

# ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## программа для факультета биоинформатики и биоинженерии

### Введение

Предмет органической химии, ее связь с биологией. Основные положения теории химического строения А.М.Бутлерова. Способы построения названий (номенклатура) органических соединений: тривиальные, рациональные, систематические названия. Гомология и гомологические ряды. Структурная изомерия (изомерия углеродного скелета и изомерия, вызванная положением заместителя). Пространственная изомерия (цис-транс-изомерия и оптическая изомерия). Типы химических связей в органических соединениях: ковалентная, электрoвалентная, семиполярная, координационная и водородная связи. Представление о молекулярных орбиталях, типы гибридизации орбиталей атомов углерода. Электронные эффекты (индуктивный эффект и эффект сопряжения). Понятие о резонансных структурах. Электрофильные, нуклеофильные и радикальные реагенты. Гетеролитический и гомолитический разрыв связей. Типы промежуточных частиц: карбокатионы, карбанионы, радикалы.

### УГЛЕВОДОРОДЫ

Алканы. Гомологический ряд. Изомерия. Номенклатура.  $sp^3$ -гибридное состояние атома углерода. Природа С-С и С-Н-связей. Конформация. Проекция Ньюмена. Нахождение в природе. Способы получения алканов. Химические свойства. Галогенирование, нитрование, сульфохлорирование, окисление. Понятие о свободных радикалах. Механизм свободно-радикальных реакций замещения. Различие в реакционной способности атома водорода при первичном, вторичном и третичном атоме углерода.

Хиральность, R,S-номенклатура. Стереохимия соединений с двумя асимметрическими атомами углерода. Антиподы (энантиомеры), рацематы, диастереомеры, мезоформы. Относительная и абсолютная конфигурация. Конфигурация и знак вращения.

Алкены. Гомологический ряд. Изомерия. Номенклатура. Природа двойной углерод-углеродной связи,  $sp^2$ -гибридное состояние атома углерода. Геометрия двойной связи. Способы получения алкенов. Дегидрогалогенирование, дегидратация (правило Зайцева). Крекинг. Химические свойства алкенов: гидрирование (теплоты гидрирования), гидрогалогенирование, галогенирование, Гидратация. Понятие об электрофильных агентах. Механизм электрофильного присоединения к ненасыщенным системам. Правило Марковникова и его современное толкование. Карбокатионы, их стабильность. Правило Хараша (механизм свободно-радикального присоединения). Окисление алкенов (реакция Вагнера, реакция с  $OsO_4$ ). Каталитическое гидрирование. Аллильное галогенирование. Полимеризация алкенов (радикальная, катионная, анионная).

Алкины (ацетилены). Номенклатура. Природа тройной углерод-углеродной связи,  $sp$ -гибридное состояние атома углерода. Способы получения ацетиленов. Реакции присоединения: гидрирование, гидрогалогенирование, галогенирование, гидратация (реакция Кучерова), присоединение спиртов, карбоновых кислот, цианистого водорода. Реакции с участием подвижного ацетиленового атома водорода (получение ацетиленидов

металлов, конденсация с карбонильными соединениями). Полимеризация ацетилена. Ди-, три- и тетрамеризация ацетилена.

Алкадиены. Изомерия, номенклатура, классификация алкадиенов. 1,3-диены, эффект сопряжения. Промышленные способы получения сопряженных диенов (бутадиен, изопрен). Химические свойства 1,3-алкадиенов. Механизм электрофильного 1,2- и 1,4-присоединения, кинетический и термодинамический контроль. Диеновый синтез (реакция Дильса-Альдера). Диены и диенофилы. Полимеризация диенов. Представление о пространственных и линейных полимерах. Каучуки. Пластические массы. Понятие о строении терпенов и каротинов (изопреноидов).

Циклоалканы. Общая формула. Номенклатура и изомерия. Устойчивость циклов. Напряжение угловое и торсионное. Основы конформационного анализа. Конформация циклогексана. Аксиальные и экваториальные связи. Способы получения циклоалканов. Химические свойства. Сравнение с алканами и алкенами. Характер связей в циклопропане.

Ароматические углеводороды. Понятие об ароматичности. Правило Хюккеля. Энергия стабилизации ароматических систем. Небензоидные ароматические системы. Номенклатура и изомерия ароматических углеводородов ряда бензола. Способы получения. Химические свойства: нитрование, галогенирование, алкилирование, ацилирование (реакция Фриделя-Крафтса), сульфирование. Механизм электрофильного замещения в ароматическом ядре. Реакционная способность замещенных ароматических соединений. Ориентация вступления новой группы при наличии заместителя в бензольном кольце. Ориентанты I и II рода. Согласованная и несогласованная ориентация.

Радикальное и нуклеофильное замещение в ароматических углеводородах. Реакции бензольного кольца с нарушением ароматической системы связей (гидрирование, хлорирование с образованием гексахлорана).

Получение гомологов бензола. Реакции алкилбензолов с участием боковых цепей. Окисление алкилбензолов до бензойных кислот. Галогенирование боковых цепей алкилбензолов.

Полициклические (многоядерные) ароматические системы (дифенил, нафталин, антрацен, фенантрен).

## ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ

Алифатические галогенпроизводные. Природа связи C-Hal. Способы получения (галогенирование углеводородов, присоединение галогенов и галогеноводородов к непредельным соединениям, замещение гидроксильной группы на галоген в спиртах). Химические свойства, понятие о нуклеофильных агентах. Реакции нуклеофильного замещения галогена на гидроксильную, алкоксильную, amino-, циано-группы и др. Механизм нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода ( $S_N1$  и  $S_N2$ ). Зависимость механизма нуклеофильного замещения от структуры исходного соединения (электронные и пространственные факторы), нуклеофильности реагента, природы уходящей группы и растворителя. Карбокатионы, факторы, определяющие их стабильность, перегруппировки карбокатионов. Стереохимия реакций нуклеофильного замещения. Реакции элиминирования ( $E1$  и  $E2$ ). Конкуренция реакций замещения и элиминирования.

Реакция алкилгалогенидов с магнием (реактив Гриньяра) и литием (лителиорганические соединения). Природа связи углерод-металл, применение магниорганических соединений в органическом синтезе (реакции с карбонильными соединениями, углекислотой, спиртами, водой).

Полигалогеналканы. Хлористый метилен, хлороформ, четыреххлористый углерод. Галоформная реакция.

Непредельные галогенпроизводные. Методы получения, сравнение реакционной способности аллил-, винил-, и алкилгалогенидов в реакциях нуклеофильного замещения.

Арилгалогениды. Получение (условия введения галогена в ядро и в боковую цепь). Различие в подвижности галогена в бензил- и фенилгалогенидах (сравнить с алкил-, винил- и аллилгалогенидами).

## СПИРТЫ

Одноатомные предельные спирты. Гомологический ряд. Номенклатура, изомерия. Методы получения спиртов (из алкенов, галогенпроизводных и карбонильных соединений). Синтезы с помощью реактива Гриньяра. Ассоциация, водородная связь, кислотность спиртов. Физические свойства. Химические свойства. Реакции водорода гидроксильной группы (с участием связи О-Н спиртов): образование алкоколятов, ацилирование, взаимодействие с реактивом Гриньяра. Реакции гидроксильной группы (с участием связи С-ОН спиртов): замещение на галоген (с галогеноводородами и с галогенидами фосфора и серы), дегидратация. Окисление спиртов. Сравнение свойств первичных, вторичных и третичных спиртов.

Метанол, этанол. Высшие спирты в природе.

Непредельные и многоатомные спирты. Получение. Особенности реакционной способности. Изомеризация винилового спирта в ацетальдегид. Пинаколиновая перегруппировка.

## ФЕНОЛЫ

Номенклатура. Методы синтеза. Получение фенола из кумола (механизм), из хлорбензола, арилсульфокислот, арилдиазосоединений. Взаимное влияние гидроксильной группы и бензольного кольца. Кислотные свойства фенола, сравнение со спиртами. Влияние заместителей в ядре на кислотность фенолов.

Получение простых и сложных эфиров фенола. Реакции электрофильного замещения в бензольном ядре фенола (галогенирование, нитрование). Конденсация фенола с карбонильными соединениями. Фенолформальдегидные смолы.

## ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

Номенклатура и изомерия. Способы получения. Химические свойства. Оксониевые соединения.

Диэтиловый эфир, окись этилена, диоксан, тетрагидрофуран. Краун-эфиры.

## АМИНЫ

Алифатические амины. Классификация, номенклатура и изомерия. Способы получения аминов: из галогенпроизводных (реакция Гофмана), при восстановительном аминировании карбонильных соединений, при восстановлении азотистых производных, при перегруппировке Гофмана, реакции Габриэля.

Электронное строение аминогруппы. Химические свойства аминов. Амины как основания. Сравнение основных свойств аммиака, первичных, вторичных и третичных аминов, а также амидов. Алкилирование, ацилирование аминов. Действие азотистой кислоты на первичные, вторичные и третичные амины. Четвертичные аммониевые основания и их соли. Диамины, аминоспирты.

Ароматические амины (анилин, толуидин). Получение при восстановлении соответствующих нитросоединений. Взаимное влияние аминогруппы и бензольного кольца. Реакции электрофильного замещения, защита аминогруппы. Сравнение основных свойств алифатических и ароматических аминов. Влияние заместителя в кольце на основные свойства аминогруппы. Сульфаниловая кислота. Цвиттер-ионы. Понятие о сульфамидных препаратах. Диазотирование первичных ароматических аминов азотистой кислотой. Соли диазония, их реакции, протекающие без выделения и с выделением азота. Азосочетание как реакция электрофильного замещения в ароматическом ядре.

## ОКСОСОЕДИНЕНИЯ (АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ)

Номенклатура. Строение карбонильной группы. Влияние заместителей на реакционную способность C=O-группы.

Способы получения оксосоединений: при окислении спиртов, при гидролизе дигалогенпроизводных, из карбоновых кислот и их производных, из ацетиленов по реакции Кучерова, гидроборированием. Химические свойства: присоединение водорода, бисульфита натрия, синильной кислоты, магний- и литийорганических соединений; образование ацеталей и кеталей. Полимеризация альдегидов (параформ, паральдегид). Реакция оксосоединений с гидроксиламином (оксимы), с гидразином и его производными (гидразоны).

C-H-кислотные свойства карбонильных соединений - реакции с участием альфа-атомов водорода; галогенирование (хлораль), альдольная и кротоновая конденсации (механизм реакции, кислотный и щелочной катализ). Понятие о карбанионах и их стабилизации. Енолизация альдегидов и кетонов. Галоформная реакция (механизм). Взаимодействие оксосоединений с некоторыми C-H-кислотами: реакция с ацетиленами, конденсация с фенолом.

Окисление и восстановление альдегидов и кетонов. Получение пинаконов.

Формальдегид, ацетон.

## НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ.

Акролеин и кротоновый альдегид. Сопряжение карбонильной и олефиновой двойной связей. Химические свойства непредельных карбонильных соединений.

## АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ.

Получение бензальдегида из толуола. Введение ацильной группы в ароматическое кольцо (по Фриделю-Крафтсу). Взаимодействие с аминами (имины).

## КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Монокарбоновые кислоты. Гомологический ряд. Изомерия и номенклатура. Строение карбоксильной группы и карбоксилат-иона. Ассоциация кислот. Влияние заместителей на кислотные свойства. Сравнение кислотности карбоновых и сульфоновых кислот. Способы получения карбоновых кислот; при окислении углеводов, спиртов, альдегидов, кетонов, при гидролизе функциональных производных кислот, при взаимодействии магнийорганических соединений с диоксидом углерода.

Химические свойства: галогенирование по Геллю-Фольгардту-Зелинскому (механизм); окисление; получение различных производных.

### Производные карбоновых кислот.

Соли, галогенангидриды, ангидриды, амиды, сложные эфиры, нитрилы. Получение, взаимные превращения. Ацилирование аминов, спиртов и фенолов хлорангидридами или ангидридами кислот. Ряд ацилирующих агентов. Этерификация кислот и омыление сложных эфиров (механизм). Сложноэфирная конденсация Кляйзена (механизм).

Муравьиная, уксусная, пальмитиновая, стеариновая кислоты. Особые свойства муравьиной кислоты.

Непредельные кислоты. Получение из галоген- и оксикислот. Свойства. Цис- и транс-изомерия. Фумаровая и малеиновая кислоты. Различия по физическим и химическим свойствам. Малеиновый ангидрид как диенофил в реакции диенового синтеза. Акриловая и метакриловая кислоты: получение, полимерные материалы на основе производных акриловой и метакриловой кислот.

Дикарбоновые кислоты. Номенклатура. Общие методы получения. Особые свойства метиленовой группы малонового эфира как C-H-кислоты. Синтезы с помощью малонового эфира. Декарбоксилирование малоновой кислоты. Янтарная кислота, ее ангидрид и амид.

Ароматические карбоновые кислоты. Бензойная кислота. Методы ее получения. Дикарбоновые ароматические кислоты. Фталевая кислота, ее ангидрид и амид. Реакция Габриэля.

## $\beta$ -ОКСОКИСЛОТЫ

Ацетоуксусный эфир. Получение сложкэфирной конденсацией Кляйзена (механизм). Кето-енольная таутомерия (влияние строения на положение равновесия). Алкилирование натриевого производного ацетоуксусного эфира. Использование ацетоуксусного эфира для синтеза органических соединений.

## $\alpha$ -АМИНОКИСЛОТЫ

Природные  $\alpha$ -аминокислоты. Их стереохимия, проекционные формулы Фишера

для  $\alpha$ -аминокислот. Амфотерные свойства аминокислот. Дикетопиперазины. Дезаминирование и декарбоксилирование аминокислот. Важнейшие представители природных аминокислот (глицин, аланин, фенилаланин, валин, лейцин, лизин, треонин, пролин, триптофан, цистеин, аргинин).

Пептидный синтез. Избирательная защита и активирование амино- и карбоксильной групп.

Сравнение альфа-, бета- и гамма-аминокислот. Лактамы. Синтетические полиамиды: нейлон, капрон.

## УГЛЕВОДЫ (САХАРА)

Классификация моносахаридов: по положению карбонильной группы (альдозы/кетозы) и длине углеродной цепи (тетрозы, пентозы, гексозы и т.д.) и углеводов (моно-, ди- и полисахариды). Структурные формулы, проекционные формулы Фишера. Связь конфигурации сахаров с D- и L-глицериновым альдегидом. Открытая и циклическая форма глюкозы (пиранозная, фуранозная). Гликозидный гидроксил. Кольчато-цепная таутомерия и мутаротация сахаров. Окисление, восстановление, ацилирование альдоз. Эпимеры и аномеры. Конфигурация циклической формы у рибозы и дезоксирибозы. Фруктоза как пример кетозы. Ее строение, свойства, нахождение в природе, образование из глюкозы. Гликозиды и агликаны. Сахароза как представитель дисахаридов, ее строение, инверсия оптической активности при гидролизе. Крахмал, клетчатка (полисахариды).

## ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Пятичленные гетероароматические соединения с одним гетероатомом: фуран, тиофен, пиррол. Их нахождение в природе. Строение (участие p-пары электронов гетероатома в создании ароматического секстета). Изомерия, номенклатура монозамещенных гетероциклов. Электрофильное замещение (на примере тиофена), ориентация вступления заместителя. Сравнение с реакционной способностью бензола. Металлирование тиофена, фурана и пиррола.

Пиридин, нахождение в природе, строение, изомерия монозамещенных производных. Сравнение с реакционной способностью тиофена и бензола. Алкилирования по атому азота, входящему в гетероароматическое кольцо. Нуклеофильное замещение атома водорода, связанного с пиридиновым ядром, на аминогруппу (реакция Чичибабина).

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

Инфракрасная спектроскопия. Природа ИК-спектров. Форма их записи. Понятие о характеристических (групповых) частотах для отдельных классов органических соединений.

Электронная спектроскопия. Природа спектров в УФ-и видимой области. Форма записи. Типы электронных переходов в органических молекулах. Понятие о хромофорных перегруппировках. Причины окраски.

Спектроскопия протонного магнитного резонанса. Природа ПМР-спектров, их

основные характеристики: химический сдвиг, интенсивность, мультиплетность. Шкалы. Спектры ПМР отдельных классов органических соединений.

Понятие о масс-спектрометрии.

Принцип метода, фрагментация молекул органических веществ под действием электронного удара. Принцип установления строения органических веществ по данным УФ, ИК, ПМР и масс-спектрометрии.