Арбузова.
14	5.2	Различные виды нуклеофилов. Амбидентные нуклеофилы. Реакция Корнблюма. Синтез простых эфиров по Вильямсону. Алкилирование аминов. Синтез Габриэля. Раскрытие эпоксидов. Каскады реакций замещения. Перегруппировка Пейна. Аллильная перегруппировка.
15	6.1	Гидратация алкенов. Присоединение галогеноводородов, галогенов, интергалогенидов. Правило Марковникова и случаи его нарушения. Ониеиевые ионы и стереохимия их образования и

		раскрытия. Сторонние нуклеофилы. Оксигалогенирование. Иодлактонизация. Катионная полимеризация.
16	6.2	Катионные перегруппировки. Пинаколиновая перегруппировка. Оксимеркурирование. Гидратация алкинов. Реакция Кучерова. Электрофильное присоединение к диенам и другим сопряженным системам.
17	6.3	Неэлектрофильные реакции алкенов. Гидрирование и гидроборирование. Получение спиртов. Восстановление алкинов на катализаторе Линдлара. Гомогенное гидрирование (без механизма).
18	6.4	Реакции элиминирования и условия их проведения. Правило Зайцева. Дегидратация спиртов. Конкуренция реакций замещения и элиминирования. Ненуклеофильные основания. Элиминирование по Гофману. Элиминирование по Коупу.
19	7.1	Активность карбонильных соединений как электрофилов: электронные и пространственные эффекты. Геминальные диолы и правило Эрленмейера.
20	7.2	Различные типы нуклеофилов. Получение ацеталей и тиоацеталей. Ацетали как защищенные карбонильные соединения. Обращение полярности по Кори-Зеебаху. Получение циангидринов. Бензоиновая конденсация.
21	7.3	Взаимодействие карбонильных соединений с азотосодержащими нуклеофилами. Основания Шиффа. Енамины. Оксимы. Гидразоны. Аналоги карбонильной группы.
22	7.4	Производные карбоновых кислот. Реакция этерификации. Ацилирование O-, N-, S-нуклеофилов. Гидролиз производных карбоновых кислот. Кислотный и основной катализ. Карбонилдиимидазол в реакциях ацилирования.
23	7.5	Реактивы Гриньяра и литийорганические соединения как нуклеофилы.
24	7.6	Кето-енольная таутомерия. Неенолизируемые карбонильные соединения. Альдольная конденсация. Правило Крама. Сложноэфирная конденсация Кляйзена. Реакция Перкина. Конденсация Дикмана. Реакция Дарзана. Эпоксидирование по Кори-Чайковскому. Синтез Арндта-Эйстера.
25	7.7	Соединения с активной метиленовой группой. Конденсация Кневенагеля. Реакция Анри. Синтезы на основе малонового и ацетоуксусного эфиров. Галоформная реакция.
26	7.8	Перекрестная альдольная конденсация. Силиленоляты и литиевые еноляты. Реакция Мукаймы. Енамины как нуклеофилы.

		Реакция Манниха.
27	7.9	Реакция Виттига и родственные реакции. Границы применимости реакции Виттига. Реакция Хорнера-Уодсворта-Эммонса. Реакции Петерсена и Джула-Качинского.
28	7.10	Сопряженное присоединение. Реакция Михаэля. Медьорганические соединения. Аннелирование по Робинсону. Субстраты Михаэля. Анионная полимеризация акцептоных алкенов.
29	7.11	Гидрид-ион как нуклеофил. Проблема основности. Гидридные восстановители. Боргидриды и алюмогидриды. ДИБАЛ-Н. Перенос гидрид-иона. Реакция Канницаро.  Реакция Тищенко. Восстановление по Лейкарту. Окисление по Меервейну-Пондорфу-Верлею и восстановление по Оппенауэру.
30	8.1	Реакции протонирования, нитрования, галогенирования, алкилирования и ацилирования по Фриделю-Крафтсу, сульфирования, азосочетания. Нитрование ацидофобных субстратов. Реакции формилирования. Проблема иодирования и трифторметилирования.
31	8.2	Направляющее действие заместителей. Замещение в фенолах и анилинах. Замещение в гетероциклах и конденсированных системах. Ипсо-замещение.
32	9.1	Замещение в солях диазония. Реакции Зандмейера и Шимана. Азосочетание.
33	9.2	Механизм присоединения-отщепления. Комплекс Мейзенгеймера. Активность уходящих групп в реакциях замещения.
34	9.3	Ариновый механизм. Способы генерации и фиксации дегидробензола.
35	9.4	Викариозное замещение водорода. Нуклеофилы, содержащие уходящие группы.
36	10.1	Способы получения металлоорганических соединений. Металлирование и переметаллирование. Внедрение металлов.
37	10.2	Палладий-органические соединения. Реакции кросс-сочетания. Реакции Кумады, Сузуки, Стилле, Соногаширы, Негиши. Реакция Хека.
38	10.3	Каталитическое гидрирование на гомогенных катализаторах. Катализатор Уилкинсона. Асимметрическое гидрирование.

39	10.4	Карбонилирование. Вакер-процесс.
40	10.5	Метатезис алкенов и енинов. Катализаторы Граббса и Ховейды. Получение линейных и циклических макромолекул по реакции метатезиса.
41	11.1	Галогенирование, сульфогалогенирование и нитрование алканов. Галогенирование в аллильное и бензильное положение. Радикальное окисление. Кумольный метод получения фенола.
42	11.2	Радикальное присоединение. Эффект Караша. Радикальная полимеризация алкенов. Присоединение тиолов и селенолов. Радикальные перегруппировки. Радикальные реакции С-С сочетания.
43	11.3	Восстановление металлами. Восстановление по Буво-Блану. Восстановление по Берчу. Пинаконовое восстановление. Ацилоиновая конденсация. Реакция МакМурри.
44	12.1	Сигматропные перегруппировки. Перегруппировки Кляйзена, Коупа. Винилциклопропановая перегруппировка. Реакции декарбоксилирования. Реакция Овермана.
45	12.2	Реакция Дильса-Альдера. Сравнение реакционной способности различных диенов и диенофилов. Стереохимия. Ретро-реакция Дильса-Альдера. Гетерореакция Дильса-Альдера. Получение гетероциклов.
46	12.3	Диполярное циклоприсоединение. Озонолиз. Гидроксилирование. Реакция Пехмана. Эволюция методов гидроксилирования. Клик-реакция Шарплеса.
47	12.4	[2+2] Циклоприсоединение. Получение циклобутанов.
48	12.5	Электроциклические реакции. Реакция Назарова.
49	13.1	Способы генерации карбенов. Диазосоединения. Диазоперенос. Реакции циклопропанирования. Реакция Симмонса-Смита.
50	13.2	Нитрены – способы генерации. Нитреновые перегруппировки: Гофман, Курциус, Шмидт. Реакция Штаудингера. Перегруппировка Бекмана.
51	14.1	Гидридные восстановители. Пространственные эффекты. Восстановление боранами. Реагент Кори-Бакши-Шибаты.
52	14.2	Реакции гетерогенного гидрирования. Катализатор Линдлара. Восстановление атомарным водородом. Ионное гидрирование. Реакция Клеменсена. Реакция Кижнера-Вольфа.



53	15.1	Окисление спиртов. Реагент Джонса и другие производные хрома(VI). Окисление по Сверну и Моффату.
54	15.2	Реакции эпоксидирования и гидроксирования. Подходы к асимметрическому синтезу эпоксидов и вицинальных диолов.
55	16.1	Пяти- и шестичленные гетероциклы. Номенклатура гетероциклов. Кислотно-основные свойства гетероциклов. Таутомерия азолов.
56	16.2	Электрофильное и нуклеофильное замещение в гетероциклах. Механизм ANRORC. Восстановление гетероциклов.
57	16.3	Основные методы синтеза гетероциклических соединений. Синтез Пааля-Кнорра. Синтез Ганча. Синтез индолов по Фишеру, Бартоли, Неницеску, Маделунгу. Реакция Скраупа. Реакция Бишлера-Напиральски. 1,3-Диполярное циклоприсоединение как метод синтеза пятичленных гетероциклов.
58	17.1	Гликозилирование как ключевая стадия в углеводном синтезе. Защитные группы в химии углеводов. Окисление и восстановление углеводов.
59	17.2	Стереохимия аминокислот. Способы получения аминокислот. Химические свойства аминокислот. Пептиды и белки. Органокатализ. Ферментативный катализ.
60	17.3	Жиры и фосфолипиды. Жирные кислоты. Простагландины. Терпены. Стероиды – стереохимия и подходы к синтезу.
61	18.1	Постановка и снятие защитных групп.
62	18.2	Ретросинтетический анализ. Синтоны и ретроны. Разбор полных синтезов природных соединений.

## 5. Образовательные технологии

1. Активные образовательные технологии: лекции, семинары и практические работы.
2. Сопровождение лекций визуальным материалов в виде слайдов, подготовленных с использованием современных компьютерных технологий с использованием программных пакетов MsPowerpoint, ChemDraw для создания презентаций, проецируемых на экран с помощью видеопроектора, а также результатов компьютерного моделирования физикохимических процессов.
3. Проведение практических работ в научной лаборатории, участие обучаемых в научной работе и выполнении исследовательских проектов.

4. Использование специального программного обеспечения и интернет-ресурсов для обучения в ходе практических и самостоятельных работ.

## **6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы аспирантов. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины.**

Виды самостоятельной работы: в домашних условиях, в читальном зале библиотеки, на компьютерах с доступом к базам данных и ресурсам Интернет, в лабораториях с доступом к лабораторному оборудованию и приборам.

Самостоятельная работа подкрепляется учебно-методическим и информационным обеспечением, включающим учебники, учебно-методические пособия, конспекты лекций, учебное и научное программное обеспечение, ресурсы Интернет.

Форма контроля знаний – три контрольных и экзамен в конце курса, включающий теоретические вопросы и задачу.

### **ПРИМЕРНЫЙ ПЕРЕЧЕНЬ ТЕМ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ**

1. Классификация и строение органических соединений. Номенклатура. Конформационный анализ. Физико-химические методы анализа органических соединений.
2. Нуклеофильное замещение и реакции элиминирования. Нуклеофильное присоединение по кратным связям.
3. Электрофильное присоединение по кратным связям. Электрофильное замещение в ароматических соединениях.
4. Радикальные реакции. Реакции окисления и восстановления.
5. Металлокомплексный катализ.
6. Перициклические и электроциклические реакции.
7. Химия гетероциклических и природных соединений.
8. Ретросинтетический анализ и защитные группы.

### **Вопросы к зачету**

1. Основные положения структурной теории органических соединений. Электронное строение органических молекул в терминах метода валентных связей и метода молекулярных орбиталей. Строение углеродного скелета. Модель гибридизации АО,  $\sigma$ - и

$\pi$ - связи. Теория резонанса. Электронные эффекты заместителей. Индуктивный и мезомерный эффекты.

2. Нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода. Механизмы нуклеофильного замещения (бимолекулярный и мономолекулярный). Стереохимия реакций замещения, обращение конфигурации и рацемизация. Межфазный катализ в реакциях нуклеофильного замещения.

3. Кислотность органических соединений, представления об O-H, N-H, C-H кислотности. Структурные факторы, влияющие на силу кислот и оснований.

4. Нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода. Пространственные и электронные эффекты заместителей в субстратах. Уходящие группы, понятие нуклеофильности и нуклеофугности. Анхимерное содействие. Примеры углеродных и гетероатомных электрофилов и нуклеофилов. Амбидентные нуклеофилы, факторы, определяющие региоселективность их реакций. Реакции Арбузова, Финкельштейна, Вильямсона. Проблема переалкилирования аминов, пути её решения.

5. Карбокатионы. Номенклатура. Строение и устойчивость. Типы, способы генерации, примеры реакционной способности. "Неклассические карбокатионы".

6. Реакции отщепления. Механизмы E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> и E<sub>1</sub>св. Пространственные и электронные эффекты заместителей в субстратах. Влияние свойств основания и условий проведения реакции на скорость и механизм реакции. Регио- и стереохимия реакций отщепления. Правила Зайцева и Гофмана. Условия, необходимые для протекания син-элиминирования. Конкуренция между реакциями элиминирования и нуклеофильного замещения.

7. Кислоты и основания Льюиса. Жесткие и мягкие кислоты и основания. Катализ органических реакций кислотами Льюиса (общий принцип). Поляризуемость ионов и молекул, теория ЖМКО Пирсона

8. Реакции электрофильного присоединения к алкенам (реакции Ad<sub>E</sub>). Классификация механизмов. Протонирование: гидратация, присоединение галогеноводородов и родственные процессы. Механизм реакции: стадийность,  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексы. Региоселективность присоединения. Правило Марковникова. Карбокатионные перегруппировки и циклизации. Электрофильное присоединение с последующим отщеплением. Электрофильное алкилирование. Катионная полимеризация алкенов.

9. Механизмы органических реакций. Классификация механизмов. Понятие о лимитирующей стадии реакции, конкурирующих процессах, селективности. Кинетический и термодинамический контроль.

10. Электрофильное присоединение к алкенам. Стереохимия присоединения галогенов и сульфенгалогенидов, "ониевые" ионы. Галогенирующие реагенты. Равновесие между открытыми и мостиковыми ионами: влияние природы алкена и электрофила. Реакции сопряженного электрофильного присоединения. Эпоксидирование алкенов надкислотами и перекисями.

11. Типы механизмов органических реакций. Гетеролитический разрыв связей, общая концепция, примеры реакций гетеролитического разрыва связей C-X и C-C. Представления о методах определения механизмов
12. Электрофильное присоединение к алкенам и алкинам. Гидроборирование: механизм, стереохимия, регио- и хемоселективность. Селективные гидроборирующие реагенты. Превращение алкилборанов в спирты и алкилгалогениды. Особенности реакций протонирования и галогенирования алкинов (сравнение с алкенами). Меркурирование алкенов: механизм реакции и ее синтетическое применение..
13. Применение методов спектроскопии в органической химии: ИК- и УФ-спектроскопия. Основные принципы и применение методов для идентификации органических соединений. Масс-спектрометрический анализ органических соединений.
14. Карбонильные соединения. Строение карбонильной группы. Карбонильные соединения и их производные как электрофилы: общая характеристика. Механизмы присоединения по поляризованным C=X связям. Карбонильная группа как электрофил и как нуклеофил (общий принцип). Электронные и пространственные эффекты. Обратимое
15. Спектральные методы анализа в органической химии. Физические основы и возможности методов  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии в установлении строения органических соединений.
16. Карбонильная группа как электрофил. Присоединение к карбонильной группе O-, N- и S- нуклеофилов (кислотный и основной катализ). Получение и разложение ацеталей, тиоацеталей, оснований Шиффа. Восстановление по Кижнеру – Вольфу. Перегруппировка Бекмана. Окисление по Байеру – Виллигеру.
17. Нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода. Соотношение понятий «нуклеофильность» и «основность». Факторы, определяющие реакционную способность нуклеофильного реагента. Методы образования связей C-Hal, C-N, C-S, C-P в реакциях нуклеофильного замещения.
18. Реакции нуклеофильного замещения у карбонильной группы производных карбоновых кислот. Производные карбоновых кислот: механизмы присоединения-отщепления по поляризованным группам общего строения Y-C=X. Реакции этерификации (различные механизмы) и переэтерификации, ацилирование O-, N-, S-нуклеофилов (кислотный, основной и нуклеофильный катализ). Диазометан как нуклеофил (реакция Арндта – Эйстерта). Перегруппировка Курциуса и родственные реакции (перегруппировки Гофмана и Шмидта).
19. Электрофилы: основные представления и примеры. Соотношение понятий электрофильности и кислотности. Факторы, определяющие реакционную способность электрофильного реагента. Методы образования связей C-Hal, C-O, C-S в реакциях электрофильного присоединения.
20. Карбонильная группа как электрофил. Присоединение металлоорганических реагентов (RLi, RMgX и т. п.) к карбонильным соединениям: механизм. Присоединение к сложным

эфирам и амидам: хемоселективность. Амиды Вайнреба. Применение церийорганических производных. Ацетиленид-ион как нуклеофил (реакция Фаворского – Реппе).

21. Карбанионные реагенты. Перечислите различные типы карбанионных реагентов, способы их генерации и обсудите примеры реакционной способности.

22. Карбонильная группа как электрофил в реакциях с карбанионными реагентами. Нитроалканы в реакциях конденсации (реакция Анри). Взаимодействие карбонильных соединений с илидами серы (реакция Кори – Чайковского) и фосфора. Механизм реакций Виттига и Хорнера – Уодсворта – Эммонса. Стереоселективность образования C=C связи в реакциях Виттига и Хорнера. Другие способы олефинирования (реакции Петерсена и Джулиа).

23. Стереохимия органических соединений. Понятие о конформациях и конфигурациях органических соединений. Способы изображения молекул (проекция Ньюмена, Фишера).

24. Кето-енольная таутомерия. Влияние структурных факторов и растворителя на положение кето-енольного равновесия. Смещение кето-енольного равновесия под действием кислот и оснований. Реакции изотопного обмена и рацемизации при  $\alpha$ -карбонильном атоме углерода. Нитрозирование, сульфенилирование и галогенирование кетонов (получение 1,2-дикетонов и  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов). Перегруппировка Фаворского. Галоформная реакция.

25. Стереохимия карбоциклов. Особенности геометрии малых циклов. Угловые и торсионные напряжения. Конформации циклических соединений. Стереоизомерия в каркасных структурах. Экваториальные и аксиальные связи. Пространственная изомерия замещенных циклогексанов. Цис-/транс-сочленение циклов и цис-/транс-изомерия. Аномерный эффект. Стереохимия нуклеофильного замещения и нуклеофильного присоединения для карбоциклов.

26. Енолят-анионы: методы генерирования, регио- и стереоселективность генерации енолятов. Енолят-ионы – амбидентные нуклеофилы. Факторы, определяющие O/C-региоселективность в реакциях енолятов с различными электрофильными реагентами. Силилирование енолятов.

27. Ароматичность: общие представления. Правило Хюккеля. Диаграммы Фроста. Описание бензола в терминах ММО. Ароматичность заряженных частиц и гетероциклов. ЯМР как метод оценки ароматичности. Антиароматичность. Структурные особенности циклических полиенов.

28. Нуклеофильное замещение в ароматическом кольце. Механизм присоединения-отщепления ( $S_NAr$ ), сравнение с реакциями нуклеофильного замещения при алифатическом атоме углерода. Анионные  $\sigma$ -комплексы Мейзенгеймера. Нуклеофилы, вступающие в реакцию  $S_NAr$ . Уходящие группы в реакциях  $S_NAr$ , порядок их реакционной способности. Активирующее влияние электроакцепторных заместителей. Представление о викариозном нуклеофильном замещении атома водорода, кинетический контроль. Реакция Чичибабина.

29. Нуклеофильное замещение в ароматическом кольце. Механизм отщепления-присоединения. Влияние заместителей на региоизбирательность замещения. Типы нуклеофилов и субстратов, способные реагировать по механизму отщепления-присоединения, относительная реакционная способность разных субстратов. Методы генерирования и фиксации дегидробензола.
30. Радикальные реакции. Гомолитический разрыв связей, примеры инициаторов. Радикальное замещение с разрывом С-Н связи (галогенирование, сульфогалогенирование, окисление кислородом). Региоизбирательность, границы применения синтетических методов. Радикальное сдвигание ацетиленов (реакция Глазера). Радикальное аллильное галогенирование.
31. Радикальные реакции. Радикальное присоединение по кратным связям. Электрофильные и нуклеофильные радикалы. Присоединение С-радикалов, присоединение бромоводорода по Карашу. Примеры каталитических циклов, хемо- и региоселективность. Радикальное присоединение фосфинов и тиолов к алкенам.
32. Радикальное восстановление кратных связей. Одноэлектронный перенос, образование анион-радикалов. Ацилоиновая конденсация. Реакция Бёрча, её хемо- и региоселективность. Восстановление по Буво-Блану. Представление о реакциях, инициируемых йодидом самария.
33. Перициклические реакции. [3.3]-Сигматропные перегруппировки, общие представления. Перегруппировки Кляйзена и Коупа. Типы субстратов, стереоспецифичность реакций, критерии обратимости, термодинамический и кинетический контроль. Синтетические примеры. Представление о анионных перегруппировках (окси-перегруппировка Коупа и т. п.).
34. Электроциклические реакции. Реакция Назарова. Типы субстратов и способы их получения, механизм, регио- и стереоспецифичность. Синтетические примеры.
35. [2+2]- циклоприсоединение: орбитальные требования, типы субстратов, типы инициирования. Межмолекулярный и внутримолекулярный варианты. Регио- и стереоспецифичность. Синтетические примеры.
36. [3 +2] - циклоприсоединение): диполи и диполярофилы (типы субстратов), механизм взаимодействия. Межмолекулярный и внутримолекулярный варианты. Регио- и стереоспецифичность. Click-реакция Шарплесса.
37. Перициклические реакции. Общие представления. [4+2]-Циклоприсоединение (реакция Дильса-Альдера). Типы субстратов, хемо-, регио- и стереоспецифичность. Эндо-правило, его обоснование.
38. Электрофильное ароматическое замещение. Общее представление о механизме реакции:  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексы, ареновые ионы в реакциях ароматического электрофильного замещения. Влияние заместителя на скорость и направление реакции, *орто*-/*мета*-/*пара*-селективность. Относительная нуклеофильность аренов. Согласованная и несогласованная ориентация. Изотопный обмен водорода. Галогенирование, сульфирование и сульфогалогенирование. Нитрование бензола и его производных,

нитрующие агенты. Представление о способах получения полинитросоединений. Нитрозирование, азосочетание.

39. . Реакции электрофильного ароматического замещения ( $S_EAr$ ). Алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты (спирты, алкены, алкилгалогениды). Механизм и селективность реакции. Побочные процессы: изомеризация алкилирующего реагента и продукта реакции, полиалкилирование и дезалкилирование. Синтез диарил- и триарилметанов. Ацилирование ароматических углеводородов по Фриделю-Крафтсу: ацилирующие реагенты, механизм и селективность реакции. Формилирование ароматических углеводородов по Гаттерману, Вильсмайеру-Хааку и др. Особенности этих реакций, сфера их применимости.

40. Медьорганические соединения, способы получения. Присоединение органических купратов по кратным связям: присоединение к алкинам (реакция Нормана) и акцепторным алкенам (присоединение карбанионных реагентов по Михаэлю). Механизм, регио- и стереоизбирательность. Аллильное замещение под действием купратов.

41. Металлокомплексный катализ: каталитическое гидрирование кратных связей на гомогенных катализаторах. Восстановление алкенов и карбонильных соединений (примеры каталитических циклов). Представление о асимметрическом гидрировании

42. Металлокомплексный катализ : метатезис олефинов, кросс-метатезис олефинов (требования к субстратам, синтетические примеры). Катализаторы Граббса, каталитический цикл. Реакционная способность замещённых двойных связей. Реакции раскрытия и замыкания циклов. Применение реакции для макроциклизации. Алкен-алкиновый метатезис. Межмолекулярный и внутримолекулярный варианты. Субстраты, катализаторы, каталитический цикл

43. Методы окисления органических соединений (обзор). Окисление спиртов: реагент Джонса и другие производные хрома (VI). Селективное окисление аллиловых спиртов. Окисление по Сверну. Реакции гидроксирования. Периодатное расщепление диолов.

44. Металлокомплексный катализ: титанорганические производные. Реакция Кулинковича: субстраты, реагенты, каталитический цикл. Представление о процессе Циглера-Натта (общий принцип). Олефинирование по Теббе.

45. Металлокомплексный катализ: реакции кросс-сочетания винил- и арилгалогенидов с медьорганическими производными. Реакция Соногаширы. Типы субстратов. Стадии каталитического цикла, синтетические примеры.

46. Металлокомплексный катализ: реакции кросс-сочетания винил- и арилгалогенидов. Реакции Хека и Стилле. Синтетические примеры.

47. Металлокомплексный катализ : реакции кросс-сочетания винил- и арилгалогенидов с борорганическими производными (реакция Сузуки). Способы синтеза субстратов. Синтетические примеры.

48. Литий- и магнийорганические соединения: способы получения (восстановление галогенидов металлами, переметаллирование, обмен галогена на металл), реакционная способность по отношению к кислотам и электрофилам.

## 7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

### Рекомендуемая литература

#### А) Основная литература:

1. В.В.А. Смит, А.Д. Дильман, Основы современного органического синтеза, 4-е издание М., Бинوم. Лаборатория знаний, 2015, 753 с.
2. . Сайкс, Механизмы реакций в органической химии. Мир, 1977.
3. P. Wothers, N. Greeves, S. Warren, J. Clayden, Organic Chemistry. Oxford University Press, 2001.
4. D. L. Boger, Modern Organic Synthesis. Lecture Notes. TSRI Press, 1999.
5. . У.М. Джемилев, Р.И. Хуснутдинов, А.Р. Байгузина, Органические и неорганические гипогалогениты в органическом синтезе М., Наука, 2016, 273 с
6. Ш. Бакстон, С. Робертс, Введение в стереохимию органических соединений. — М.: Мир, 2005. 311 с.

#### Б) Дополнительная литература.

1. Дж. Марч, “Органическая Химия”, тт. 1 -4, Изд-во «Мир», 1987 г. или более поздние переиздания на английском языке.
2. Дж. Дж. Ли, Именные реакции, М., «Бином», 2006.
3. О.А. Реутов, А.Л. Курц, К. П. Бутин, Органическая химия, 1999, М., Изд-во МГУ, т. 1-4.
4. В. Смит, Л. Бочков, Р. Кейпл, Органический синтез. Наука и искусство. М.: Мир, 2001.

#### в) программное обеспечение и Интернет-ресурсы:

##### Базы данных и информационно-справочные порталы:

- Российский информационный портал в области науки, медицины, технологии и образования – [e-library.ru](http://e-library.ru)
- Полнотекстовая база данных иностранных журналов – [sciencedirect.com](http://sciencedirect.com)
- База данных – [scifinder.cas.org](http://scifinder.cas.org)
- Единое окно доступа к образовательным ресурсам Федерального портала Российское образование <http://www.window.edu.ru>
- Портал фундаментального химического образования России - [www.chem.msu.ru](http://www.chem.msu.ru)
- Программные средства: MS Windows 10 Pro x64; MS Office Professional Plus 2013; ChemDraw 16
-



## **8. Материально-техническое обеспечение дисциплины**

ИОХ РАН располагает материально-технической базой, обеспечивающей проведение всех видов теоретической и практической подготовки, предусмотренных учебным планом, а также эффективное выполнение диссертационной работы:

Аудитория для проведения лекций, оснащенная компьютером и проектором для показа слайдов компьютерных презентаций. Компьютеры, объединенные в локальную сеть с выходом в Интернет и подключенные к международным и российским научным базам данных и электронной библиотеке с основными международными научными журналами.