|  |
| --- |
| МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  федеральное государственное АВТОНОМНОЕ образовательное учреждение высшего образования  «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» |
| **Обнинский институт атомной энергетики –**  филиал федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»  **(ИАТЭ НИЯУ МИФИ)** |

**ОТДЕЛЕНИЕ БИОТЕХНОЛОГИЙ**

Одобрено на заседании

Ученого совета ИАТЭ НИЯУ МИФИ

Протокол от 24.04.2023 № 23.4

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ**

**по освоению учебной дисциплины**

|  |
| --- |
| **Структурная химия, кристаллохимия** |
| *название дисциплины* |
|  |
| для студентов специальности/направления подготовки |
|  |
| **04.03.02 – Химия, физика и механика материалов** |
| *Шифр, название специальности/направления подготовки* |
|  |
|  |
| специализации/профиля |
| *Химические и фармакологические технологии* |
| *Шифр, название специализации/профиля* |
|  |
|  |
| Форма обучения: **очная** |

**г. Обнинск 2023 г.**

**1. Перечень тем для подготовки к клиническим практическим (лабораторным) занятиям**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № | Наименование раздела /темы дисциплины | | Содержание |
|  | | Введение | Предмет органической химии и основные этапы ее развития. Природные источники органических соединений. Способы изображения молекул органических соединений, структурные и электронные формулы (Г. Льюис). Типы углеродного скелета, ациклические, циклические и гетероциклические соединения. Изомерия и ее виды. Гомология. Основные функциональные группы. Классификация органических соединений. |
|  | | Основы органической химии | Заместительная номенклатура, ИЮПАК. Понятия родоначальной структуры, характеристических групп. Названия нефункциональных заместителей, функциональных групп, предельных, непредельных, ароматических радикалов. Старшинство функциональных групп. Основные правила составления заместительных названий органических соединений, выбор и нумерация главной цепи, правило наименьших локантов. Названия основных классов органических соединений, сложных поли и гетерофункциональных соединений.  Основные положения теории строения органических соединений (A.M. Бутлеров), электронной теории, основные принципы квантовой органической химии. Валентность атомов. Типы гибридизации атома углерода в органических соединениях, теория взаимного отталкивания электронных орбиталей. σ и π связи атомов углерода, физические характеристики связей: длина, валентные углы, энергия, полярность, поляризуемость, дипольный момент, потенциал ионизации. Гомолитический и гетеролитический разрыв связи.  Классификация реагентов и реакций. Промежуточные частицы (интермедиаты): радикалы, карбокатионы, карбанионы, карбены, нитрены, арины и др. Электронное и пространственное строение промежуточных частиц. Электронные эффекты заместителей. Индуктивный и мезомерный эффекты и способы изображения этих эффектов. Примеры групп с +I, I, +M и М - эффектами. Эффект гиперконьюгации (сверхсопряжения). Влияние электронных эффектов заместителей на стабильность и реакционную способность органических соединений и промежуточных частиц. Резонансные структуры, правила их построения.  Кислоты и основания (Й. Бренстед, Г. Льюис). Сопряженные кислоты и сопряженные основания. Кислотноосновные равновесия на примере спиртов, простых эфиров, карбоновых кислот, кетонов и аминов. Константа кислотности рК, константа основности рК. Влияние заместителей в молекуле на кислотность и основность органических соединений. Теория жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО). |
|  | | Основы стереохимии | Способы изображения пространственного строения молекул с sp3 гибридизованным углеродом: клиновидные проекции, "лесопильные козлы", проекции Ньюмена. Конформации, конформеры. Заслоненная (синперипланарная), заторможенная (антиперипланарная) скошенная *(гош)* конформации.  Асимметрический атом углерода. Хиральность, условия, необходимые для возникновения хиральности. Конфигурация, отличие от конформации. Оптическая изомерия, оптическая активность. Энантиомеры. Рацематы. Принцип R, S номенклатуры. Определение порядка старшинства заместителей у хирального центра (правило Кана Ингольда Прелога). Абсолютная и относительная конфигурации. Проекционные формулы (Э.Фишер). Их построение, правила пользования ими (для соединений с одним асимметрическим атомом углерода). Способы разделения рацематов. Соединения с двумя хиральными центрами. Построение проекций Фишера. Диастереомеры. Мезоформы. Изображение молекулы данного соединения с помощью различных проекционных формул. Переход от одной проекционной формулы молекулы к другой. Представление об оптической изомерии соединений, не содержащих асимметрического атома углерода.  Геометрическая изомерия соединений с двойной связью. *Цис, транс;* Z, Е и *син, анти* номенклатура. |
|  | | Алканы | Гомологический ряд, изомерия и номенклатура; Природные источники алканов. Методы синтеза: гидрирование непредельных углеводородов, электролиз солей карбоновых кислот, восстановление карбонильных соединений, из галогеналканов (реакция Вюрца, протолиз реактивов Гриньяра). Природа СС и СН связей в алканах. Конформации этана, пропана, бутана и высших алканов. Энергетическая диаграмма конформационного состояния молекулы алкана.  Химические свойства: реакции галогенирования (хлорирование, бромирование, иодирование, фторирование). Энергетика цепных свободнорадикальных реакций галогенирования. Нитрование (М.И. Коновалов), сульфохлорирование и окисление. Селективность радикальных реакций и относительная стабильность алкильных радикалов. Термический и каталитический крекинг. |
|  | | Алкены | Гомологический ряд, изомерия и номенклатура. Геометрическая изомерия *(цис, транс* и Z, Е номенклатура). Природа двойной связи. Молекулярные π - орбитали этилена. Методы синтеза: элиминирование галогеноводорода из алкилгалогенидов, воды из спиртов, дегалогенирование *виц*-дигалогеналканов. Реакция Гофмана, Виттига.  Химические свойства алкенов. Ряд стабильности алкенов, выведенный на основе теплот гидрирования. Гетерогенное и гомогенное гидрирование алкенов. Электрофильное присоединение (AdЕ). Общее представление о механизме реакций, π , σ - комплексы, ониевые ионы. Стерео и региоселективность. Правило В.В. Марковникова, индуктивный и мезомерный эффекты. Галогенирование: механизм, стереохимия. Процессы, сопутствующие AdЕ реакциям: сопряженное присоединение, перегруппировки промежуточных карбокатионов. Гидрогалогенирование: понятие о би и тримолекулярных механизмах. Гидратация. Промышленный метод синтеза этанола и пропанола-2. Гидрокси и алкоксимеркурирование. Регио и стереоселективное присоединение гидридов бора. Региоспецифические гидроборирующие реагенты. Превращение борорганических соединений в алканы, спирты, алкилгалогениды. Окисление алкенов до оксиранов (Н.А. Прилежаев) и до диолов по Вагнеру (КМпО4). Стереохимия гидроксилирования алкенов. Озонолиз алкенов, окислительное и восстановительное расщепление озонидов. Исчерпывающее окисление алкенов с помощью КМпО4, или Na2Cr2O7 в условиях межфазного катализа. Радикальные реакции: присоединение бромистого водорода по Харашу (механизм), присоединение Н2S к алкенам и аллильное галогенирование. Молекулярные π-орбитали аллильного радикала. |
|  | | Алкины | Гомологический ряд, номенклатура и изомерия. Природа тройной связи. Методы синтеза алкинов с помощью реакций отщепления, алкилирования терминальных ацетиленов. Получение ацетилена пиролизом метана.  Химические свойства алкинов. Электрофильное присоединение к алкинам. Сравнение реакционной способности алкинов и алкенов. Галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация алкинов (М.Г. Кучеров), присоединение карбоновых кислот. Восстановление алкинов до *цис* и *трансалкенов.* Гидроборирование алкинов, синтез альдегидов и кетонов. СН-кислотность ацетилена. Ацетилениды натрия и меди. Магнийорганические производные алкинов (Ж.И. Иоцич): их получение и использование в органическом синтезе.  Конденсация терминальных алкинов с кетонами и альдегидами (А.Е. Фаворский, В.Реппе). Ацетиленалленовая изомеризация. Смещение тройной связи в терминальное положение. Окислительная конденсация терминальных алкинов в присутствии солей меди. |
|  | | Алкадиены | Типы диенов. Изолированные, кумулированные и сопряженные диены. Изомерия и номенклатура. Методы синтеза 1,3 -диенов: дегидрирование алканов, синтез Фаворского - Реппе. Бутадиен- 1,3, особенности строения. Молекулярные орбитали 1,3 диенов.  Химические свойства 1,3-диенов. Галогенирование и гидрогалогенирование 1,3-диенов. Аллильный катион, его π - орбитали. 1,2 и 1,4- присоединение, энергетический профиль реакции, термодинамический и кинетический контроль. Реакция Дильса Альдера с алкенами и алкинами, стереохимия реакции и ее применение в органическом синтезе.  Строение аллена, реакции присоединения к алленам. |
|  | | **Галогенпроизводные углеводородов. Нуклеофильное замещение.** | Изомерия, номенклатура. Способы получения из спиртов, алканов, алкенов; замещением атома одного галогена атомом другого, хлорметилирование аренов.  Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода в алкилгалогенидах как метод создания связи углерод - углерод, углерод - азот, углерод - кислород, углерод - сера, углерод - фосфор (получение алкилгалогенидов, спиртов, тиолов, простых эфиров, нитросоединений, аминов, нитрилов, сложных эфиров и др.). Классификация механизмов реакций нуклеофильного замещения. Основные характеристики SNl, SN2 реакций.  Энергетический профиль реакций.  Реакции SN2 типа. Кинетика, стереохимия, вальденовское обращение. Понятие о  нуклеофильности. Влияние природы радикала и уходящей группы субстрата, природы нуклеофильного агента и растворителя на скорость SNl, SN2 реакций. Принцип ЖМКО. Реакции SNl типа. Кинетика, стереохимия, зависимость SNl процесса от природы радикала, уходящей группы, растворителя. Карбокатионы, факторы, определяющие их устойчивость. Перегруппировки карбокатионов. Методы генерирования карбокатионов.  Методы получения галогеналканов из алканов, алкенов спиртов. |
|  | | **Элиминирование.** | Реакции элиминирования, α и β - элиминирование. Классификация механизмов β элиминирования: El, E2 и E1cb. Направление элиминирования. Правила Зайцева и Гофмана. Стереохимия элиминирования: *син* и *анти* элиминирование. Влияние природы основания и уходящей группы на направление отщепления. Конкуренция процессов E2 и SN2, El и SNl. Факторы влияющие на эту конкуренцию. Использование реакций β - элиминирования в галогеналканах для синтеза алкенов, диенов и алкинов. Влияние конформационного положения функциональных групп в циклоалканах на их реакционную способность на примере реакций замещения, отщепления.  Реакции α - элиминирования. Генерирование карбенов. Карбены частицы с двухкоординированным атомом углерода. Присоединение синглетных и триплетных карбенов к алкенам.  Взаимодействие галогеналканов с металлами (образование реактивов Гриньяра, реакция Вюрца). |
|  | | **Спирты. Эфиры** | Одноатомные спирты. Гомологический ряд, классификация, изомерия и номенклатура. Методы получения: из алкенов, карбонильных соединений, галогеналканов, сложных эфиров и карбоновых кислот.  Свойства спиртов. Спирты, как слабые ОН-кислоты. Спирты, как основания Льюиса. Замещение гидроксильной группы в спиртах на галоген (под действием галогеноводородов, галогенидов фосфора, хлористого тионила). Механизмы SNl, SN2, и стереохимия замещения, гидридные перегруппировки карбокатионов (ретропинаколиновая перегруппировка). Дегидратация спиртов. Окисление первичных спиртов до альдегидов и карбоновых кислот, вторичных спиртов до кетонов. Реагенты окисления на основе хромового ангидрида и двуокиси марганца. Механизм окисления спиртов хромовым ангидридом.  Двухатомные спирты. Методы синтеза. Свойства: окисление, ацилирование, дегидратация. Окислительное расщепление 1,2 -диолов (йодная кислота). Пинаколиновая перегруппировка.  Простые эфиры. Методы получения: реакция Вильямсона, алкоксимеркурирование алкенов, межмолекулярная дегидратация спиртов.  Свойства простых эфиров: образование оксониевых солей, расщепление кислотами. Гидропероксиды. Получение и свойства α - галогенэфиров. Виниловые эфиры их получение (из ацетилена и α - галогенэфиров)  Оксираны. Способы получения. Раскрытие оксиранового цикла под действием электрофильных и нуклеофильных агентов. |
|  | | **Металлоорганические соединения** | Магнийорганические соединения. Методы синтеза: взаимодействие металла с алкил или арилгалогенидами. Строение реактивов Гриньяра, равновесие с диалкилмагнием (уравнение В.Шленка). Магнийорганические соединения в синтезе углеводородов, спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот. |
|  | | Карбонильные соединения | Изомерия и номенклатура. Методы получения альдегидов и кетонов из спиртов, производных карбоновых кислот, алкенов (озонолиз), алкинов (гидроборирование, гидратация по Кучерову), на основе металлорганических соединений. Ацилирование и. Промышленное получение формальдегида, ацетальдегида (Вакер-процесс) и высших альдегидов (гидроформилирование). Строение карбонильной группы, ее полярность и поляризуемость. Влияние природы и строения радикала на карбонильную активность. Химические свойства. Общие представления о механизме нуклеофильного присоединения по карбонильной группе альдегидов и кетонов. Кислотный и основной катализ. Кислотность и основность карбонильных соединений.  Кетоенольная таутомерия. Енолизация альдегидов и кетонов в реакциях галогенирования,  Кетоенольная таутомерия кетонов, 1,3-дикетонов и 1,3-кетоэфиров. Влияние структурных факторов и природы растворителя на положение кетоенольного равновесия и зависимость его от соотношения СН и ОН кислотности кетона и енола. Двойственная реакционная способность енолятионов. Интерпретация данных в рамках принципа ЖМКО.  Альдольнокротоновая конденсация альдегидов и кетонов в кислой и щелочной среде, механизм реакций. Конденсация альдегидов и кетонов с малоновым эфиром и другими соединениями с активной метиленовой группой. Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов, реагенты восстановления, восстановление С=0 группы до СН2 группы: реакции Кижнера-Вольфа и Клемменсена.  Окисление альдегидов, реагенты окисления.  α и β - Непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, окисление аллиловых спиртов. Сопряжение карбонильной группы с двойной углеродуглеродной связью. Реакции 1,2 и 1,4 присоединения триалкилборанов, аминов, цианистого водорода, галогеноводородов. Сопряженное присоединение енолятов и енаминов (Михаэль).  Восстановление α и β непредельных карбонильных соединений. |
|  | | Карбоновые кислоты и их производные | *Классификация, номенклатура, изомерия.* Методы синтеза: окисление первичных спиртов и альдегидов, алкенов, алкинов, алкилбензолов; гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот; синтез на основе металлоорганических соединений; синтезы на основе малонового и ацетоуксусного эфиров. Получение муравьиной кислоты и уксусной кислот. Строение карбоксильной группы и карбоксилатиона. Физикохимические свойства кислот: ассоциация, диссоциация. Кислотность, ее зависимость от индуктивных эффектов заместителей, от характера и положения заместителей в алкильной цепи и бензольном ядре.  Галогенирование кислот по Гелю-Фольгарду-Зелинскому. Пиролитическая кетонизация, электролиз солей карбоновых кислот по Кольбе, декарбоксилирование по Хунсдиккеру.  *Галогенангидриды.* Получение с помощью галогенидов фосфора, тионилхлорида, оксалилхлорида, бензоилхлорида. Свойства: взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, гидразин, металлоорганические соединения). Восстановление до альдегидов по Розенмунду и комплексными гидридами металлов. Взаимодействие диазометана с галогенангидридами карбоновых кислот (реакция Арндта Эйстердта)  *Ангидриды.* Методы получения: дегидратация кислот с помощью Р2О5 и фталевогоангидрида; ацилирование солей карболовых кислот хлорангидридами. Реакции ангидридов кислот с нуклеофилами. Реакция Перкина.  *Кетен.* Получение и свойства.  *Сложные эфиры.* Методы получения: этерификация карбоновых кислот (механизм), ацилирование спиртов и их алкоголятов ацилгалогенидами и ангидридами, алкилирование карбоксилатионов, реакции кислот с диазометаном, алкоголиз нитрилов. Методы синтеза циклических сложных эфиров лактонов. Реакции сложных эфиров: гидролиз (механизм кислотного и основного катализа), аммонолиз, переэтерификация; взаимодействие с магний и литийорганическими соединениями, восстановление до спиртов и альдегидов комплексными гидридами металлов; сложноэфирная (Л.Кляйзен) и ацилоиновая конденсации.  *Амиды.* Строение амида. Методы получения: ацилирование аммиака и аминов, пиролиз карбоксилатов аммония, гидролиз нитрилов, перегруппировка оксимов по Бекману. Синтез циклических амидов лактамов. Свойства: гидролиз, восстановление до аминов, дегидратация амидов. Понятие о секстетных перегруппировках. Перегруппировки А.Гофмана, Т.Курциуса. Взаимодействие амидов с азотистой кислотой (реакция Буво).  *Нитрилы.* Методы получения: дегидратация амидов кислот (с помощью Р2О5, SOCl2, РОС13). Свойства: гидролиз, аммонолиз, восстановление до аминов, взаимодействие с магний органическими соединениями.  Производные угольной кислоты: фосген, мочевина и ее производные, эфиры угольной кислоты, изоцианаты, уретаны, семикарбазид, ксантогенаты. Получение и основные свойства.  Двухосновные кислоты. Методы синтеза: окислительное расщепление циклоолефинов и циклических кетонов, окисление полиалкилбензолов. Главные представители: щавелевая кислота, диэтилоксалат в сложноэфирной конденсации. Малоновая кислота: синтезы с малоновым эфиром, реакция Михаэля, конденсации с альдегидами (Кневенагель). Янтарная кислота, ее ангидрид, имид, N-бpoмcyкцинимид. Адипиновая кислота. Конденсация Дикмана. Ацилоиновая конденсация эфиров дикарбоновых кислот, как метод синтеза средних и макроциклов.  α, β - Непредельные кислоты. Методы синтеза: дегидратация β - оксикислот, реакция Кнёвенагеля, реакция Виттига, реакция Перкина, синтез коричных кислот.  Реакции присоедиения по двойной С=Ссвязи. Стереохимия присоединения галогена и гидроксилирования перкислотами по Вагнеру (КМпО4).  Фумаровая и малеиновая кислоты. |
|  | | Азотсодержащие соединения | Нитроалканы. Методы синтеза из алкилгалогенидов (амбидентный характер нитритиона), нитрование алканов по Коновалову. Строение нитрогруппы. Свойства нитроалканов: кислотность и таутомерия нитроалканов, реакции нитроалканов с азотистой кислотой, галогенами, конденсация с карбонильными соединениями, восстановление в амины. Таутомерия нитроалканов.  Классификация, изомерия, номенклатура аминов. Методы получения: алкилирование аммиака и аминов по Гофману, фталимида калия (Габриэль), восстановление азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, нитросоединений, алкилазидов. Перегруппировки Гофмана и Курциуса. Восстановительное аминирование карбонильных соединений.  Строение аминов, химические свойства. Амины как основания. Сравнение основных свойств первичных, вторичных, третичных алифатических и ароматических аминов. Влияние на основность аминов заместителей в ароматическом ядре. Алкилирование и ацилирование аминов. Идентификация и разделение первичных, вторичных и третичных аминов с помощью бензолсульфохлорида (проба Хинсберга).  Общие представления об алифатических диазосоединениях. Диазометан, диазоуксусный эфир. |
|  | | Алициклические соединения | Циклоалканы и их производные. Классификация алициклов. Энергия напряжения циклоалканов и ее количественная оценка на основании сравнения теплот образования и теплот сгорания циклоалканов и соответствующих алканов. Типы напряжения в циклоалканах и подразделение циклов на малые, средние циклы и макроциклы. Строение циклопропана, циклобутана, циклопентана, циклогексана. Конформационный анализ циклогексана. Аксиальные и экваториальные связи в конформации "кресло" циклогексана. Конформации моно и дизамещенных производных циклогексана. Влияние конформационного положения функциональных групп на их реакционную способность на примере реакций замещения, отщепления и окисления.  Методы синтеза циклопропана, циклобутана и их производных. Особенности химических свойств соединений с трехчленным циклом. Синтез соединений ряда циклопентана и циклогексана. Реакции расширения и сужения цикла при дезаминировании первичных аминов (Н.Я. Демьянов). Синтез соединений со средним и большим размером цикла (сложноэфирная и ацилоиновая конденсации). Трансанулярные реакции в средних циклах. |
|  | | Ароматические соединения | *Концепция ароматичности.* Ароматичность. Строение бензола. Формула Кекуле. Молекулярные орбитали бензола. Аннулены. Аннулены ароматические и неароматические. Круг Фроста. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля. Ароматические катионы и анионы. Конденсированные ароматические углеводороды: нафталин, фенантрен, антрацен, азулен и др. Гетероциклические пяти и шестичленные ароматические соединения (пиррол, фуран, тиофен, пиридин). Антиароматичность на примере циклобутадиена, циклопропениланиона, катиона циклопентадиенилия.  Получение ароматических углеводородов в промышленности каталитический риформинг нефти, переработка коксового газа и каменноугольной смолы. Лабораторные методы синтеза: реакция Вюрца Фиттига и другие реакции кросс-сочетания, алкилирование аренов по Фриделю Крафтсу, восстановление жирноароматических кетонов (реакция Кижнера Вольфа, реакция Клемменсена), протолиз арилмагнийгалогенидов.  Свойства аренов. Каталитическое гидрирование аренов, восстановление аренов по Бёрчу, фотохимическое хлорирование бензола. Реакции замещения водорода в боковой цепи алкилбензолов на галоген. Окисление алкилбензолов и конденсированных ароматических углеводородов до карбоновых кислот, альдегидов и кетонов. |
|  | | Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду | Классификация реакций ароматического электрофильного замещения. Общие представления о механизме реакций, кинетический изотопный эффект в реакциях электрофильного замещения водорода в бензольном кольце. Представление они (π - комплексах. Структура переходного состояния. Изотопный обмен водорода как простейшая реакция электрофильного замещения. Аренониевые ионы в реакциях электрофильного замещения. Влияние природы заместителя на ориентацию и скорость реакции электрофильного замещения. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители. Согласованная и несогласованная ориентация двух или нескольких заместителей в ароматическом кольце. Нитрование. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и его замещенных. Нитрование нафталина, бифенила и других аренов. Получение полинитросоединений. Понятие о *ипсо*оатаке и *ипсо*замещении в реакциях нитрования.  Галогенирование. Галогенирующие агенты. Механизм реакции галогенирования аренов и их производных.  Сульфирование. Сульфирующие агенты. Механизм реакции. Кинетический и термодинамический контроль в реакции сульфирования на примере фенола и нафталина. Обратимость реакции сульфирования. Превращения сульфогруппы.  Алкилирование аренов по Фриделю Крафтсу. Алкилирующие агенты. Механизм реакции. Побочные процессы изомеризация алкилирующего агента и конечных продуктов. Синтез диарил и триарилметанов. Триарилметилкатионы, анионы и радикалы. Методы их генерирования и стабильность.  Ацилирование аренов по Фриделю Крафтсу. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования. Формилирование по Гаттерману Коху и другие родственные реакции. |
|  | | Фенолы | Номенклатура: одноатомные, двухатомные, трехатомные фенолы. Методы получения: щелочное плавление аренсульфонатов, замещение галогена на гидроксил, гидролиз солей арендиазония. Кумольный способ получения фенола в промышленности.  Свойства фенолов. Фенолы как ОН - кислоты. Сравнение кислотного характера фенолов и спиртов, влияние заместителей на кислотность фенолов. Образование простых и сложных эфиров фенолов. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре фенолов: галогенирование, сульфирование, нитрование, нитрозирование, сочетание с солями диазония, алкилирование и ацилирование. Перегруппировка Фриса. Карбоксилирование фенолятов щелочных металлов по Кольбе. Формилирование фенолов по Реймеру Тиману, механизм образования салицилового альдегида. Формилирование фенолов по Вильсмайеру. Перегруппировка аллиловых эфиров фенолов (Л. Кляйзен). Окисление фенолов, в том числе пространственно затрудненных. Понятие об ароксильных радикалах. Реакции по бензольному кольтцу: галогенирование, сульфирование, нитрование, алкилирование,ацилирование, нитрозирование, окисление, восстановление. |
|  | | Ароматические азотсодержащие соединения | Ароматические нитросоединения. Восстановление нитроаренов в кислой и щелочной среде. Промежуточные продукты восстановления нитрогруппы (нитрозосоединения, арилгидроксиламины, азокси, азо и гидразосоединения). Бензидиновая перегруппировка. Восстановление одной нитрогруппы в полинитроаренах. Образование комплексов с переносом заряда.  Номенклатура. Строение аминов, способы получения. химические свойства. Амины как основания. Сравнение основных свойств первичных, вторичных, третичных ароматических аминов. Влияние на основность аминов заместителей в ароматическом ядре. Алкилирование и ацилирование аминов.  Реакции по бензольному кольцу: галогенирование, сульфирование, нитрование.  Реакции диазосоединений с выделением азота: замена диазогруппы на гидроксил, галоген, циан, нитрогруппу и водород. Реакции арилирования ароматических соединений солями арендиазония (Гомберг).  Реакции диазосоединений без выделения азота: восстановление до арилгидразинов, азосочетание. Азосочетание как реакция электрофильного замещения. Азо и диазосоставляющие, условие сочетания с аминами и фенолами. |
|  | | Ароматические альдегиды и кетоны | Номенклатура.Способы получения: окисление производных толуола, из бензалиденхлоридов, окисление метильных групп в ароматическом ядре, реакция Геша, взаимодействие ароматических нитрилов с реативами Гриньяра, восстановление хлорангидридов ароматических кислот, реакция Реймеера-Тимана, Гаттермана Коха. Химические свойства.Гомолитическое окисление. Свободно-радикальное хлорирование. Бензоиновая конденсация Формилирование ароматических соединений. Восстановление по Клемменсену, по Кижнеру –Вольфу, восстановление с помощью комплексных гидридов металлов. Диспропорционирование альдегидов по Канниццаро (прямая и перекрестная реакции). Реакция Перкина. Перегруппировка Бекмана. Реакция Маниха.Конденсация с ангидридами кислот по Меервейну.  Реакции по бензольному кольцу: галогенирование, нитрование, сульфирование. |
|  | | Ароматические карбоновые кислоты | *Классификация, номенклатура, изомерия.* Методы синтеза: окисление первичных спиртов и альдегидов, алкенов, алкинов, алкилбензолов; гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот; синтез на основе металлоорганических соединений;  Фталевая и терефталевая кислоты, промышленные методы получения. Фталевый ангидрид, фталимид и его использование в синтезе. |
|  | | Гетероциклические соединения | Классификация гетероциклов, номенклатура.  *Пятичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Фуран, тиофен, пиррол.* Синтез из 1,4-дикарбонильных соединений (Пааль Кнорр), синтез пирролов по Кнорру, взаимные переходы (реакция Юрьева). Ароматичность. Молекулярные π-орбитали пятичленных ароматических гетероциклов с одним гетероатомом. Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование. Ориентация электрофильного замещения. Реакции, характеризующие фуран как диен.  *Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин, хинолин.* Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилинов по Скраупу и Дебнеру - Миллеру. Ароматичность пиридина, молекулярные π-орбитали пиридина. Пиридин и хинолин как основания. Реакции пиридина и хинолина с алкилгалогенидами. Окисление и восстановление пиридина и хинолина. Реакции электрофильного замещения в пиридине и хинолине: нитрование, сульфирование, галогенирование. N-окись 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. Активация метильной группы в 2 и 4-метилпиридинах и хинолинах. 2-Метилпиридины и хинолины как метиленовые компоненты в конденсациях с альдегидами. |

*Критерии оценивания/текущий контроль:*

Оценка «**отлично**» выставляется студенту, который:

1. Свободно владеет материалом по всем разделам дисциплины, излагает его на высоком научнометодическом уровне, используя материалы обязательной и дополнительной литературы.
2. Четко представляет взаимосвязи патологических процессов, развивающихся на различных участках организма человека, способен произвести анализ патологического процесса на уровне целостного органа.
3. Умеет творчески иллюстрировать теоретические положения соответствующими примерами, демонстрирующими практическую значимость полученных знаний.
4. Умеет правильно решать типовые задачи, владеет практическими навыками (в пределах программы).
5. В ответе может допустить одну, две неточности при освещении второстепенных вопросов, которые легко исправляет после замечаний преподавателя.

Оценка «**хорошо**» – выставляется студенту, который:

1. Свободно владеет материалом по всем разделам дисциплины, при этом полностью раскрывает содержание материала в объёме, предусмотренном программой, используя материалы обязательной литературы по предмету.
2. Излагает материал грамотным языком, владеет терминологией и символикой.
3. Четко представляет взаимосвязи патогенеза болезни с клиникой.
4. Умеет правильно решать типовые задачи, интерпретировать данные физикального и инструментального обследования.
5. В изложении материала допускаются небольшие пробелы, которые исправляет самостоятельно после дополнительных вопросов.

Оценка «**удовлетворительно**» выставляется студенту, который:

1. Владеет материалом в объёме учебной литературы, обладает достаточными для продолжения обучения и предстоящей практической деятельности знаниями.
2. Овладел методическими вопросами, рассматриваемыми по курсу дисциплины.
3. Умеет в целом правильно решать типовые задачи, интерпретировать результаты инструментального обследования больного.
4. Материал излагает логически непоследовательно, в ответе допускает ряд неточностей и ошибок, в исправлении которых испытывает затруднения после дополнительных наводящих вопросов.

Оценка «**неудовлетворительно**» – выставляется студенту, который:

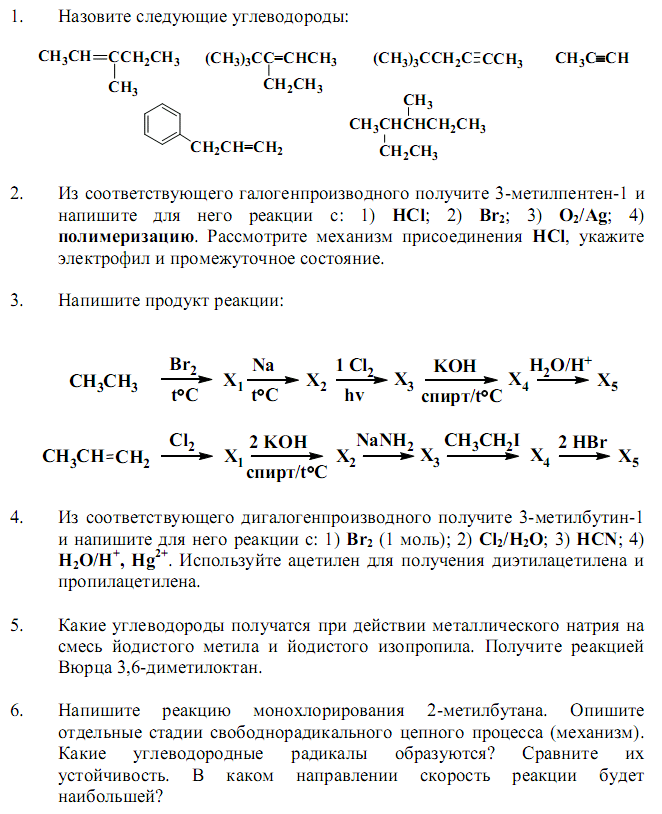
1. Обнаруживает пробелы в знаниях основного учебного программного материала, допускает принципиальные ошибки в ответе и при выполнении предусмотренных программой заданий.
2. Не владеет методологическими вопросами, рассматриваемыми в рамках курса дисциплины.
3. Плохо знает специальную терминологию.
4. Не умеет правильно оценить результаты лабораторных исследований.

4.**Типовые контрольные задания или иные материалы, необходимые для оценки знаний, умений, навыков**

***4.1.1 Контрольная работа***

а) типовые задания (вопросы)

Контрольная работа №1



Контрольная работа №2

1. Напишите реакции:

****

Каким реагентом можно превратить А в D?

2. Предложите схемы получения следующих галогенопроизводных: бромистый пропил; 3-метил-2-хлорбутан; (Z)-2-хлорбутен-2; 2,2-диметил-1-хлорпропан.

3. Получите любым способом бромистый изобутил и напишите для него реакции с: 1) цианидом натрия; 2) аммиаком; 3) этилатом натрия; 4) спиртовым раствором КОН; 5) водным раствором КОН

4) На примере пропанола-1 и 1,2-диоксипропана покажите различие в реакционной способности одноатомных спиртов и диолов.

5) (R) - 2 бутанол прокипятили с раствором разбавленной серной кислоты. Каков будет стереохимический результат этой обработки?

6) Получите из 1R,2S- 2-метилциклопентанола 1S, 2R - 2-метилциклопентиллитий

Контрольная работа №3

1. Напишите реагенты и условия для превращений:

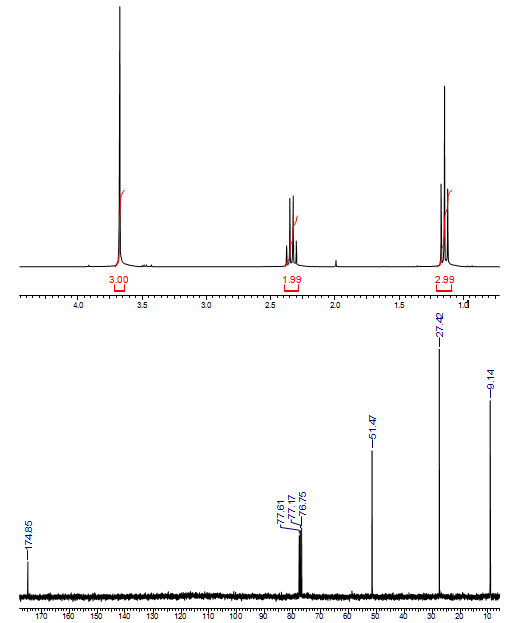


1. Получить из исходного вещества конечный продукт: 
2. Приведите возможную схему получения красителя:



1. При нитровании гидроксипроизводного бензола получается соединение, содержащее 49% кислорода. Для полного электрохимического восстановления 0.458 г этого соединения необходимы 4350 Кл электричества при выходе по току 80%. Установить формуду соединения, если известно, что продуктом восстановления является ароматическое аминогидроксипроизводное.

5. Установите структурную формулу соединения **C4H8O2**.



**Критерии и шкала оценивания контрольных работ**

|  |  |
| --- | --- |
| **Оценка** | **Критерии оценки** |
| Отлично  с 18 до 20 баллов | Решены все задания с незначительными недочетами |
| Хорошо  с 15 до 18 баллов | Решены все задания, кроме одного |
| Удовлетворительно  с 12 до 15 баллов | Решены все задания, кроме двух |
| Неудовлетворительно  с 0 до 11 баллов | Более трех нерешенных заданий |

*4.1.27 Экзамен*

а) типовые вопросы: 3 семестр

1. 1 Радикальное замещение в насыщенных соединениях – механизм, регио- и стереохимия. Радикальная полимеризация алкенов.
2. Механизм нуклеофильного присоединения по карбонильной группе. Кето-енольная таутомерия. Факторы, влияющие на положение равновесия. Стереоконтроль в реакции Виттига. Реакция Кневенагеля.
3. Алкены – физические и химические свойства, методы получения.
4. Самоконденсация альдегидов и кетонов в кислой и щелочной среде – механизм, регио- и стереохимия. Перекрестная конденсация. Кинетический и термодинамический контроль.
5. Электрофильное присоединение к двойной связи – механизм, регио- и стереохимия. Сопряженное присоединение. Перегруппировки карбокатионов.
6. Реакции Канниццаро, Тищенко, Оппенауэра, Окисление кетонов по Байеру- Виллигеру. Циангидринный синтез. Галоформная реакция.
7. Алкины. Физические и химические свойства, методы получения.
8. α,β – непредельные карбонильные соединения. Взаимное влияние двойной связи и карбонильной группы. Винилогия. Синтез и особенности нуклеофильного присоединения к таким системам. Селективное восстановление по двойной связи и карбонильной группе. Реакция Михаэля.
9. Электрофильное и нуклеофильное присоединение по тройной углерод-углеродной связи. Регио- и стереохимия.
10. Диены – изолированные, сопряженные, кумулированные. Химические свойства и методы получения. Электрофильное присоединение к сопряженным системам. Нуклеофильное присоединение к алленам.
11. Реакция Дильса- Альдера. Регио- и стереохимия, метод граничных орбиталей. Сравнение [4+2] и [2+2] – циклоприсоединения. Катионная и анионная полимеризация непредельных соединений.
12. Алкилгалогениды – физические и химические свойства, методы получения.
13. Моно- и бимолекулярное элиминирование – механизм, регио- и стереохимия.
14. Спирты. Физические и химические свойства, методы получения.
15. Окисление спиртов и 1,2-диолов различными окислителями. Механизмы, регио- и стереохимия. Пинаколиновая перегруппировка.
16. Двойственная реакционная способность нуклеофилов. Факторы, влияющие на преимущественное направление реакции нуклеофильного замещения/элиминирования.
17. Окислительно-восстановительные реакции в органической химии.
18. Алканы. Физические и химические свойства, методы получения
19. Альдегиды и кетоны – физические и химические свойства, методы получения.
20. Моно- и бимолекулярное нуклеофильное замещение при тетраэдрическом атоме углерода – механизм, стереохимия. Аллильная перегруппировка. Классификация нуклеофилов и уходящих групп.
21. Алифатические натросоединения. Методы получения, реакционная способность, применение.
22. Алифатические диазосоединения. Методы получения, реакционная способность, получение карбенов.
23. Алифатические амины. Строение, методы получения. Секстетные перегруппировки, приводящие к аминосоединениям.

*4 семестр*

1. Ароматичность – концепция, электронные требования, молекулярные орбитали. Антиароматичность.
2. Окислительно-восстановительные реакции – механизмы, субстраты, условия применимости, ограничения. Продукты, получаемые с помощью окислительно-восстановительных реакций.
3. Получение ароматических углеводородов. Химические свойства ароматических углеводородов с изолированными и конденсированными циклами.
4. Реакции амбидентных неорганических анионов – механизмы, субстраты, условия применимости, ограничения. Продукты, получаемые из амбидентных неорганических анионов.
5. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду – механизм, катализ, особенности реакций с углеродными и неуглеродными электрофилами.
6. Реакции свободнорадикального присоединения – механизм, субстраты, условия применимости, ограничения. Продукты, получаемые радикальным присоединением.
7. Ароматические нитросоединения – получение, свойства, применение.
8. Секстетные перегруппировки – механизмы, субстраты, условия применимости, ограничения. Продукты, получаемые с помощью секстетных перегруппировок.
9. Ароматические амины – получение, свойства, применение
10. Реакции нуклеофильного замещения при sp2- атоме углерода – механизм, субстраты, условия применимости, ограничения. Продукты, получаемые нуклеофильным замещением при плоском атоме углерода.
11. Фенолы – получение, свойства, применение
12. Реакции [2+2]-циклоприсоединения – механизмы, субстраты, условия применимости, ограничения. Продукты, получаемые [2+2]-циклоприсоединением.
13. Ароматические диазосоединения – получение, свойства, применение.
14. Реакции элиминирования – механизмы, субстраты, условия применимости, ограничения. Продукты, получаемые элиминированием.
15. Карбонильные соединения ароматического ряда – получение, свойства, применение.
16. Реакции несопряженного нуклеофильного присоединения – механизм, субстраты, условия применимости, ограничения. Продукты, получаемые несопряженным нуклеофильным присоединением.
17. Окислительно-восстановительные реакции ароматических соединений. Хиноны – получение, свойства, применение.
18. Реакции нуклеофильного замещения при тетраэдрическом атоме углерода – механизм, субстраты, условия применимости, ограничения. Продукты, получаемые нуклеофильным замещением при тетраэдрическом атоме углерода.
19. Методы установления структуры органических соединений. ЯМР- спектроскопия.
20. Реакции электрофильного присоединения – механизм, субстраты, условия применимости, ограничения. Продукты, получаемые электрофильным присоединением.
21. Хиноны – получение, свойства, применение.
22. Реакции свободнорадикального замещения – механизм, субстраты, условия применимости, ограничения. Продукты, получаемые радикальным замещением.
23. Ароматические соединения, нейтральные и заряженные. Химические свойства, вытекающие из ароматичности.
24. Реакции амбидентных органических анионов – механизмы, субстраты, условия применимости, ограничения. Продукты, получаемые из амбидентных органических анионов.
25. Ароматические азосоединения – получение, свойства, применение.
26. Основность и нуклеофильность. Зависимость соотношения основности и иуклеофильности молекул и ионов от их химического строения. Методы подавления конкурирующих реакций.
27. Карбонильные соединения ароматического ряда – получение, свойства, применение.
28. Кислотность и электрофильность. Зависимость соотношения кислотности и электрофильности молекул и ионов от их химического строения. Методы подавления конкурирующих реакций.
29. Методы установления структуры органических соединений. Масс-спектрометрия.
30. Реакции [4+2]-циклоприсоединения – механизмы, субстраты, условия применимости, ограничения. Продукты, получаемые [4+2]-циклоприсоединением.

б) критерии оценивания компетенций (результатов):

Ответ оценивается по следующим критериям:

- правильность, полнота и логичность построения ответа;

- умение оперировать специальными терминами;

- использование в ответе дополнительного материала;

- умение иллюстрировать теоретические положения практическим материалом;

в) описание шкалы оценивания:

Допуск к экзамену по дисциплине осуществляется при количестве баллов более 35.

За семестр студент может набрать от 35 до 60 баллов.

Минимальный балл за ответ на экзамене – 20, максимальный – 40.

Общая оценка в случае дифференцировки выглядит следующим образом:

• 60-74 баллов – «удовлетворительно»;

• 75-89 баллов – «хорошо»;

• 90-100 баллов – «отлично».

Оценка «отлично» на экзамене ставится при:

- правильном, полном и логично построенном ответе;

- умении оперировать специальными терминами;

- использовании в ответе дополнительного материала;

- умении иллюстрировать теоретические положения практическим материалом.

Оценка «хорошо» на экзамене ставится при:

- правильном, полном и логично построенном ответе, но имеются негрубые ошибки или неточности;

- умении оперировать специальными терминами, но возможны затруднения в использовании практического материала;

- использовании в ответе дополнительного материала;

- умении иллюстрировать теоретические положения практическим материалом, но делаются не вполне законченные выводы или обобщения.

Оценка «удовлетворительно» на экзамене ставится при:

- схематичном неполном ответе;

- неумении оперировать специальными терминами или их незнании;

- с одной грубой ошибкой;

- неумении приводить примеры практического использования научных знаний;

Оценка «неудовлетворительно» на экзамене ставится при:

- ответе на все вопросы билета с грубыми ошибками;

- неумении оперировать специальной терминологией;

- неумении приводить примеры практического использования научных знаний.