

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФГАОУ ВПО "УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина"

ПРОГРАММА-МИНИМУМ

кандидатского экзамена по специальности **02.00.03 «Органическая химия»**

**Екатеринбург
2012**

Введение

Настоящая программа базируется на основополагающих разделах органической химии, включая теоретические проблемы строения и реакционной способности органических соединений, методы синтеза основных классов органических веществ, аналитические методы контроля и идентификации химических соединений, информационно-поисковые системы в органической химии, технику экспериментальных исследований и экологические аспекты органического синтеза.

Программа разработана экспертным советом Высшей аттестационной комиссии Министерства образования Российской Федерации по химии (по органической химии) при участии Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) и Санкт-Петербургского государственного университета.

I. Закономерности строения и реакционного поведения органических соединений

1. Химическая связь и строение органических соединений

1.1. Современные представления о природе химической связи.

Электронные представления о природе связей. Типы связей в органической химии. Гибридизация атомов углерода и азота. Электронные эффекты. Электроотрицательность атомов и групп. Основные положения квантовой химии. Атомные и молекулярные орбитали (АО и МО). Приближение МО-ЛКАО. Метод МО *Хюккеля* и более строгие квантовохимические методы расчета. Понятие о полуэмпирических методах, основанных на приближении *Хартри—Фока* (MNDO, AM1, PM3 и др.). Методы *ab initio*. Метод функционала плотности (DFT). Компромиссные подходы (локализованные связи, гибридизация, частичный учет делокализации электронов на примере σ - π -приближения). Теория возмущений МО. Возмущения первого и второго порядков. Индексы реакционной способности. Метод граничных орбиталей. Зарядовый и орбитальный контроль органических реакций. Понятие о резонансе (сопряжении) в классической и квантовой химии. Сопряжение в методе МО *Хюккеля*. Концепция ароматичности. Правило *Хюккеля*. Мезоионные соединения. Антиароматичность.

1.2. Стереохимия.

Пространственное строение органических молекул. Пространственное взаимодействие несвязанных атомов и групп, ван-дер-ваальсовы радиусы. Понятие о конформации молекулы. Вращение вокруг связей: величины и симметрия потенциальных барьеров. Факторы, определяющие энергию конформеров. Влияние эффектов сопряжения на

стабильность конформеров. Номенклатура конформеров. Угловое напряжение и другие типы напряжения в циклических системах. Средние циклы и трансаннулярные взаимодействия. Инверсия циклов и азотсодержащих соединений. Связь конформации и реакционной способности. Принцип *Кертина—Гаммета*. Стерический и стереоэлектронный контроль реакций. Стереоселективность и стереоспецифичность. Пространственное строение этиленовых и диеновых систем. Номенклатура геометрических изомеров. Конформация диенов и триенов. Атропоизомерия. Энантиомерия. Асимметрия и хиральность. Эквивалентные, энантиотопные и диастереотопные группы; их проявление в химическом поведении молекул в хиральных и ахиральных средах и спектрах ЯМР. Номенклатура оптических антиподов. Неуглеродные атомы как центры хиральности. Способы получения и разделения энантиомеров. Оптическая чистота и методы ее определения. Определение абсолютной и относительной конфигурации. Понятие о дисперсии оптического вращения и круговом дихроизме.

2. Общие принципы реакционной способности

2.1.

Классификация реакций по типу образования и разрыва связей в лимитирующей стадии, по типу реагента и по соотношению числа молекул реагентов и продуктов. Теория переходного состояния. Гиперповерхность потенциальной энергии, координата и энергетический профиль реакции. Термодинамические параметры активации. Кинетические уравнения основных типов реакций. Методы экспериментального изучения кинетики и механизмов реакций. Метод стационарного состояния (принцип *Боденштейна*). Постулат *Хэммонда*. Эмпирический (экстратермодинамический) подход к реакционной способности. Корреляционные уравнения, принцип линейности свободных энергий *Гиббса*. Уравнения *Гаммета* и *Тафта*. Связь параметров корреляционных уравнений с механизмом реакций. Принцип жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО); его обоснование на основе теории возмущений МО.

2.2. Количественная теория кислот и оснований.

Кислоты *Бренстеда* и *Льюиса*. Кислотно-основное равновесие. Понятие pH. Кинетическая и термодинамическая кислотность. Уравнение *Бренстеда*. Общий и специфический кислотно-основный катализ. Суперкислоты. Функции кислотности. Постулат *Гаммета*.

2.3. Влияние среды на скорости и равновесие органических реакций.

Специфическая и неспецифическая (универсальная) сольватация. Клеточный эффект. Водородная связь. Классификация и шкалы параметров растворителей. Влияние

сольватации на скорость и равновесие органических реакций. Уравнения *Уинстейна* и *Грюнвальда*, *Коннеля-Пальма*. Кислотность и основность в газовой фазе. Ассоциация ионов. Типы ионных пар и доказательства их существования. Влияние ассоциации ионов на их реакционную способность. Уравнение *Акри*. Межфазный катализ. Краун-эфиры, криптанды, поданды, катализаторы межфазного переноса. Понятие о супрамолекулярной химии.

2.4. Основные типы интермедиатов.

Карбениевые ионы (карбокатионы). Генерация карбокатионов в растворах и в газовой фазе. Влияние структурных и сольватационных факторов на стабильность карбокатионов. Строение карбокатионов. Понятие о неклассических ионах. Основные типы реакций карбокатионов и области их синтетического использования. Скелетные перегруппировки и гидридные сдвиги в карбокатионах. Карбанионы и СН-кислоты. Влияние структурных факторов и эффектов среды на стабилизацию карбанионов. Основные реакции карбанионов, анионные перегруппировки. Карбены. Электронная структура, синглетное и триплетное состояние карбенов. Методы генерации карбенов и использование их в органическом синтезе. Нитрены, их генерация, строение и свойства. Свободные радикалы и ион-радикалы. Методы генерирования радикалов.

3. Основные типы органических реакций и их механизмы

3.1. Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду.

Механизмы SN1 и SN2, смешанный ионно-парный механизм. Влияние структуры субстрата и полярности растворителя на скорости и механизм реакции. Анхимерное содействие и синергетическое ускорение, участие соседних групп, перегруппировки в ходе нуклеофильного замещения. Корреляционные уравнения *Суэйна—Скотта* и *Эдвардса*.

3.2. Нуклеофильное замещение при кратной углерод-углеродной связи и в ароматическом ядре.

Типичные механизмы нуклеофильного замещения у sp^2 -гибридного атома углерода. Винильный катион. Моно- и бимолекулярные процессы нуклеофильного замещения в ароматическом ряду. Катализ переходными металлами. Нуклеофильное замещение в нитропроизводных бензола. Нуклеофильное замещение водорода (*викариозное* замещение). Комплексы *Мейзенхаймера*. Нуклеофильное замещение в ароматических гетероциклах. *Кин*-замещение.

3.3. Электрофильное замещение у атома углерода.

Механизмы замещения SE1, SE2, SEi. Нуклеофильный катализ электрофильного замещения. Влияние структуры субстрата и эффектов среды на скорость и направление

реакций. Замещение у олефинового атома углерода и в ароматическом кольце. Генерирование электрофильных реагентов. Правила ориентации и их молекулярно-орбитальная интерпретация. Электрофильное замещение других групп, кроме водорода. *Ипсо*-замещение. Кинетические изотопные эффекты.

3.4. Реакции элиминирования (отщепления).

Механизмы гетеролитического элиминирования E1 и E2. Стереoeлектронные требования и стереоспецифичность при E2-элиминировании. Термическое *син*-элиминирование.

3.5. Присоединение по кратным углерод-углеродным связям.

Электрофильное присоединение. Сильные и слабые электрофилы, механизм и стереохимия присоединения, регио- и стереоселективность реакций. Присоединение к сопряженным системам. Катионная полимеризация олефинов. Нуклеофильное присоединение по кратным связям C=C. Механизм процесса. Влияние структуры нуклеофила и субстрата и эффектов среды на скорость и направление реакции. Реакция *Михаэля*. Анионная полимеризация олефинов.

3.6. Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе.

Присоединение к карбонилсодержащим соединениям оснований, включая карбанионы, металлоорганических соединений. Реакция *Абри*. Кислотный и основной катализ присоединения. Енолизация альдегидов и кетонов. Механизм этерификации кислот и получение ацеталей. Конденсации карбонильных соединений, карбоновых кислот и их производных. Нуклеофильное присоединение к альдимидам и кетимидам и к карбоний-имманиевым ионам (реакция *Манниха*).

3.7. Перегруппировки в карбокатионных интермедиатах.

Классификация перегруппировок: пинаколиновая и ретропинаколиновая, перегруппировка *Демьянова*. Перегруппировка *Вагнера—Мейервейна*. Перегруппировки с миграцией к атому азота (*Гофмана*, *Курциуса*, *Бекмана*). Реакция *Байера—Виллигера*.

3.8. Радикальные и ион-радикальные реакции присоединения, замещения и элиминирования.

Цепные радикальные реакции. Полимеризация, теломеризация, реакции автоокисления. Ингибиторы, инициаторы и промоторы цепных реакций. Редокс-реакции. Электросинтез органических соединений.

3.9. Молекулярные реакции.

цис-транс-Изомеризация, распад молекул, размыкание циклов. Коарктатные реакции.

3.10. Согласованные реакции.

Концепция сохранения орбитальной симметрии и правила *Вудворда—Гофмана*. Электроциклические реакции, сигматропные перегруппировки. Перициклические реакции [2+2] и [2+4]-циклоприсоединения. 1,3-Диполярное циклоприсоединение.

3.11. Двойственная реакционная способность и таутомерия органических соединений.

Прототропные и сигматропные перегруппировки. Правило *Корнблюма*. Кетонольное равновесие. Нитросоединения и нитроновые кислоты, нитрозосоединения и оксимы. Металлотропия.

3.12. Основы фотохимии органических соединений.

Синглетные и триплетные состояния, флуоресценция и фосфоресценция, интеркомбинационная конверсия. Основные типы фотохимических реакций. Явление фотохромизма.

4. Принципы современного органического синтеза и установления строения органических соединений

4.1. Выбор оптимального пути синтеза.

Принцип ретросинтетического анализа. Линейные и конвергентные схемы синтеза. Синтоны и синтетические эквиваленты. Защита функциональных групп. Методы введения и удаления защитных групп.

4.2. Основные пути построения углеродного скелета.

4.3. Методы введения важнейших функциональных групп и пути перехода от одних функций к другим.

4.4. Элементоорганические соединения в органическом синтезе.

Производные фосфора, бора, кремния, меди, лития, магния, олова в органическом синтезе. Металлокомплексный катализ.

4.5. Использование химических и физико-химических методов для установления структуры органических соединений.

Спектроскопия ЯМР, ЭПР, колебательная и электронная спектроскопия, масс- и хромато-масс-спектрометрия. Газожидкостная и жидкостная хроматография, ионообменная и гельпроникающая хроматография, электрофорез. Рентгеноструктурный анализ и электронография. Рефрактометрия.

4.6. Реакции в гетерофазных и гетерогенных системах.

Особенности оборудования и методики проведения реакций в гетерофазных и гетерогенных системах. Современные методы обработки реакционных масс, очистки и выделения продуктов. Проведение реакций на твердых носителях. Принципы комбинаторной химии.

4.7. Техника безопасности и экологические проблемы органического синтеза.

«Зеленая химия». Термохимия органических реакций. Тепловой взрыв.

5. Использование ЭВМ в органической химии и информатика

5.1. Неэмпирические и полуэмпирические методы квантово-химических вычислений.

Основные представления о применении неэмпирических и полуэмпирических методов квантово-химических вычислений и расчетов методами молекулярной механики для определения электронного и пространственного строения, конформационного состава, теплот образования, энергий напряжения и активации химических реакций, колебательных и электронных спектров, реакционной способности органических соединений.

5.2. Традиционные средства химической информации и методы их использования. Автоматизированные информационно-поисковые системы.

Понятие об эмпирических корреляциях структура-свойство (QSAR, QSPR). Спектроструктурные корреляции. Машинное планирование и поиск путей синтеза органических соединений. Метод расчленения, выбор трансформов, ретронов и синтонов, способов связывания синтонов друг с другом.

II. Синтетические методы в органической химии и химические свойства соединений

1. Алканы

1.1. Методы синтеза алканов.

Гидрирование непредельных углеводородов, синтез через литийдиалкилкупраты, электролиз солей карбоновых кислот (*Кольбе*), восстановление карбонильных соединений.

1.2. Реакции алканов.

Галогенирование, сульфохлорирование. Селективность радикальных реакций и относительная стабильность алкильных радикалов. Термический и каталитический крекинг. Ионные реакции алканов в суперкислых средах (дейтериеводородный обмен и галогенирование).

1.3. Циклоалканы.

Методы синтеза и строение циклопропанов, циклобутанов, циклопентанов и циклогексанов. Синтез соединений со средним размером цикла (ацилиновая конденсация). Типы напряжения в циклоалканах и их подразделение на малые, средние и макроциклы. Конформационный анализ циклогексана, моно- и дизамещенных циклогексанов; аксиальные и экваториальные связи. Влияние конформационного

положения функциональных групп на их реакционную способность в ряду производных циклогексана на примере реакций замещения, отщепления и окисления. Реакции расширения и сужения циклов при дезаминировании первичных аминов (*Демьянов*). Сужение цикла в реакции *Фаворского* (α -галогенциклоалканоны).

2. Алкены

2.1. Методы синтеза алкенов.

Элиминирование галогеноводородов из алкилгалогенидов, воды из спиртов. Синтез алкенов из четвертичных аммониевых солей (*Гофман*), N-окисей третичных аминов (*Коуп*). Стереоселективное восстановление алкинов. Стереоселективный синтез *цис*- и *транс*-алкенов из 1,2-диолов (*Кори, Уинтер*). Региоселективный синтез алкенов из тозилгидразонов (*Шаниро*). Реакция *Виттига* как региоспецифический метод синтеза алкенов. Основания, используемые в реакции. Стабилизированные и нестабилизированные илidy. Стереохимия реакции. Хемоселективность реакции *Виттига*. Получение эфиров алкилфосфоновых кислот (*Михаэль—Арбузов*) и их использование в синтезе алкенов (вариант *Виттига—Хорнера—Эммонса*). Область применения реакции.

2.2. Реакции алкенов.

Электрофильное присоединение галогенов, галогеноводородов, воды. Процессы, сопутствующие AdE-реакциям: сопряженное присоединение, гидридные и алкильные миграции. Гидрокси- и алкоксимеркурирование. Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора. Региоспецифические гидроборирующие агенты. Превращение борорганических соединений в алканы, спирты, алкилгалогениды. Окисление алкенов до оксиранов (*Прилежаев*). Понятие об энантиомерном эпексидировании алкенов по *Шарплесу* (в присутствии изопропилата титана и эфира *L*-(+)-винной кислоты). *Цис*-гидроксилирование алкенов по *Вагнеру* (KMnO₄) и *Криге* (OsO₄). Окисление алкенов галогеном в присутствии солей серебра: *цис*- (*Вудворд*) и *транс*- (*Преве*) гидроксилирование. Радикальные реакции алкенов: присоединение бромистого водорода по *Харашу*, сероводорода и тиолов. Аллильное галогенирование по *Циглеру*. Внутримолекулярная радикальная циклизация 6-галогеналканов при действии трибутилловогидрида. Гетерогенное гидрирование: катализаторы, каталитические яды. Гидрогенолиз связей углерод-гетероатом. Гомогенное гидрирование: катализаторы, механизм. Региоселективность гомогенного гидрирования. Присоединение синглетных и триплетных карбенов к алкенам. Карбеноиды, их взаимодействие с алкенами.

3. Алкины

3.1. Методы синтеза алкинов.

Отщепление галогеноводородов из дигалогенидов, реакция 1,2-дигидразонов с оксидом ртути (II) и тетраацетатом свинца. Усложнение углеродного скелета алкинов: реакции ацетиленидов натрия и меди, магнийорганических производных алкинов. Конденсация алкинов-1 с кетонами и альдегидами (*Фаворский, Ренне*).

3.2. Реакции алкинов.

Галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация (*Кучеров*). Ацетилен-алленовая изомеризация. Смещение тройной связи в терминальное положение. Окислительная конденсация терминальных алкинов в присутствии солей меди.

4. Алкадиены

4.1. Методы синтеза 1,3-диенов

Дегидрирование алканов, синтез *Фаворского—Ренне*, кросс-сочетание на металлокомплексных катализаторах.

4.2. Реакции 1,3-диенов

Галогенирование и гидрогалогенирование, 1,2- и 1,4-присоединение. Реакция *Дильса—Альдера* с алкенами и алкинами, ее типы: карбо-реакция, гетеро-реакция. Диены и диенофилы. *о*-Хинодиметаны в качестве диенов. Катализ в реакции *Дильса—Альдера*. Стереохимия реакции. Региоселективность [4+2]-циклоприсоединения в случае несимметричных диенов и диенофилов. Ретро-реакция *Дильса—Альдера*. Применение силоксидиенов в синтезе алициклов и гетероциклов.

5. Спирты и простые эфиры

5.1. Методы синтеза одноатомных спиртов.

Получение спиртов из алкенов, карбонильных соединений, сложных эфиров и карбоновых кислот.

5.2. Реакции одноатомных спиртов.

Замещение гидроксильной группы в спиртах на галоген (под действием галогеноводородов, галогенидов фосфора и хлористого тионила). Реагенты регио- и стереоселективного замещения (комплексы трифенилфосфина с галогенами и четыреххлористым углеродом). Дегидратация спиртов. Окисление первичных и вторичных спиртов. Реагенты окисления на основе соединений хрома (VI), диоксида марганца и диметилсульфоксида (методы *Моффета* и *Сверна*).

5.3. Двухатомные спирты.

Методы синтеза и реакции двухатомных спиртов. Окислительное расщепление 1,2-диолов (иодная кислота, тетраацетат свинца). Пинаколиновая перегруппировка.

5.4. Методы синтеза простых эфиров.

Реакция *Вильямсона*, алкоксимеркурирование спиртов.

5.5. Реакции простых эфиров.

Образование оксониевых солей, расщепление кислотами.

5.6.

Гидропероксиды. Краун-эфиры, их получение и применение в синтезе.

5.7. Оксираны.

Способы получения. Раскрытие оксиранового цикла под действием электрофильных и нуклеофильных агентов.

6. Альдегиды и кетоны

6.1. Методы получения альдегидов и кетонов.

Получение из спиртов, производных карбоновых кислот, алкенов (озонолиз), алкинов (гидроборирование), на основе металлоорганических соединений. Ацилирование и формилирование аренов.

6.2. Реакции альдегидов и кетонов.

Присоединение к альдегидам и кетонам воды, спиртов, тиолов. 1,3-Дитианы и их использование в органическом синтезе. Обращение полярности C=O-группы. Получение бисульфитных производных и циангидринов. Взаимодействие альдегидов и кетонов с галогенидами фосфора (*Виттиг*) и серы. Взаимодействие альдегидов и кетонов с азотистыми основаниями. Перегруппировка *Бекмана*. Взаимодействие альдегидов и кетонов с металлоорганическими соединениями. Енамины, их алкилирование и ацилирование. Альдольно-кратоновая конденсация альдегидов и кетонов как метод усложнения углеродного скелета. Направленная альдольная конденсация разноименных альдегидов с использованием литиевых и кремниевых эфиров енолов (*Мукайма*). Конденсация альдегидов и кетонов с малоновым эфиром и другими соединениями с активной метиленовой группой (*Кневенагель*). Аминометилование альдегидов и кетонов (*Манних*). Бензоиновая конденсация. Конденсация с нитроалканами (*Андри*). Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов, реагенты восстановления. Дезоксигенирование альдегидов и кетонов: реакции *Клемменсена* и *Кижнера—Вольфа*. Окисление альдегидов, реагенты окисления. Окисление кетонов надкислотами по *Байеру—Виллигеру*.

6.3. α,β -Непредельные альдегиды и кетоны.

Методы получения: конденсации, окисление аллиловых спиртов. Реакция 1,2- и 1,4-присоединения литийорганических соединений, триалкилборанов, диалкилдидарилкупратов, цианистого водорода, галогеноводородов. Эпоксидирование α,β -непредельных кетонов. Сопряженное присоединение енолятов и енаминов к α,β -непредельным альдегидам и кетонам (*Михаэль*). Доноры и акцепторы *Михаэля*.

Катализаторы реакции, ее обратимость. Ретро-реакция. Реакции аннелирования. Вариант *Робинсона*. Использование β -хлоркетонів и производных оснований *Манниха*. α -Силилированные винилкетоны (*Сторк*) и енамины в реакциях анелирования.

7. Карбоновые кислоты и их производные

7.1. Методы синтеза карбоновых кислот.

Окисление первичных спиртов и альдегидов, алкенов, алкинов, алкилбензолов, гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот, синтез на основе металлоорганических соединений, синтеза на основе малонового эфира.

7.2. Реакции карбоновых кислот

Галогенирование по *Гелю-Фольгардту-Зелинскому*, пиролизическая кетонизация, электролиз по *Кольбе*, декарбоксилирование по *Хундликкеру*.

7.3. Методы получения производных карбоновых кислот

Синтез галогенангидридов, ангидридов, сложных эфиров, нитрилов, амидов. Кетены, их получение и свойства.

7.4. Реакции производных карбоновых кислот.

Взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, металлоорганические соединения). Восстановление галогенангидридов до альдегидов по *Розенмунду* и комплексными гидридами металлов. Взаимодействие галогенангидридов с диазометаном (реакция *Арндта-Эйстера*). Восстановление сложных эфиров до спиртов и альдегидов, нитрилов – до аминов и альдегидов комплексными гидридами металлов. Малоновая кислота: синтезы с малоновым эфиром, реакция *Михаэля*, конденсации с альдегидами (*Кневенагель-Дебнер*). Сложноэфирная и ацилоиновая конденсации. Особенности эфиров двухосновных кислот (образование карбоциклов) в этих реакциях. Сложные эфиры α -галогенокислот в реакциях *Реформатского*. Ацетоуксусный эфир и его использование в синтезе.

7.5. Методы синтеза и свойства α,β -непредельных карбоновых кислот.

Дегидратация гидроксикислот, реакции *Кневенагеля*, *Виттига*, *Перкина* (синтез коричневых кислот). Реакции присоединения по двойной связи. Бром- и иодолактонизация α,β -непредельных карбоновых кислот.

8. Синтетическое использование реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду

Классификация реакций ароматического электрофильного замещения. Влияние заместителей в бензольном кольце на скорость и направление электрофильного замещения. Согласованная и несогласованная ориентация.

8.1. Нитрование.

Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и его замещенных. Нитрование бифенила, нафталина, ароматических аминов и фенола. Получение полинитросоединений. *Ипсо*-атака и *ипсо*-замещение в реакциях нитрования. Восстановление нитрогруппы в различных условиях.

8.2. Галогенирование.

Галогенирующие агенты. Механизм галогенирования аренов и их производных.

8.3. Сульфирование.

Сульфирующие агенты. Кинетический и термодинамический контроль реакции (сульфирование фенола и нафталина). Превращение сульфогруппы.

8.4. Алкилирование аренов по *Фриделю-Крафтсу*.

Алкилирующие агенты. Механизм реакции. Полиалкилирование. Побочные процессы: изомеризация алкилирующего агента и конечных продуктов. Синтез диарил- и триарилметанов.

8.5. Ацилирование аренов.

Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования. Особенности ацилирования фенолов, перегруппировка *Фриса*. Формилирование по *Гаттерману-Коху*, *Гаттерману* и *Вильсмейеру*. Область применения этих реакций.

9. Нитросоединения и амины

9.1. Нитроалканы.

Синтез из алкилгалогенидов. Кислотность и таутомерия нитроалканов. Конденсация с карбонильными соединениями (*Апри*). Восстановление в амины. Превращение вторичных нитроалканов в кетоны (*Неф*).

9.2. Методы получения аминов.

Алкилирование аммиака и аминов по *Гофману*, фталимида калия (*Габриэль*), восстановление азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, нитросоединений, алкилазидов. Перегруппировки *Гофмана* и *Курциуса*. Синтез аминов с третичным алкильным радикалом (*Риттер*), взаимодействие альдегидов и кетонов с формиатом аммония (*Лейкарт*).

9.3. Реакции аминов.

Алкилирование и ацилирование. Термическое разложение гидроксидов тетраалкиламмония по *Гофману*. Окисление третичных аминов до *N*-оксидов, их термоллиз (*Коуп*). Получение нитронов из *N,N*-диалкилгидроксиаминов. Реакции [3+2]-циклоприсоединения нитронов (образование пятичленных азотистых гетероциклов).

10. Методы синтеза и реакции ароматических гетероциклических соединений

10.1. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом.

Фуран, пиррол, тиофен. Синтез из 1,4-дикарбонильных соединений (*Пааль—Кнорр*). Синтез пирролов по *Кнорру* и по *Ганчу*. Синтез 3,4-дизамещенных тиофенов по *Хинсбергу*. Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование. Индол. Синтез производных индола из фенилгидразина и кетонов (*Фишер*). Синтез индола и его производных из 2-ациламинотолуолов (*Маделунг*). Реакции электрофильного замещения в пиррольном кольце индола: нитрование, формилирование, галогенирование.

10.2. Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом.

Пиридин и хинолин. Синтез производных пиридина по *Ганчу*. Синтез частично гидрированных производных пиридина путем [4+2]-циклоприсоединения (гетеро-реакция *Дильса—Альдера*). Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилинов по *Скрауну* и *Дебнеру—Миллеру*. Реакции пиридина и хинолина с алкилгалогенидами. Окисление и восстановление пиридина и хинолина. Реакции электрофильного замещения в пиридине и хинолине: нитрование, сульфирование, галогенирование. *N*-Оксиды пиридина и хинолина и их использование в реакции нитрования. Нуклеофильное замещение атомов водорода в пиридине и хинолине в реакциях с амидом натрия (*Чичибабин*) и фениллитием. 2- и 4-Метилпиридины и хинолины как метиленовые компоненты в конденсациях с альдегидами.

Основная литература

- Ингольд К. *Теоретические основы органической химии*. М.: Мир, 1973.
- Марч Дж. *Органическая химия*, Т. 1-4. М.: Мир, 1987.
- Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. *Органическая химия*. Ч. 1-4. М.: Изд-во МГУ, 1999.
- Кери Ф., Сандберг Р. *Углубленный курс органической химии*. Кн. 1, 2. М.: Химия, 1981.
- Сайкс П. *Механизмы реакций в органической химии. Вводный курс*. М.: Химия, 2000.
- Джилкрист Т.Л. *Химия гетероциклических соединений*. М.: Мир, 1996.
- Потапов В.М. *Стереохимия*. М.: Химия, 1988.
- Титце Л., Айхер Т. *Препаративная органическая химия. Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории*. М.: Мир, 1999.