

Программа курса «Органическая химия» 4 семестр

1. ВВЕДЕНИЕ. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

1.1. Предмет органической химии.

Органическая химия, ее связь с другими науками, роль в жизни общества. Основные этапы развития. Органические соединения, их многообразие. Основные источники органического сырья.

1.2. Строение органических соединений.

Методы выделения, очистки и идентификации органических соединений. Принципы количественного элементного анализа, установление молекулярной формулы соединения. Гомология и гомологические ряды. Формирование и основные положения теории строения органических соединений (А.М. Бутлеров, А. Кекуле, А. Купер). Основные типы структурных фрагментов органических молекул: простые и кратные связи, углеродные цепи и циклы, радикалы и функциональные группы. Структурная изомерия и ее разновидности. Структурные формулы как средство отображения строения органических соединений. Молекулярные модели. Значение теории строения для развития органической химии.

Пространственная изомерия (стереоизомерия) органических соединений. Конфигурационная и конформационная изомерия. Хиральность и оптическая активность. Соединения с одним асимметрическим атомом углерода. Энантиомеры и рацематы. R,S-Номенклатура. Проекционные формулы. Конфигурационные ряды (D,L-номенклатура). Соединения с двумя асимметрическими атомами углерода. Диастереомеры, мезо-формы. *Эритро-/трео-* и *син-/анти-*номенклатура. Число стереоизомеров у соединений с n асимметрическими атомами углерода. Представление о способах разделения (расщепления) рацематов.

Основные признаки классификации органических соединений: скелет молекулы, степень насыщенности, наличие функциональных групп. Номенклатура органических соединений, ее типы. Номенклатура IUPAC. Принципы построения заместительных и радикало-функциональных названий органических соединений: родоначальная структура, характеристические группы и нефункциональные заместители, выбор и нумерация главной цепи, локанты.

1.3. Электронные представления в органической химии.

Типы связей в молекулах органических соединений, характеристики связей: энергия, длина, полярность, поляризуемость, направленность (валентные углы). Представление о квантово-химических моделях электронного строения молекул (метод МО ЛКАО). Локализованные и делокализованные МО, гибридизация орбиталей, σ - и π -связи. Концепция резонанса. Взаимное влияние атомов и групп атомов в молекулах. Электронные (индуктивный и мезомерный) и пространственные эффекты в молекулах органических соединений.

1.4. Реакционная способность органических соединений.

Представление о механизмах реакций органических соединений. Гомо- и гетеролитический разрыв ковалентных связей, промежуточные частицы (интермедиаты): радикалы, карбокатионы, карбанионы. Субстрат и реагент. Нуклеофильные, электрофильные и радикальные реагенты. Классификация реакций по характеру превращения (замещение, присоединение, элиминирование), типу реагента и молекулярности скоростьлимитирующей стадии. Перициклические реакции. Энергетический профиль реакции: переходные состояния (активированные комплексы), энергия активации, тепловой эффект реакции. Гомогенный, гетерогенный и межфазный катализ.

1.5. Важнейшие источники информации об органических соединениях и их реакциях.

Реферативные журналы "Химия" (Россия), Chemical Abstracts (США). Справочник Бейльштейна. Информационные службы и компьютерные базы данных о методах получения и свойствах органических соединений. Словари органических соединений, справочники по физическим и химическим свойствам органических соединений. Указатели синтезов и сборники препаративных методик.

2. УГЛЕВОДОРОДЫ

2.1. Алканы.

Гомологический ряд, номенклатура и изомерия, алкильные радикалы. Природные источники алканов. Методы синтеза: гидрирование непредельных углеводородов, восстановление различных классов органических соединений, реакция Вюрца и родственные процессы, протолиз металлоорганических соединений, декарбоксилирование и электролиз солей карбоновых кислот (реакция Кольбе). Электронное и пространственное строение алканов, длины связей и валентные углы (sp^3 -гибридизация). Вращательная (конформационная) изомерия. Представление об относительных энергиях конформационных изомеров этана, пропана и бутана. Конформеры. Физические свойства алканов и их зависимость от длины углеродной цепи и степени ее разветвленности. Соединения включения.

Химические свойства алканов. Общие представления о механизме цепных свободнорадикальных реакций замещения в алканах: галогенирование, сульфохлорирование, нитрование, окисление. Сравнение региоселективности реакций хлорирования, бромирования и относительная стабильность алкильных радикалов. Термолиз алканов. Основные пути использования алканов.

2.2. Алкены.

Номенклатура. Структурная и пространственная изомерия (цис-, транс- и Z-, E-номенклатура). Способы образования двойной связи: дегидрирование алканов, частичное гидрирование алкинов, дегидрогалогенирование алкилгалогенидов и дегидратация спиртов (правило Зайцева), термическое разложение четвертичных аммониевых оснований (правило Гофмана), восстановительное сочетание (реакция МакМарри) и олефинирование карбонильных соединений (реакция Виттига). Электронное строение алкенов (sp^2 -гибридизация). Физические свойства.

Общие сведения о реакционной способности алкенов. Гетерофазное каталитическое гидрирование, гомогенное гидрирование. Проявление в теплотах гидрирования относительной стабильности структурных и геометрических изомеров алкенов.

Присоединение электрофильных реагентов по связи $C=C$ (реакции Ad_E): галогенов (галогенирование), галогеноводородов (гидрогалогенирование), воды (гидратация). Общие представления о механизме. Региоселективность этих реакций: правило Марковникова и его интерпретация. Кабокатионы, их строение и факторы, влияющие на устойчивость. Процессы, сопутствующие Ad_E -реакциям: сопряженное присоединение, гидридные и алкильные миграции. Стереохимия электрофильного присоединения. Оксосинтез. Гидроборирование и его использование для восстановления и гидратации алкенов. Особенности радикального присоединения бромоводорода к несимметрично замещенным алкенам (Караш).

Реакции окисления $C=C$ связи: эпоксилирование (реакция Прилежаева), цис-гидроксилирование (реакция Вагнера), транс-гидроксилирование. Окисление терминальных алкенов в карбонильные соединения, катализируемое солями палладия. Озонолиз алкенов, окислительное и восстановительное расщепление озонидов.

Полимеризация алкенов как важный метод получения высокомолекулярных соединений.

Реакции алкенов по аллильному положению: галогенирование, окисление, окислительный аммонолиз. Представление об электронном строении и устойчивости аллильных радикала, катиона и аниона (узловые свойства π -МО).

2.3. Алкадиены.

Классификация, номенклатура и изомерия. Важнейшие 1,3-диены и способы их получения реакциями дегидрирования, дегидрогалогенирования, дегидратации. Получение 1,3-бутадиена из этилового спирта (Лебедев). Синтезы на основе ацетиленов и его гомологов (Реппе, Фаворский, различные варианты сочетания алкинов и продуктов их превращений).

Особенности электронного строения: сопряжение кратных связей (π, π -сопряжение). Представление о делокализованных π -МО сопряженных диенов. Пространственное строение сопряженных диенов (S-цис- и S-транс-конформации). Химические свойства 1,3-диенов: каталитическое гидрирование, электрофильное присоединение галогенов и галогеноводородов. Образование в этих реакциях продуктов 1,2- и 1,4-присоединения. Представление о кинетическом и термодинамическом контроле состава продуктов. Реакция Дильса-Альдера (диеновый синтез) как пример перicyклического процесса. Понятие о правилах Вудварда - Хоффмана; представление о разрешенных и запрещенных по симметрии реакциях циклоприсоединения с позиций рассмотрения граничных МО реагентов.

Полимеризация и циклоолигомеризация 1,3-диенов. Природный и синтетический каучук. Гуттаперча. Вулканизация каучука. Понятие об изопреноидах. Каротиноиды.

Кумулены: электронное и пространственное строение. Представление об энантиомерии соединений, не содержащих асимметрического атома углерода.

2.4. Алкины.

Номенклатура и изомерия алкинов. Карбидный и пиролизный методы получения ацетиленов, его применение в синтезе гомологов. Способы образования тройной связи, основанные на реакциях дегидрогалогенирования. Электронное строение (sp -гибридизация). Физические свойства алкинов.

Сравнение реакционной способности алкинов и алкенов. Способы стереоселективного восстановления алкинов в алкены: каталитическое гидрирование, восстановление натрием в жидком аммиаке. Гидроборирование алкинов в синтезе алкенов, диенов, альдегидов. Региоселективные гидроборирующие агенты.

Электрофильное присоединение к алкинам: галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация (реакция Кучерова). Оксосинтез с использованием алкинов. Нуклеофильное присоединение по тройной связи в синтезе практически важных винильных производных.

Кислотные свойства терминальных ацетиленов, ацетилениды металлов, реактивы Июича. Использование алкинов и ацетиленидов металлов в органическом синтезе, реакции Фаворского и Реппе. Циклоолигомеризация алкинов; алкины как диенофилы. Полиацетилен.

2.5. Ациклические углеводороды.

Классификация, номенклатура и структурная изомерия. Методы синтеза ациклических углеводородов из ациклических предшественников реакциями внутримолекулярного элиминирования (реакция Вюрца), синтезы на основе малонового эфира и дикарбоновых кислот. Реакции циклоприсоединения как важный метод синтеза трех-, четырех- и шестичленных карбоциклов: присоединение карбенов к кратным связям, димеризация алкенов, диеновый синтез. Гидрирование ароматических углеводородов. Расширение и сужение циклов. Пространственное строение циклоалканов. Конформации циклогексана и его производных, экваториальные и аксиальные положения заместителей. Конфигурационная изомерия производных циклопропана и циклогексана.

Относительная устойчивость циклов по данным теплот сгорания и взаимопревращений циклов разных размеров, ее анализ на основе представлений о различных типах напряжений. Сравнение химических свойств циклопропана, циклобутана, циклопентана и циклогексана. Стереохимия реакций присоединения к

циклогексенам. Общие представления о средних циклах и макроциклах. Транс-аннулярные реакции.

Полициклические насыщенные углеводороды. Номенклатура и типы бициклических систем: соединения с изолированными циклами, спирааны, конденсированные и мостиковые системы. Декалины и их пространственное строение. Представление о природных полициклических системах терпенов и стероидов: ментол, пинены, камфора, холестерин. Каркасные соединения (адамантан).

2.6. Ароматические углеводороды (арены).

Классификация. Номенклатура и изомерия гомологов бензола. Получение ароматических углеводородов в промышленности: каталитический риформинг нефти, переработка коксового газа и каменноугольной смолы.

Электронное строение бензольного кольца и особенности химических свойств бензола: относительная устойчивость к окислению, склонность к реакциям замещения, теплоты реакций гидрирования и сгорания бензола, его образование в реакции диспропорционирования циклогексена и циклогексадиена ("необратимый катализ" Зелинского). Понятие об ароматичности и ее критериях, правило Хюккеля. Небензоидные ароматические системы: циклопропенилий- и тропилий-катионы, циклопентадиенил-анион, азулен, аннулены.

Гидрирование бензола, восстановление натрием в жидком аммиаке до дигидробензола (Берч). Реакции ароматического электрофильного замещения: сульфирование, нитрование, галогенирование, алкилирование, ацилирование реакция Фриделя-Крафтса). Представление о механизме реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду и его экспериментальном обосновании. π -Комплексы и σ -комплексы (аренониевые ионы). Влияние заместителей в бензольном кольце на изомерный состав продуктов и скорость реакции. Активирующие и дезактивирующие заместители. *Орто*-, *пара*- и *мета*-ориентанты. Согласованная и несогласованная ориентация. Значение реакций S_E ароматическое для функционализации и промышленной переработки аренов.

Алкилбензолы. Способы получения с использованием реакций алкилирования и ацилирования бензола, реакция Вюрца – Фиттига и другие процессы кросс-сочетания, восстановление жирноароматических кетонов. Химические свойства. Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце и особенности ориентации в этих реакциях. Протонирование полиалкилбензолов, образование стабильных аренониевых ионов. Дезалкилирование, диспропорционирование, изомеризация алкилбензолов. Реакции радикального замещения и окисления в боковой цепи. Причины устойчивости бензильных радикалов. Стирол, стильбены, фенилацетилен.

Общие представления о производных дифенилметана, трифенилметана, дифенила. Атропоизомерия в ряду дифенила.

Нафталин. Источники нафталина и других многоядерных углеводородов. Номенклатура и изомерия производных нафталина, его электронное строение и ароматичность. Химические свойства нафталина: каталитическое гидрирование и восстановление натрием в жидком аммиаке. Окисление нафталина и его производных. Реакции электрофильного замещения в нафталиновом ядре. Сульфирование нафталина в условиях кинетического и термодинамического контроля.

Антрацен, фенантрен: электронное строение и ароматичность, особенности химических свойств.

3. ГОМОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

3.1. Галогенпроизводные углеводородов.

Моногалогензамещенные алканы, их номенклатура и изомерия. Способы образования связи углерод-галоген при насыщенном атоме углерода: замещение атома водорода, реакции присоединения по кратной связи, замещение гидроксильной группы. Особенности синтеза фторалканов. Полярность и поляризуемость связи C-Hal. Физические свойства галогеналканов.

Химические свойства галогеналканов. Реакции нуклеофильного замещения атома галогена как метод получения органических соединений различных классов (спиртов, простых и сложных эфиров, тиолов и сульфидов, аминов, нитроалканов, нитрилов, соединений фосфора). Представление об "идеализированных" механизмах реакций нуклеофильного замещения S_N2 и S_N1 , экспериментальных подходах к их установлению. Кинетика, стереохимия, энергетический профиль, влияние природы субстрата, реагента и растворителя на скорость реакций S_N1 и S_N2 -типов. Смешанный ион-парный механизм. Орбитальный и зарядовый контроль региоселективности реакций амбидентных нуклеофилов (правило Корнблума). Реакции элиминирования (дегидрогалогенирование) в синтезе алкенов. Механизмы $E1$, $E2$ и $E1cB$. Направление элиминирования, правила Зайцева и Гофмана. Стереохимия $E2$ -реакций (*анти*-элиминирование). Факторы, влияющие на конкуренцию реакций замещения и элиминирования, использование этих представлений при планировании направленных синтезов на основе галогенпроизводных углеводородов. Восстановительные превращения моногалогеналканов, взаимодействие с металлами (реакция Вюрца).

Полигалогенпроизводные простейших углеводородов. Способы получения: хлорирование метана, галоформная реакция. Получение полифторпроизводных метана и этана, фреоны.

Соединения с повышенной подвижностью атома галогена. Аллил- и бензилгалогениды, способы их получения и особенности химических свойств. Аллильные перегруппировки. Хлорметилирование ароматических соединений. Ди- и трифенилхлорметаны. Стабилизированные свободные радикалы и карбокатионы.

Соединения с пониженной подвижностью атома галогена. Винилхлорид и хлоропрен. Способы их получения, химические свойства и применение. Полихлорированные и полифторированные производные этилена. Тефлон.

Ароматические галогенпроизводные. Способы получения: галогенирование ароматических углеводородов, синтез из солей диазония. Реакции нуклеофильного замещения атома галогена. Механизм отщепления-присоединения (кинезамещение): генерирование и фиксация дегидробензола. Механизм присоединения-отщепления S_NAr , примеры реакций и активирующее влияние электроноакцепторных заместителей. Анионные σ -комплексы Мейзенгеймера и их строение. Викариозное нуклеофильное замещение. Реакции электрофильного замещения.

3.2. Металлоорганические соединения.

Способы получения из галогенпроизводных и углеводородов, обладающих SN -кислотностью. Роль растворителя в синтезе реактивов Гриньяра. Равновесие Шленка. Природа связи углерод-металл. Химические свойства магний- и литийорганических соединений: взаимодействие с протонодонорными соединениями, галогенами, кислородом, галогенпроизводными углеводородов, карбонильными соединениями, производными карбоновых кислот, оксиранами и диоксидом углерода. Использование в синтезе других элементарных соединений. Комплексные диалкил- и диарилкупраты. Представления об особенностях реакций органических соединений переходных металлов (реакция Хека).

3.3. Спирты.

Одноатомные насыщенные спирты. Классификация, номенклатура, изомерия. Основные способы получения спиртов: гидратация алкенов, гидролиз галогенпроизводных углеводородов, восстановление карбонильных соединений и сложных эфиров, синтезы с использованием металлоорганических соединений. Промышленные способы получения простейших алифатических спиртов, циклогексанола. Водородная связь и ее проявление в физических свойствах спиртов. Химические свойства: кислотно-основные свойства (алкоголяты), замещение гидроксильной группы действием галогеноводородов и галогенангидридов минеральных кислот, серной кислоты, дегидратация; рассмотрение этих реакций с позиций общих представлений о механизмах нуклеофильного замещения и отщепления в алифатическом ряду. Синтез,

свойства, синтетическое использование алкиловых эфиров минеральных кислот. Диметилсульфат как метилирующий реагент. Спирты и алкогольаты как нуклеофильные агенты, их взаимодействие с галогенпроизводными углеводородов (синтез простых эфиров по Вильямсону). Присоединение спиртов к олефинам, ацетиленовым соединениям, взаимодействие с карбонильными соединениями, карбоновыми кислотами и их производными. Окисление и дегидрирование спиртов; реакция Опенауэра.

Многоатомные спирты. Гликоли, способы их получения, химические свойства: окисление тетраацетатом свинца и йодной кислотой, взаимодействие с борной кислотой, дегидратация, пинаколиновая перегруппировка. Этиленгликоль, ди- и полиэтиленгликоли. Глицерин: методы синтеза и свойства. Пентаэритрит, ксилит, сорбит. Эфиры многоатомных спиртов и азотной кислоты.

Ненасыщенные и ароматические спирты. Аллиловый спирт. Методы синтеза, химические свойства и их особенности, связанные с аллильным положением гидроксильной группы. Эпоксидирование аллиловых спиртов по Шарплессу. Понятие об асимметрическом синтезе. Пропаргиловый спирт. Бензиловый спирт, ди- и трифенилкарбинолы, методы синтеза и химические свойства. Виниловый спирт и его производные. Винацетат и полимеры на его основе. Природные ненасыщенные спирты, феромоны насекомых.

3.4. Фенолы.

Классификация, изомерия и номенклатура. Фенол и его гомологи. Нафтолы. Многоатомные фенолы. Способы введения гидроксильной группы в ароматическое ядро: щелочное плавление солей сульфокислот, гидролиз галогенпроизводных, замена аминогруппы на гидроксил через соли диазония, кумольный способ получения фенола. Химические свойства. Причины повышенной кислотности фенолов по сравнению с алифатическими спиртами, влияние заместителей на кислотность фенолов. Получение фенолятов, простых и сложных эфиров фенолов. Перегруппировка аллиловых эфиров фенолов (Кляйзен). Реакции электрофильного замещения: галогенирование, сульфирование, нитрование, алкилирование. Перегруппировка Фриса сложных эфиров фенолов как метод С-ацилирования фенолов. Конденсация фенолов с формальдегидом, фенолоформальдегидные смолы. Специфические реакции электрофильного замещения, характерные для фенолов и фенолятов: карбоксилирование (Кольбе), нитрозирование, азосочетание, введение ацильной группы (реакции Гаттермана, Хеша, Раймера - Тимана, Вильсмайера - Хаака). Гидрирование и окисление фенолов. Стабильные феноксильные радикалы. Фенольные стабилизаторы полимерных материалов. Основные пути использования замещенных фенолов.

3.5. Простые эфиры.

Номенклатура, классификация. Диалкиловые эфиры, способы получения, основанные на реакциях присоединения спиртов к алкенам, взаимодействия алкилгалогенидов с алкогольатами (реакция Вильямсона), дегидратации спиртов. Взаимодействие с протонными кислотами и кислотами Льюиса. Реакции расщепления и окисления простых эфиров. Образование гидропероксидов, их обнаружение и разложение. Виниловые эфиры, их получение и гидролиз. Жирноароматические и ароматические простые эфиры. Циклические простые эфиры. Тетрагидрофуран. 1,4-Диоксан. Краун-эфиры, комплексообразование с ионами металлов, применение в межфазном катализе.

3.6. Оксираны.

Способы получения реакциями окисления олефинов (Прилежаев) и циклизации галогенгидринов (Вюрц). Взаимодействие оксиранов с галогеноводородами, водой, спиртами, этиленгликолем, аммиаком и аминами, магниорганическими соединениями. Изомеризация оксиранов под действием кислот и оснований. Эпихлоргидрин.