



М И Р Х И М И И

Ю.А. Устынчук

Лекции
по органической химии

Часть 1. Вводный концентр

ТЕХНОСФЕРА
Москва
2015

*Издано при финансовой поддержке
Федерального агентства по печати
и массовым коммуникациям в рамках
Федеральной целевой программы
«Культура России (2012—2018 годы)»*

УДК 547
ББК 24.2
У82

У82 Устынюк Ю.А.

Лекции по органической химии

Часть 1. Вводный концентр

Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2015. – 504с. ISBN 978-5-94836-430-8

В основу текста книги положен материал лекций общего курса органической химии, который автор в течение 20 лет читает на химическом факультете МГУ студентам 3 курса специализированной физико-химической группы. В настоящем издании представлены первые 9 лекций курса, составляющие так называемый «вводный концентр». Они включают темы о предмете органической химии и основных этапах ее исторического развития, об общих вопросах строения органических молекул и способах описания их электронной структуры, о типах межмолекулярных взаимодействий и основах стереохимии. Автор знакомит читателей со многими выдающимися учеными-химиками. В текст включены примечания и комментарии, а также ссылки на дополнительные источники для студентов, стремящихся к более глубокому охвату материала по теме. Контрольные вопросы и задания помогут читателю научиться самостоятельно анализировать новые задачи и выбирать пути их решения.

**УДК 547
ББК 24.2**

© 2015, Устынюк Ю.А.

© 2015, ЗАО «РИЦ «ТЕХНОСФЕРА», оригинал-макет, оформление

ISBN 978-5-94836-430-8

Оглавление

Предисловие.....	9
Размышления о задачах профессора и некоторых полезных педагогических приемах.....	16
<i>Приложение 1.</i> Программа курса по органической химии для специализированной физико-химической группы.....	23
Основные блоки (модули) лекционного курса.....	23
Программа курса.....	25
<i>Модуль 1.</i> Предмет и задачи органической химии. Основные этапы исторического развития.....	25
<i>Модуль 2.</i> Общие представления о строении и реакционной способности органических соединений.....	25
<i>Модуль 3.</i> Физико-химические методы исследования органических молекул.....	29
<i>Модуль 4.</i> Химия углеводов.....	31
<i>Модуль 5.</i> Химия функциональных производных.....	36
<i>Модуль 6.</i> Ароматические гетероциклы.....	44
<i>Модуль 7.</i> Начальные сведения о биологически важных органических соединениях.....	45
<i>Литература</i>	47
<i>Приложение 2.</i> Анкета студента физико-химической группы (2014/15 учебный год).....	48
<i>Приложение 3.</i> Входной тест для студентов физико-химической группы (2014/15 учебный год).....	49
ЛЕКЦИЯ 1. ПРЕДМЕТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ ЕЕ РАЗВИТИЯ. ОСОБЕННОСТИ ПОНЯТИЙНОГО АППАРАТА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....	53
1.1. Предмет органической химии.....	53
1.2. Углерод и органические вещества в природе.....	56



1.3. Основные исторические периоды развития органической химии	61
1.3.1. Аналитический период (конец XVIII в. — 60-е гг. XIX в.)	62
1.3.2. Период становления и развития классической структурной теории (1861—1914 гг.)	75
1.3.3. Период физической органической химии (1914 г. — середина 80-х гг. XX в.)	88
1.3.4. Современный период (с середины 80-х гг. XX в.). Супрамолекулярная химия	97
1.3.5. Заключительные замечания	103
1.4. Особенности понятийного аппарата органической химии	106
<i>Литература</i>	110
<i>Дополнение 1 к лекции 1. Новое направление в органическом синтезе.</i>	112
<i>Дополнение 2 к лекции 1. Из личных воспоминаний. Академик П.А. Ребиндер выступает перед школьниками</i>	122
ЛЕКЦИЯ 2. СКЕЛЕТЫ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ	127
2.1. Введение	127
2.2. Основные типы углеродных скелетов органических молекул	128
2.2.1. Линейные и разветвленные цепи. Гомология и структурная изомерия	128
2.2.1.1. Насыщенные углеродные цепочки. Алканы	128
2.2.1.2. Углеродные цепочки с двойными связями. Алкены	130
2.2.1.3. Углеродные цепочки с двойными связями. Диены и полиены	132
2.2.1.4. Углеродные цепочки с тройными связями. Алкины	133
2.2.2. Карбоциклы и полициклические системы	135
2.2.2.1. Насыщенные карбоциклы. Моноциклические циклоалканы C_nH_{2n}	135
2.2.2.2. Карбоциклы с кратными связями	138
2.2.2.3. Полициклические системы	140

2.2.3. Углеродные каркасы	145
2.2.4. Молекулы с топологической связью. Катенаны, ротаксаны и узлы	146
2.3. Основные типы функциональных групп в органических молекулах	152
2.3.1. Галоидопроизводные алифатического и ароматического рядов со связями C—X (X = F, Cl, Br, I)	152
2.3.2. Соединения с функциональными группами, содержащими кислород	153
2.3.3. Соединения с функциональными группами, содержащими азот	154
2.3.4. Соединения с функциональными группами, содержащими серу	155
2.3.5. Соединения с функциональными группами, содержащими другие гетероатомы	156
2.3.6. Двойственное положение кратных связей C=C и C≡C	157
2.3.7. Изомерия функциональных производных	158

ЛЕКЦИЯ 3. МЕТОДЫ ОПИСАНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ МЕТОДА МО

3.1. Введение	160
3.2. Молекула водорода	164
3.3. Молекулярный ион H_3^+	169
3.4. Орто- и параводород	172
3.5. Двухатомные гомоядерные молекулы	173
3.6. Двухатомные гетероядерные молекулы	181
3.7. Электроотрицательность атомов и атомных групп. Полярность связей. Эффективные заряды на атомах	184
3.8. Приближение локализованных связей. Гибридизация АО	193
3.9. Поверхность потенциальной энергии молекулярной системы	202

ЛЕКЦИЯ 4. ТИПЫ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛАХ

4.1. Введение	211
4.2. Энергии ковалентных химических связей	212



4.3. Длины химических связей.....	215
4.4. Полярность химических связей.....	217
4.5. Поляризуемость химических связей.....	220
4.6. Молекулярные орбитали многоатомных молекул.....	223
4.6.1. Метан.....	223
4.6.2. Этан.....	226
4.6.3. Этилен.....	227
4.7. Молекулярные орбитали многоатомных молекул. Ион метония CH_3^+	228
4.8. Необычный бициклический мостиковый ион карбения....	232
4.9. Комплексы алкенов с переходными металлами. Соль Цейзе.....	234
4.10. Неклассические гидриды Кубаса и комплексы алканов с переходными металлами.....	237
4.11. Донорно-акцепторные (координационные) связи. Комплексы «кислота Льюиса — основание Льюиса».....	245
4.12. Семиполярные связи.....	247
4.13. Трехцентровые четырехэлектронные связи. Гипервалентные соединения.....	248
4.14. Водородные связи.....	249
4.15. Описание эффектов перераспределения электронной плотности в системе химических связей в рамках модели локализованных связей.....	255
4.15.1. Постановка вопроса.....	255
4.15.2. Индуктивный эффект и эффект поля.....	255
4.15.3. Мезомерный эффект.....	261
4.15.4. Гиперконъюгация.....	265
4.15.5. Принцип линейности свободных энергий и уравнение Гаммета.....	269
ЛЕКЦИЯ 5. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ.....	275
5.1. Введение.....	275
5.2. Кулоновское, ион-дипольное, диполь-дипольное и дисперсионное взаимодействия.....	276
5.3. Молекулярный электростатический потенциал (МЭП).....	283
5.4. Химия рыхлых льюисовых пар («Frustrated Lewis Pair Chemistry»).....	294

ЛЕКЦИЯ 6. ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ	311
6.1. Введение. Определение терминов. Кислоты и основания Бренстеда и Льюиса. Кисотно-основное равновесие	311
6.2. Кислотность и основность в газовой фазе	315
6.3. Кисотно-основные равновесия в растворах	323
6.4. СН-Кислоты	336
6.5. Суперкислоты	338
6.6. Органические супероснования	345
6.7. Принцип жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО)	352
6.8. Кинетическая и термодинамическая кислотность	356
<i>Дополнение 1</i>	358
ЛЕКЦИЯ 7. ОСНОВЫ СТЕРЕОХИМИИ	361
7.1. Предмет и основные понятия стереохимии	361
7.1.1. Хиральные и ахиральные объекты	362
7.1.2. Конфигурация и конформация	365
7.1.3. Методы исследования хиральных молекул	370
7.1.4. Элементы хиральности	372
7.1.4.1. Хиральный центр	372
7.1.4.2. Хиральная ось	377
7.1.4.3. Хиральная плоскость	381
7.1.4.4. Хиральная спираль	383
7.1.4.5. Топологическая хиральность	384
7.1.5. Проекционные формулы Фишера и система Ингольда — Прелога — Кана	385
7.1.6. Методы определения абсолютной конфигурации хиральных молекул	394
7.2. Соединения с несколькими элементами хиральности	395
7.3. Рацематы и конгломераты. Методы разделения стереоизомеров	401
7.4. Гомотопные, энантиотопные и диастереотопные отношения групп в молекулах	409
7.5. Стереохимическая конфигурация и биологические свойства молекул	415
7.6. Энантиоселективный синтез. Хиральные реагенты и катализаторы	418
7.7. Стереохимические критерии в исследовании механизмов химических реакций	426



ЛЕКЦИЯ 8. КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ	434
8.1. Введение	434
8.2. Предмет и основные понятия конформационного анализа	436
8.3. Конформации ациклических молекул	437
8.3.1. Этан	437
8.3.2. Бутан	440
8.3.3. 1,2-Дизамещенные этаны с полярными группами	442
8.4. Конформации циклических молекул	450
8.4.1. Циклопропан	450
8.4.2. Циклобутан и циклопентан	453
8.4.3. Циклогексан и замещенные циклогексаны	455
8.4.4. Гетероциклические аналоги циклогексана	465
8.4.5. Циклогексен и циклогексанон	468
8.4.6. Циклогептан и циклооктан	469
ЛЕКЦИЯ 9. ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ	474
9.1. Введение	474
9.2. Классификация органических реакций	474
9.3. Механизм реакции	477
9.4. Термодинамика и кинетика	491
9.5. Домино-реакции	492
9.6. Клик-химия	498

*Моему учителю академику
Александру Николаевичу Несмеянову
этот труд с благодарностью посвящаю*

Предисловие

В основу представленных в этой книге текстов положены аудиозаписи и конспекты лекций общего курса органической химии, которые последние 20 лет я читаю на химическом факультете МГУ студентам третьего курса специализированной физико-химической группы. Эта группа была организована в середине 1970-х г. профессором Н.Ф. Степановым для подготовки специалистов, способных успешно работать над решением фундаментальных и прикладных задач, связанных со структурой и динамикой молекулярных систем, с теорией химической связи, с исследованием механизмов химических процессов. В группу на первом курсе отбираются по результатам собеседования подготовленные и мотивированные студенты, имеющие склонность к физике и математике. Учебный план группы по суммарной аудиторной нагрузке более напряженный, чем учебный план общего потока. В нем значительно больше времени отводится на изучение дисциплин физико-математического цикла. В процессе обучения состав группы обычно несколько меняется. Высокую нагрузку и конкуренцию выдерживают не все. Часть студентов по этой и другим причинам, среди которых отмечу смену области интересов, переходят на общий поток или в другие специализированные группы. Число студентов физико-химической группы на третьем курсе обычно составляет 15—20 человек. Это позволяет мне работать с каждым студентом почти индивидуально, задавать вопросы слушателям по ходу лекции, вовлекать их в дискуссии и тем самым контролировать степень усвоения материала.

В соответствии с профилем подготовки в программе курса органической химии для этой группы шире, чем в курсе для основного потока, представлены вопросы теории химической связи и механизмов химических реакций. При описании типов химических связей в ней с самого начала используются на качественном уровне представления метода МО, более детально рассматриваются строение и свойства важнейших интермедиатов (карбениевых ионов, радикалов, карбанионов и карбенов). Методы изучения строения и динамики органических молекул — ЯМР, оптическая спектроскопия (ИК, КР, УФ, ФЭС) и масс-спектрометрия — составляют отдельный блок, который помещен в начале курса. Это дает мне возможность использовать данные этих методов во всех остальных разделах как важные характеристики соединений разных классов.

Среди примерно 20 млн известных сегодня индивидуальных химических веществ более 80 % представляют собой органические соединения, большая часть которых никогда не существовала в природе, но получена в лабораториях путем химического синтеза. Именно они составляют материальную основу современной цивилизации. В их число входят важнейшие конструкционные и функциональные материалы, волокна, лекарственные средства и средства защиты растений, ингредиенты пищевых продуктов, топлива и многое другое. Следует отметить также, что органические поллютанты в воде, воздухе и почвах составляют сегодня наибольшую экологическую опасность. В связи с этим значительный объем знаний по органической химии составляет необходимый элемент образования любого члена цивилизованного общества, а в подготовке профессионального химика, вне зависимости от области его узкой специализации, знание основ органической химии, безусловно, занимает важнейшее место.

В классической схеме преподавания органической химии, сформировавшейся более полутора столетий тому назад, центральное место занимал лекционный курс. По традиции студент получал основные сведения об изучаемом



предмете на лекциях из уст профессора. Профессор знакомил студентов с наиболее важными фактами этой науки, излагал теоретические концепции, их обобщающие, демонстрировал (еще 20 лет назад демонстрации были обязательным атрибутом курса) эксперименты, иллюстрирующие фактический материал, и давал примеры решения практических задач. Учебники и учебные пособия использовались как дополнительные источники информации. Усвоение материала закреплялось на семинарах и в практикуме.

Сейчас ситуация в корне изменилась. Огромный объем знаний, накопленный в органической химии, продолжает стремительно нарастать. Сейчас ежегодно синтезируется или выделяется из природных источников около 500 тыс. новых органических соединений. В ходе их изучения накапливаются беспрецедентно большие объемы новой информации об их структурах и свойствах. В середине 50-х годов прошлого столетия объем фактического материала в органической химии удваивался примерно за 45—50 лет. Время удвоения фактического материала сейчас сократилось до 11 лет. Память любого самого одаренного человека не может вместить и малую долю этого количества фактов. Это создает особые трудности в изучении органической химии и заставляет ученых и педагогов существенно пересматривать сами принципы преподавания этой дисциплины.

Очевидно, что достижение «полноты знаний» не может более быть целью изучения. Акцент в преподавании органической химии должен быть сделан не на запоминание фактического материала, а на усвоение студентами основных закономерностей, связывающих строение органических соединений с их свойствами и реакционной способностью. Получаемые новые знания должны быть активными. Опираясь на них, студент, прослушавший начальный курс органической химии, должен научиться самостоятельно анализировать новые задачи и выбирать пути их решения. К числу относительно простых задач относится, например, определение строения несложных органических соедине-

ний по данным физико-химических и химических методов, конструирование возможных путей синтеза основных классов органических соединений заданного строения, сравнительная оценка альтернативных путей с точки зрения их эффективности и выбор оптимальной схемы синтеза, предсказание результатов несложных последовательностей химических реакций. А в том случае, когда студенту не хватает сведений для решения задачи, он должен научиться самостоятельно их находить с использованием современных источников информации и критически их анализировать.

Столь же очевидно, что пересказать в лекции даже основной фактический материал по теме невозможно. Для более рационального использования лекционного времени, времени прямого общения профессора со студентами, необходимо существенно уменьшить информационную нагрузку лекций. Простой способ для этого хорошо известен, он активно используется во многих университетах мира. Я сам с успехом применял его, читая студентам лекции по разным разделам органической химии, ЯМР, химии металлоорганических соединений и физической химии в качестве приглашенного профессора в США, Швейцарии, Германии, Франции и Японии. С основными фактами по теме лекции студенты знакомятся до лекции самостоятельно, используя специально подготовленные и заранее предоставленные им профессором учебно-методические материалы (полный текст лекции или ее краткий конспект, включающий все структуры, уравнения реакций и короткий комментарий, копии некоторых текстов из учебников и оригинальных научных публикаций, контрольные вопросы и т.д.). Обычно эти материалы можно скачать через Интернет с сайта лектора. Сейчас такие подборки учебных материалов, а иногда и полные тексты лекций есть на сайтах многих университетов мира.

Если студент приходит на мою лекцию, предварительно познакомившись с фактическим материалом и основными концепциями, то моя задача существенно упрощается. В лекции я могу сосредоточиться на разборе лишь наиболее

трудных вопросов, показать, как нужно использовать основные концепции при решении более сложных задач, и даже познакомить моих слушателей с некоторыми наиболее интересными последними событиями на переднем фронте науки. Таким образом, центр тяжести в освоении органической химии переносится на *самостоятельную работу студента* вне лекционной аудитории.

Такой подход имеет и другие очевидные преимущества.

- Существует определенная категория людей, которые плохо воспринимают информацию на слух. По моей оценке, таких людей примерно треть, и я сам из их числа. Мне иногда необходимо еще раз, а то и два раза прочесть текст, сопоставить новую информацию с уже имеющейся. Не успевая следовать за лектором, такие слушатели довольно быстро теряют с ним контакт, после чего лекция для них становится совершенно бесполезной. Но после предварительного знакомства с материалом они, напротив, превращаются в наиболее активно работающих слушателей.
- Интересы и устремления у разных студентов разные. Одни в будущем планируют заниматься именно той областью науки, лекции по которой слушают. Она им интересна, они хотят получить максимум новых знаний. Другие, напротив, хотят посвятить себя совсем другой деятельности, иногда даже не связанной с профилем образования. Им необходим лишь определенный минимум знаний по дисциплине, чтобы прилично сдать экзамен. Современная студенческая аудитория в этом отношении очень неоднородна. В течение многих лет перед началом занятий я провожу анкетирование студентов своей группы. Анализ ответов показывает, что заниматься научными исследованиями в химии или преподавать ее в будущем планируют лишь около половины студентов. Моим предметом, органической химией, серьезно интересуется примерно пятая часть слушателей. Остальным избы-

точная информация не нужна. Между тем построение учебных планов и программ у нас таково, что каждый лектор стремится заставить студентов «проглотить» как можно больше фактов и концепций по своей дисциплине, наивно полагая, что тем самым повысит интерес к ней.

- Делая упор в лекциях на 20 % слушателей, которые интересуются органической химией, я неизбежно теряю контакт с остальными. Ориентируясь «на середнячка», я теряю контакт с лучшими. А именно они для меня наиболее интересны, в частности и потому, что они могут стать членами моей научной группы. Текст лекций уже не лимитирует меня по времени. В нем я могу дать достаточно много нового материала для наиболее продвинутых, а те, кто предметом серьезно не интересуется, ограничатся тем, что входит только в программу экзамена.

Большинству химиков-исследователей и химиков-инженеров приходится сейчас неоднократно менять область исследований и работы на протяжении карьеры. Поэтому развитие способности и навыков к продуктивной самостоятельной работе должно стать одной из важных задач любого лекционного курса, в том числе курса органической химии.

Для того чтобы самостоятельная работа студента была эффективной, очень нужен хороший учебник, содержание которого согласуется с программой курса. Современные учебники по органической химии имеют объем 1500—2000 страниц и иногда издаются в нескольких томах. Стремительное развитие этой области химии выражается не только в увеличении объема фактического материала. Оно с неизбежностью приводит к появлению новых концепций, новых подходов к интерпретации уже известных фактов, а иногда и к смене базовых парадигм. В связи с этим учебники быстро стареют. По оценкам американских и европейских эдукологов, «время активной жизни» учебника по основному курсу органической химии составляет сейчас 10—

12 лет. Написание учебника в 2000 страниц и его издание занимает пять-шесть лет напряженной работы. Так возникает парадоксальная ситуация — учебник частично устаревает, едва появившись на книжной полке.

В нашей стране основным учебником по органической химии на химических факультетах классических университетов остается четырехтомник О.А. Реутова, А.Л. Курца и К.П. Бутина «Органическая химия», вышедший первым изданием в 1999 г. в издательстве МГУ и переизданный в 2004 г. там же в неизменном виде. Авторы, которых уже нет в живых, работали над ним в течение шести лет, с 1992 по 1998 г. В последующие годы появился ряд специализированных учебников, среди которых следует отметить хороший двухтомный учебник для химико-технологических вузов (Травень В.Ф. Органическая химия. М.: Академкнига, 2004) и двухтомный учебник для фармацевтов и медиков, написанный коллективом авторов под руководством Н.А. Тюкавкиной (Органическая химия. М.: Дрофа, 2002). В Европе и в США за то же время вышло около десятка новых базовых учебников, а существенно переработанные редакции классических учебников переиздаются, как правило, через два-три года. Ни один из современных зарубежных учебников по общему курсу органической химии в последнее десятилетие не был переведен на русский язык, и ни один из них по своему содержанию не соответствует программе моего курса. Это и побудило меня приняться за труд, первая часть которого сейчас лежит перед вами.

Курс органической химии, который я читаю, состоит из 63 лекций, охватывающих 36 тем, которые группируются в 7 крупных тематических блоков (модулей). Тексты лекций, относящихся к каждой из тем, можно подготовить в относительно короткий срок и опубликовать в виде отдельных брошюр или небольшой книги, объединяющей темы одного модуля. Тогда, если по затронутой теме появляется принципиально важный новый материал, нет необходимости редактировать и переиздавать большой учебник. Достаточно

отредактировать и переиздать только одну брошюру или написать дополнение к ней. Программа курса представлена в приложении I.

Эта книга содержит тексты первой лекции, посвященной предмету органической химии и основным этапам ее исторического развития, а также тексты восьми лекций, которые составляют так называемый вводный концентр. Они посвящены общим вопросам строения органических молекул и способам описания их электронной структуры, типам межмолекулярных взаимодействий и основам стереохимии.

Я выражаю искреннюю признательность моим коллегам академику И. П. Белецкой, профессорам Е. К. Белоглазкиной, В. Г. Ненайденко, О. Н. Темкину, Н. Ф. Степанову, Е. В. Бабаеву и доктору химических наук Ю. Ф. Опруненко, которые прочли тексты этих лекций и сделали много ценных замечаний. Я буду благодарен всем читателям за отзывы, критические замечания и предложения, которые прошу направлять по электронному адресу ustynyuk@nmr.chem.msu.ru.

Размышления о задачах профессора и некоторых полезных педагогических приемах

Фейнмановские лекции по физике стали моим любимым учебником сразу после того, как я с ними познакомился. На мой взгляд, это блестящий пример того, как можно и как должно излагать основы сложной дисциплины для заинтересованной аудитории. В своем предисловии к этим лекциям Ричард Фейнман, лауреат Нобелевской премии по физике 1965 г., приводит замечательное высказывание Гиббонса: «...обучение редко приносит плоды кому-либо, кроме тех, кто предрасположен к нему, но им оно почти ненужно». Перед каждым преподавателем возникает эта непростая задача — определить, кто из его студентов относится к этим «предрасположенным», к тем, из кого в конечном счете и формируется интеллектуальная элита мира.

Для того чтобы получить первое представление о своих новых студентах, я заранее просматриваю сведения об экзаменационных оценках, полученных ими в предыдущие годы, и беседую о каждом из них с преподавателями, которые проводили занятия в группе на предыдущих курсах. Обычно в ходе этих бесед сразу

выявляются проблемные студенты и лидеры. Я начинаю наши занятия с часовой вводной беседы, в ходе которой знакоблю студентов со своими коллегами-преподавателями, которые будут вести в этой группе семинары и практикум, рассказываю о программе лекций и семинаров, об основных требованиях, которые предъявляются к слушателям, о том, как оценивается работа каждого, и т. д. Затем студенты заполняют анкету (приложение 2) и в течение второго академического часа отвечают на вопросы письменного входного теста. Содержание вопросов этого теста меняется от года к году. В качестве примера в приложении 3 приведен тест, который я давал студентам в 2014/15 учебном году. Не трудно видеть, что первый блок вопросов направлен на то, чтобы выяснить, каков уровень предварительной естественно-научной подготовки слушателей. Второй блок позволяет мне оценить их общий культурный уровень.

Студентам на первой лекции я объявляю, что профессор иногда может допустить ошибки или неточности в изложении материала и трактовке фактов. Как правило, вполне очевидные ошибки я делаю один-два раза в течение академического часа. Задача аудитории состоит в том, чтобы вовремя их заметить и об этом немедленно сообщить. Те, кто это сделал, получают дополнительные баллы в рейтинг и, кроме того, могут получить ценный приз. Обычно такие призы (например, книги из моей библиотеки) я вручаю лучшим на каждой третьей лекции. Это создает в аудитории атмосферу повышенного внимания и соревнования умов. В работу включаются даже первоначально мало мотивированные студенты. В результате уже после трех-четырёх лекций я ясно представляю, кто есть кто. Для того чтобы ободрить тех, кто не очень хорошо успевает или несколько заторможен в мышлении, я по ходу лекции предлагаю достаточно простые вопросы, адресуясь к каждому из них лично. Каждый правильный ответ в этих случаях отмечается особо. Такой диалоговый режим обеспечивает постоянную обратную связь между лектором и аудиторией, что исключительно важно для успешной работы. Но следует помнить, что он предъявляет повышенные требования и к профессору.

В моей группе из 15—20 студентов в последние 4—5 лет всегда находилось 2—3 одаренных, отлично подготовленных и мотивированных студента, уже достаточно хорошо знавших предмет в объеме программы курса. Как правило, это были в прошлом призеры и победители международных и национальных школьных олимпиад. Основу группы составляли 6—7 способных студентов, которые с органической химией ранее серьезно не были знакомы, но были готовы систематически работать над предметом. Число откровенно слабых студентов с пробелами в базовом образовании не превышало двух-трех. Если в вашей группе половина слушателей готова к серьезной работе, это большая удача.

Мой опыт показывает, что атмосферу активной работы и напряженного внимания большинство студентов выдерживают не более 20—25 минут. Затем внимание аудитории начинает ослабевать, слушатели устают и теряют нить изложения. Поэтому я обязательно ввожу в середине каждого часа двух-трехминутную

паузу, переключая внимание аудитории на совершенно другой предмет. Это можно делать разными способами. Например, показывая портрет известного ученого, писателя или композитора и приводя одно из его высказываний, я предлагаю студентам ответить на вопрос, кто это. Иногда я читаю стихи и прошу назвать автора, а иногда показываю интересный снимок, сделанный в одном из путешествий, и даю короткий комментарий к нему. Через две-три недели занятий я уже достаточно хорошо знаю, чем интересуется большинство моих студентов. Например, в прошлом учебном году Александр, один из лучших студентов, указал в анкете, что он интересуется китайской культурой и изучает китайский язык. Во время одной из пауз я рассказал студентам историю замечательного китайского поэта Цао Чжи, прочитал его стихотворение, известное как «стихи за семь шагов» и попросил Александра в следующий раз прочитать его по-китайски. Через неделю он с удовольствием это сделал. Сопоставление звучаний на двух языках вызвало дискуссию о принципах поэтического перевода, которая продолжалась в перерыве и после лекции. Александр получил в качестве приза сборник стихов Ли Бо.

Я не люблю, когда студенты опаздывают на мои лекции, и как-то сказал, что в качестве наказания опаздывающие будут обязаны в лекционных паузах читать стихи по-английски. Одна из студенток в перерыве обратилась ко мне с просьбой разрешить ей опоздать на следующую лекцию. Я спросил ее, в чем причина опоздания, и получил ответ: «Тогда я смогу прочитать любимое стихотворение Эдгара По». Конечно, такая возможность была Маше предоставлена, и она прекрасно прочитала знаменитого «Ворона». А я после этого предложил студентам сравнить два перевода этой поэмы, сделанных К. Бальмонтом и М. Зенкевичем, тексты которых в тот же день разослал им по электронной почте. Замечу, что число опозданий в результате этой акции сильно сократилось. Уважающий себя химик-классик вправе спросить меня, какое это имеет отношение к преподаванию органической химии. Смело утверждать, что самое прямое. Полная смена предмета снимает усталость, и аудитория снова легко включается работу по теме лекции.

И еще два замечания. Химию, как и всякую другую серьезную науку, делают не роботы, а живые люди. Это арена соревнования умов, здесь сталкиваются характеры и кипят страсти. И я не упускаю случая рассказать своим студентам, как совершались важные открытия, какой ход мысли привел исследователя к новой идее и как она была доказана. А если на это не хватает времени на лекции, я предлагаю желающим самим прочитать об этом текст, выложенный в Интернете или записанный мною на флэшке. С нее студенты списывают тексты подготовленных мною лекций, конспекты, другие материалы и новые интересные статьи.

Если у кого-то из слушателей остались вопросы, их можно выяснить в личной беседе со мной. Для этого я выделяю специальное время для консультаций (2 часа в неделю, обычно в пятницу во второй половине дня). Отмечу, что такую воз-

можность значительно чаще используют сильные студенты. Они иногда приходят обсудить интересные задачи, которые не имеют отношения к темам лекций. Нередко в эти часы меня посещают и те, кто прослушал курс органической химии год и даже два-три назад.

Контрольные вопросы (обычно их три), составляющие домашнее задание, формулируются по ходу лекции. Это достаточно простые вопросы, и ответы на них не должны требовать более 10—15 минут работы. Моя цель состоит не в том, чтобы путем анализа полученных ответов (они сдаются в письменном виде перед началом следующей лекции или присылаются мне по электронной почте) проконтролировать, насколько полно и правильно усвоен весь материал. Это делают преподаватели на семинарских занятиях. Отвечая на эти вопросы, студент еще раз вспомнит, о чем шла речь. Он как бы пролистает в памяти содержание прошлой лекции, что очень важно для закрепления материала.

Я отслеживаю успехи каждого из моих студентов в течение года, используя для этого рейтинговую систему. В баллах оцениваются результаты текущего контроля: выполнение домашних заданий, которые даются после каждой лекции, результаты лекторских контрольных работ, которые я обычно провожу после завершения каждой важной темы или модуля, а также активность на лекциях, о чем я уже сказал выше. К этим баллам добавляются результаты курсовых контрольных работ, которые проводятся одновременно для студентов основного потока и всех спецгрупп. Сумма всех баллов и составляет персональный рейтинг студента. Для того чтобы сравнивать результаты, полученные студентами в разные годы, результат нормируется на максимальный балл.

Сопоставление рейтингов за почти двадцатилетний период позволяет отметить важную тенденцию. В начале 1990-х гг. средний рейтинговый балл студентов этой элитной группы составлял 47,7 (усредненные данные по трем группам 1991—1993 гг., максимально возможный балл — 100). Затем в вузы пришло «поколение ЕГЭ», и это привело к драматическому падению среднего балла до 37,8 (усредненные данные по четырем группам 2003—2006 гг.). И лишь сейчас положение начинает меняться к лучшему. Средний балл по двум группам 2013—2015 гг. составил 43,1.

Я не раз высказывал свою точку зрения относительно ЕГЭ (см., например, [1]). Сама система формальных тестов, основы которой разработаны в нашей стране В.П. Эфроиссоном (1908—1989) (см., например, [2]), весьма полезна как средство контроля общего уровня школьного образования в стране. Именно она показала, что миф о мировом превосходстве нашей средней школы сейчас не более чем миф и что Россия превратилась в страну троечников. Но использование результатов ЕГЭ как **основного критерия** профессионального отбора при приеме в вузы сразу вместо развития навыков логического мышления сделало основной задачей учебы в старших классах школы натаскивание школьников на получение максимального балла в лотерее плохо продуманных формализованных вопросов. Безусловно, это и привело к резкому падению уровня школьного обра-



В гостях у Сары Браун и Герберта Брауна 13 июля 1991 г.

зования, которое так ярко проявилось даже на выборке лучших студентов, сумевших поступить в МГУ, лучший университет страны.

Возвращаясь к наиболее подготовленным и мотивированным студентам, хочу заметить, что в каждой популяции присутствует очевидно некоторая доля людей, которым генетически предназначено заниматься наукой. Это именно те, кто «предрасположен к обучению и кому оно почти не нужно». Они в любых условиях найдут путь к знаниям и найдут достойных учителей, если поместить их в соответствующую среду. Какова же должна быть эта среда? В связи с этим я хочу рассказать здесь об одном эпизоде.

Летом 1991 г. я совершал большую поездку с лекциями и докладами по университетам США. В университет Пэрдью (Лафайет, штат Индиана) я приехал по приглашению старого друга лауреата Нобелевской премии по химии 1976 г. Герберта Брауна и провел там неделю. За обедом Герберт, знакомя меня с Эйити Негиши, сказал: «Юрий, это мой лучший ученик. Запомни это имя. Он обязательно получит Нобелевскую премию». За обеденным столом развернулась жаркая



Эйити Негиши



Герберт Браун

(Июль 1991 г., фото автора)

дискуссия о том, что необходимо для подготовки Нобелевских лауреатов. Браун, который обладал удивительной способностью четко формулировать идеи, перечислил, загибая пальцы на одной руке:

«Во-первых, нужен хороший ученик. Он должен быть очень талантлив. Для меня это значит, что он должен обладать ясностью ума и быстротой мышления, развитым воображением и фантастической работоспособностью. Он должен быть очень увлечен наукой. Ко всему этому надо бы добавить хорошую порцию честолюбия. А еще лучше, если рядом будут работать в соревновании друг с другом два-три таких парня!

Во-вторых, нужен очень хороший наставник, настоящий учитель. Это должен быть авторитетный ученый, успешно работающий на самом переднем фронте науки. К тому же он должен очень любить своего ученика или учеников, строго с них спрашивать, помогать, продвигать... Очень трудно завоевать авторитет в научном мире без такой помощи.

Но есть еще одно важное условие. Рядом с наставником будущего Нобелевского лауреата должны работать пять, а лучше десять его друзей, ученых того же мирового уровня. В университете должна присутствовать определенная «критическая масса интеллекта», чтобы каждый молодой ученый в таком университете мог найти для себя квалифицированного собеседника по любой теме. Орлы в курятниках не рождаются и в них жить не могут. («Eagles can't be born and live in henhouse».) Конечно, ко всему этому необходимо добавить и другие условия —

полное техническое обеспечение и достаточно комфортные условия жизни. Ведь только в этом случае можно полностью сосредоточиться на научных исследованиях.

Вот если все эти условия соблюдены, я уверен, в такой среде вырастут ученые самого высокого уровня. Нет, не все они получают Нобелевскую премию. Я думаю, лишь один из десятка равно достойных ее получает. Но ведь самое главное — не премия. Самое главное — качество науки!»

Пророчество Герберта Брауна сбылось уже после его смерти. В 2010 г. сразу два его ученика — Ейити Негиши и Акира Сузуки — разделили Нобелевскую премию по химии с Ричардом Хеком.

Я на всю жизнь запомнил это его: «Eagles can't be born and live in henhouse». С нарастающей тревогой я наблюдаю за тем, как в муках умирают в наших университетах и институтах научные школы, составляющие гордость не только российской, но и мировой науки, как тает «критическая масса интеллекта» в них. В этих условиях «орлов» невозможно вырастить. С горечью слежу я за тем, как один за другим покидают страну мои лучшие ученики. Огорчаюсь, но и горжусь — ведь многие из них сейчас уже возглавляют научные коллективы в США, Германии, Франции, Италии, Швейцарии. Один из них, бывший студент физико-химической группы, ныне профессор одного из американских университетов, недавно написал мне: «Сегодня исполнилось ровно 15 лет с того дня, как я уехал из России. Она вытолкнула меня и многих других за ворота. Нам не нашлось в родной стране места, где бы можно было достойно работать и жить. Размышляя над причиной того, почему это происходит, мы приходим к убеждению, что к руководству страной пришли люди, чей интеллектуальный потенциал и морально-этические принципы (да, именно они прежде всего!) не позволяют отнести их к элите общества. Это временщики, главная цель которых — любой ценой удержать власть. Отсюда мы ясно видим, как страна все быстрее катится в страшное сталинское прошлое, как ширится пропасть между властью и интеллигенцией...»

Но пока российская земля рождает талантливых, увлеченных наукой, «склонных к обучению» молодых людей, еще сохраняется надежда, что придут другие времена. И моя задача, как я ее вижу, состоит в том, чтобы в меру моих сил помогать этим людям получить максимум знаний и добиться успехов в науке.

1. Устынюк Ю.А. «Готова ли Россия инвестировать в свое будущее? (О состоянии системы образования и науки в стране) // Совершенствование законодательной базы кадрового обеспечения российской науки и наукоемкого производства с учетом опыта наукограда Обнинска: материалы выездного заседания комитетов Государственной Думы по науке и наукоемким технологиям и образованию в городе Обнинске 8 декабря 2008 г. Издание Государственной Думы. М., 2009. С. 49—66.
2. Эфроимсон В.П. Гениальность и генетика. М.: Русский мир, 1998 г.

7 августа 2015 г.

Приложение 1

Программа курса по органической химии для специализированной физико-химической группы

Программа дисциплины «Органическая химия» для студентов специализированной физико-химической группы составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВПО к структуре и результатам освоения основных образовательных программ специалитета по профессиональному циклу по направлению подготовки «Фундаментальная и прикладная химия», а также задачами, стоящими перед Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова по реализации Программы развития МГУ.

Основные блоки (модули) лекционного курса

№ п/п	Тема	Кол-во лекций
<i>Модуль 1. Предмет и задачи органической химии. Основные этапы исторического развития — 1 лекция</i>		
1	Предмет и задачи органической химии. Основные этапы исторического развития	1
<i>Модуль 2. Вводный концентр. Общие представления о строении и реакционной способности органических соединений — 9 лекций</i>		
2	Скелеты и функциональные группы органических молекул	1
3	Методы описания электронной структуры органических молекул	1
4	Типы и характеристики химических связей в органических молекулах	2
5	Межмолекулярные взаимодействия	1
6	Основы стереохимии	2
7	Органические кислоты и основания	1
8	Основные типы химических реакций	1
<i>Модуль 3. Физико-химические методы исследования органических молекул — 6 лекций</i>		
9	Спектроскопия ЯМР	2

Продолжение таблицы

№ п/п	Тема	Кол-во лекций
10	Масс-спектрометрия	1
11	Колебательная спектроскопия (ИК, КР)	1
12	Электронная спектроскопия (УФ, видимая область, ФЭС)	1
13	Спектроскопия ЭПР	1
<i>Модуль 4. Химия углеводов — 11 лекций</i>		
14	Алканы	2
15	Алкены	2
16	Диены и полиены	2
17	Алкины	1
18	Циклоалканы и циклоалкены	1
19	Арены и ароматичность	3
<i>Модуль 5. Химия функциональных производных — 23 лекции</i>		
20	Алкилгалогениды, винилгалогениды, галоидарены	4
21	Магний- и литийорганические соединения	1
22	Спирты и фенолы	2
23	Простые эфиры и оксираны	1
24	Альдегиды и кетоны	3
25	Карбоновые кислоты и их производные	5
26	Нитросоединения алифатического ряда	1
27	Нитроарены	2
28	Амины алифатические	2
29	Амины ароматические	2
<i>Модуль 6. Ароматические гетероциклы — 6 лекций</i>		
30	Пятичленные гетероциклы	2
31	Индол и индиго	1
32	Шестичленные гетероциклы	2
33	Хинолин и изохинолин	1
<i>Модуль 7. Начальные сведения о биологически важных органических соединениях — 7 лекций</i>		
34	Углеводы	2
35	Аминокислоты, пептиды и белки	2
36	Липиды, терпены, стероиды	3
Всего		63



Программа курса

Модуль 1. Предмет и задачи органической химии. Основные этапы исторического развития

Тема 1. Предмет органической химии. Место органической химии среди других химических и естественно-научных дисциплин

Предмет органической химии. Основные исторические периоды развития (аналитический период, период становления и развития классической структурной теории, период физической органической химии, современный период супрамолекулярной химии). Особенности понятийного аппарата органической химии.

Углерод в природе. Аллотропные модификации углерода. Органические соединения в природе.

Модуль 2. Общие представления о строении и реакционной способности органических соединений

Тема 2. Состав и строение органических соединений. Типы скелетов и функциональных групп в органических молекулах

Молекулярные и структурные формулы. Типы углеродных скелетов в органических молекулах. Соединения с открытой цепью. Гомологические ряды. Типы изомерии органических молекул: структурная, пространственная, оптическая. Карбоциклы и каркасные углеводороды. Соединения с кратными связями. Алкены. *Z,E* (*цис-транс*)-изомерия алкенов. Алкины. Диены и полиены. Ароматические углеводороды. Катенаны и ротаксаны — соединения с топологической связью.

Основные функциональные группы в органических молекулах и главные направления их химических трансформаций. Галогены в органических молекулах. Группы, содержащие кислород, в спиртах, фенолах, простых эфирах, оксиранах, альдегидах, кетонах, карбоновых кислотах и их производных. Группы, содержащие азот, в аминах, имидах, нитросоединениях, нитрозосоединениях, гидроксилaminaх.

Группы, содержащие серу, в меркаптанах, сульфидах (тиоэфирах), тиокарбонильных соединениях, сульфокислотах, сульфеновых и сульфиновых кислотах и сульфоксидах.

Тема 3. Методы описания электронной структуры органических молекул

Основные положения метода МО. Представления о поверхностях потенциальной энергии молекулярных систем. Молекула водорода и ион H_2^+ . Молекулярный ион H_3^+ . Орто- и пара-водород. Двухатомные гомоядерные молекулы. Двухатомные гетероядерные молекулы. Электроотрицательность атомов и атомных групп. Полярность связей. Эффективные заряды на атомах. Приближение локализованных связей. Гибридизация АО.

Тема 4. Типы и характеристики химических связей в органических молекулах

Энергии ковалентных химических связей. Длины химических связей, валентные и двугранные углы. Полярность химических связей. Поляризуемость молекул и химических связей.

Молекулярные орбитали многоатомных молекул. Метан, этан, этилен. Ион метония CH_5^+ . Комплексы алкенов с переходными металлами. Соль Цейзе. Неклассические гидриды Кубаса и комплексы алканов с переходными металлами. Донорно-акцепторные связи. Комплексы «кислота Льюиса — основание Льюиса». Семиполярные связи. Трехцентровые четырехэлектронные связи. Гипервалентные соединения. Водородные связи

Описание электронных эффектов в модели с локализованными связями. Индуктивный эффект и эффект поля. Эффект сопряжения. Гиперконъюгация и отрицательная гиперконъюгация.

Тема 5. Межмолекулярные взаимодействия

Кулоновское, ион-дипольное, диполь-дипольное и дисперсионное взаимодействия. Молекулярный электростатический потенциал (МЭСП). Химия рыхлых льюисовых пар.

Тема 6. Основы стереохимии

Конфигурация и конформация. Хиральные объекты. Элементы хиральности (хиральный центр, хиральная ось, хиральная плоскость, хиральная спираль, топологическая хиральность). Оптическая активность. Проекционные формулы Фишера. Стереохимический ряд глицеринового альдегида. Стереохимическая номенклатура Ингольда — Прелога — Кана.

Методы определения абсолютной конфигурации. Рацематы и методы их расщепления. Гомотопные, энантиотопные и диастереотопные отношения групп в молекулах. Гомотопные, энантиотопные и диастереотопные поверхности в плоских молекулах. Стереохимия соединений с несколькими хиральными элементами. Мезоформы. Общие сведения об экспериментальных методах изучения хиральных органических молекул (спектрополяриметрия, спектроскопия КД и ДОВ). Рацематы и конгломераты. Общие представления о методах разделения энантиомеров и определения оптической чистоты.

Динамическая стереохимия. Барьеры вращения вокруг простых и кратных углерод-углеродных связей. Этан, *n*-бутан, конформация «плоского зигзага» нормальных алканов. Стереохимия карбоциклов. Циклопропан, циклобутан, циклопентан и циклогексан. Конформации этих молекул и барьеры конформационных переходов. *s*-Цис- и *s*-транс-конформеры сопряженных диенов.

Тема 7. Органические кислоты и основания

Кислоты и основания (Бренстед, Льюис). Сопряженные кислоты и основания. Кислотно-основные равновесия на примере спиртов, альдегидов, кетонов, аминов и кислот. Константы кислотности pK_a органических соединений. Влияние заместителей на кислотность и основность. Принцип линейности свободных энергий. Корреляционные уравнения Гаммета — Тафта и границы их применимости. Эффекты среды. Кислотность и основность в газовой фазе.

Концепция жестких и мягких кислот и оснований (Пирсон). Электрофилы и нуклеофилы.

Углеводороды как C—H-кислоты. Методы генерирования карбанионов, их строение и стереохимия. Равновесия с участием ионных пар и методы их изучения. Факторы, определяющие устойчивость и реакционную способность карбанионов. Карбанионы, стабилизированные электроотрицательными элементоорганическими группами. Редокс-процессы с участием карбанионов. Анион-радикалы ароматических соединений. Методы генерирования и исследования. Реакционная способность анион-радикалов.

Тема 8. Основные типы химических реакций

Аттрактивные и репульсивные взаимодействия молекул. Принципы орбитальных взаимодействий. Молекулярный электростатический потенциал. Зарядовый и орбитальный контроль в органических реакциях.

Обратимые и необратимые реакции. Гетеролитические и гомолитические процессы. Электроциклические реакции.

Одностадийные и многостадийные химические процессы. Кинетический порядок реакции. Мономолекулярные и бимолекулярные реакции. Химическое равновесие. Термодинамические параметры равновесия ΔG , ΔH , ΔS .

Общие представления о методах изучения кинетики органических реакций. Константы скорости. Теория переходного состояния. Представление о поверхности потенциальной энергии системы и координате реакции. Переходные состояния и интермедиаты. Постулат Хэммонда. Кинетические изотопные эффекты. Кинетические параметры химической реакции. ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger и способы их определения. Уравнение Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса. Термодинамический и кинетический контроль.

Катализ в органической химии. Способы активации малореакционноспособных молекул. Гетерогенные и гомогенные катализаторы. Электрофильный катализ.

Классификация органических реакций. Реакции присоединения, замещения, элиминирования. Фрагментация. Перегруппировки.

Основные типы высокореакционноспособных интермедиатов в органических реакциях. Карбениевые ионы и карбанионы. Ионные пары. Радикалы. Анион-радикалы и катион-радикалы. Электронновозбужденные состояния молекул в синглетном и триплетном состояниях. Частицы с секстетом электронов — карбены и нитрены.

Модуль 3. Физико-химические методы исследования органических молекул

Тема 9. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения

Магнитные моменты атомных ядер. Расщепление уровней энергии ядра во внешнем магнитном поле. Условие резонанса. Релаксация. Общие принципы устройства современных импульсных спектрометров ЯМР. Условия наблюдения спектров ЯМР высокого разрешения в жидкостях и газах и правила подготовки образцов для измерений.

Химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия в спектрах ^1H -ЯМР и ^{13}C -ЯМР органических соединений. Связь этих параметров со строением молекул. ЯМР и стереохимия органических молекул.

Правила интерпретации спектров ЯМР первого порядка. Эффекты не первого порядка. Начальные сведения о простых двумерных спектрах ЯМР COSY, HETCOR и NOESY.

Влияние динамических процессов на вид спектров ЯМР. Изучение с помощью ДЯМР процессов химического обмена.

Определение структуры органических соединений методом ЯМР.

Тема 10. Масс-спектрометрия

Устройство масс-спектрометров. Типы анализаторов (магнитный, квадрупольный, времяпролетный). Масс-спектрометры с двойной фокусировкой, спектрометр ион-циклотронного резонанса. Системы ГЖХ-МС и ВЭЖХ-МС.

Методы ионизации молекул в газовой фазе. Масс-спектры положительных и отрицательных ионов. Кластер молекулярного иона и точное определение молекулярной массы. Влияние изотопного состава на вид масс-спектра.

Основные направления фрагментации органических молекул разных классов в масс-спектрах электронного удара. Структурный анализ по данным масс-спектрометрии.

Методы исследования ион-молекулярных реакций и определение основности органических соединений в газовой фазе.

Тема 11. Колебательная спектроскопия. ИК- и КР-спектры органических соединений

Колебательная спектроскопия в ИК-области. Происхождение колебательных спектров. Правила отбора в ИК- и КР-спектроскопии. Интенсивность сигналов поглощения. Экспериментальные методы измерения ИК- и КР-спектров.

Характеристические частоты функциональных групп в органических молекулах. Структурный анализ органических соединений с помощью ИК- и КР-спектроскопии.

Тема 12. Электронные спектры поглощения органических соединений в УФ и видимой областях спектра. Фотоэлектронная спектроскопия

Основное и электронновозбужденные состояния молекул. Разрешенные и запрещенные переходы. Хромофоры и ауксохромы. Связь положения максимумов поглощения и интенсивностей со строением органических соединений. Качественный и количественный анализ с помощью УФ-спектроскопии.

Схема фотоэлектронного спектрометра. ФЭ-спектры простых органических молекул (метан, этилен, ацетилен, бензол) и их интерпретация.

Тема 13. Спектроскопия ЭПР

Магнитный момент электрона. Уровни энергии электрона во внешнем магнитном поле. Экспериментальные мето-

ды регистрации спектров ЭПР. Параметры спектров ЭПР — интенсивность сигнала, g-фактор и константы СТВ. Связь параметров ЭПР со строением парамагнитных частиц (радикалы, анион- и катион-радикалы, парамагнитные ионы). Изучение методом ЭПР стабильных азот-центрированных (гидразильные, нитроксильные, иминоксильные), кислород-центрированных (ароксильные) и углерод-центрированных (триарилметильные) радикалов. Спиновые метки и спиновые зонды. Исследование радиолиза органических соединений методом ЭПР.

Модуль 4. Химия углеводов

Тема 14. Алканы

Номенклатура алканов. Структурная и оптическая изомерия. Конформации алканов. Спектральные характеристики алканов.

Природные источники углеводородного сырья — нефть и газ. Метаногенез в природе. Основные направления практического использования алканов.

Методы получения алканов в лаборатории и промышленности: термический и каталитический крекинг углеводородов нефти, процесс Фишера — Тропша, гидрирование непредельных соединений, алкилирование олефинов, реакция Кольбе, восстановление карбонильных соединений, синтеза с использованием галоидных алкилов и другие реакции.

Химические свойства алканов. Реакции радикального замещения. Галоидирование, сульфохлорирование и нитрование. Алкильные радикалы и факторы, определяющие их относительную устойчивость и реакционную способность. Окисление алканов. Биологическое окисление.

Ионные реакции алканов. Реакции окислительного присоединения алканов к ионам и комплексам переходных металлов и проблема активации связей С—Н в алканах. Современные тенденции развития химии предельных углеводов.

Тема 15. Алкены

Номенклатура алкенов. Структурная и геометрическая изомерия. Относительная устойчивость изомеров. Спектральные характеристики алкенов.

Методы синтеза алкенов. Реакции элиминирования в ряду спиртов, галоидных алкилов, четвертичных аммониевых оснований. Региоселективность, правила Зайцева и Гофмана. Стереоселективное восстановление алкинов. Реакция Виттига. Реакция МакМурри. Реакция Хека.

Реакции присоединения к алкенам. Механизмы электрофильного и радикального присоединения галогенов, галогеноводородов, воды, солей ртути (II), бороводородов. Правило Марковникова и перекисный эффект Хараша. Процессы, сопутствующие A_dE -реакциям: сопряженное присоединение, гидридные и алкильные миграции. Реакции по алильному положению.

Реакции присоединения к алкенам, катализируемые комплексами переходных металлов. Энантиоселективное гидрирование алкенов с использованием комплексов родия и рутения с хиральными фосфинами. Реакция Посона — Хана.

Окисление алкенов: гидроксילирование (Вагнер), эпоксидирование (Прилежаев), озонлиз. Окислительное расщепление $KMnO_4$ и $Na_2Cr_2O_7$, Вакер-процесс.

Присоединение карбенов к алкенам. Методы генерирования карбенов фотолизом и каталитическим термолизом диазосоединений, синтез из тозилгидразонов (реакция Бэмфорда — Стивенса), получение в реакциях α -элиминирования галоидоводородов из полигалогенидов под действием сильных оснований. Строение и свойства карбенов. Триплетные и синглетные карбены. Факторы, определяющие устойчивость. Стабильные карбены. Реакции присоединения по кратным связям и внедрения по $C-H$ -связям.

Алкены в реакциях 1,3-диполярного присоединения.

π -Комплексы алкенов с переходными металлами. Метатезис алкенов. Гидроформилирование алкенов и другие ре-

акции функционализации, катализируемые комплексами переходных металлов.

Радикальная и ионная полимеризация и теломеризация алкенов. Стереоселективная полимеризация на металло-комплексных катализаторах Циглера — Натта.

Тема 16. Диены

Номенклатура, классификация и изомерия диенов. Кумулены, сопряженные и изолированные диены. Относительная стабильность изомерных диенов. Спектральные характеристики диенов.

Методы синтеза кумуленов и диенов-1,3. Стереохимия 1,3-дизамещенных алленов. Особенности строения диенов-1,3. Молекулярные орбитали и ФЭ-спектры. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения к диенам. Кинетический и термодинамический контроль в реакциях присоединения.

Диеновый синтез как пример перициклической реакции. Роль ВЗМО и НВМО в переходном состоянии. Влияние структуры диена и диенофила на регио- и стереонаправленность процесса. Использование диенового синтеза в синтетических целях. Ретродиеновый распад.

Специфические свойства 1,4- и 1,5-диенов. Ди- π -метановая перегруппировка и перегруппировка Коупа. Валентная таутомерия производных бульвалена.

Термические и фотохимические реакции замыкания и раскрытия циклов в диенах и полиенах. Правила сохранения орбитальной симметрии Вудворда — Хоффмана.

Полимеризация диенов-1,3. Строение каучуков и современные проблемы химии эластомеров.

Тема 17. Алкины

Номенклатура и изомерия алкинов. Спектральные характеристики алкинов.

Методы синтеза алкинов. Кислотность терминальных алкинов. Методы получения металлоорганических производных алкинов и их использование в органическом синтезе. Изомеризация алкинов под действием оснований. Аце-

тилен-алленовая изомеризация. Смещение тройной связи в терминальное положение.

Реакции присоединения к алкинам. Регио- и стереоселективность в реакциях гидрирования, галогенирования, гидрогалогенирования, гидроборирования, гидратации, присоединения спиртов и тиолов. Алкины в реакции Дильса — Альдера.

Конденсации алкинов с альдегидами и кетонами (Фаворский). Карбонилирование алкинов. Ди-, три- и тетрамеризация ацетиленов. Комплексы алкинов с переходными металлами. Окислительная конденсация терминальных алкинов под действием солей меди. Сочетание терминальных алкинов с арил- и винилгалогенидами, катализируемое Pd(0) (реакция Соногашира).

Тройная связь в малом цикле.

Тема 18. Циклоалканы и циклоалкены.

Общая классификация и номенклатура циклоалканов. Изомерия и конформационные особенности. Типы напряжений в циклических молекулах. Спектральные характеристики циклоалканов.

Циклопропаны. Особенности электронной структуры. Спектральные характеристики. Общие методы синтеза циклопропанов. Присоединение карбенов по кратным связям. Реакционная способность циклопропанов. Циклопропены.

Циклобутаны. Спектральные характеристики. Методы синтеза циклобутанов. Реакции [2+2] присоединения. Перегруппировки скелета с участием трех- и четырехчленных циклов.

Циклопентаны и циклогексаны. Спектральные характеристики. Методы построения пяти- и шестичленных циклов. Конформационный анализ и динамическая стереохимия циклоалканов. Связь стереохимии и реакционной способности.

Циклы среднего размера. Методы получения цикланов C_7 — C_{15} . Ацилоиновая конденсация. Восстановление по

МакМурри. Особенности конформаций средних карбоциклов. Трансаннулярные взаимодействия и трансаннулярные реакции.

Тема 19. Арены и ароматичность

Номенклатура, изомерия и классификация аренов: моно- и полиядерные соединения. Электронное строение и π -МО бензола, нафталина, антрацена, фенантрена. Спектральные характеристики аренов.

Ароматичность, правило Хюккеля. Небензоидные ароматические системы — циклопропильный катион, циклопентадиенильный анион, катион тропилия, дианион циклооктатетраена. Ароматические аннулены. Фогелевские аннулены. Азулен. Магнитный критерий ароматичности. Энергии стабилизации ароматических соединений. Антиароматичность.

Методы получения углеводородов бензольного ряда в лаборатории и промышленности. Реакции бензола, нафталина, антрацена и фенантрена, сопровождающиеся нарушением ароматической системы: гидрирование, хлорирование, окисление, озонлиз, фотоизомеризация. Реакции циклоприсоединения. Восстановление аренов по Берчу.

Электрофильное замещение в ароматическом ряду. Обобщенный механизм реакции. π - и σ -Комплексы. Методы установления механизма. Кинетические изотопные эффекты. Протонирование аренов и H/D-изотопный обмен в них. Аренииевые ионы и их перегруппировки. Влияние заместителей на направление и скорости реакций электрофильного замещения в бензольном ряду. Согласованная и несогласованная ориентация. Нитрование, галогенирование, сульфирование, ацилирование и алкилирование по Фриделю — Крафтсу.

π -Комплексы аренов с переходными металлами.

Влияние ароматической системы на соседний карбокатионный, радикальный и анионный центры. Реакции с уча-

ствием боковых цепей аренов: нитрование, галоидирование, окисление, дегидрирование. Ди- и триарилметаны, синтез и свойства. Трифенилметановые красители.

Модуль 5. Химия функциональных производных

Тема 20. Алкилгалогениды, алкенилгалогениды, арилгалогениды. Реакции нуклеофильного замещения галогенов в соединениях разных классов. Реакции элиминирования

Спектральные характеристики алкилгалогенидов, алкенилгалогенидов и арилгалогенидов. Общие методы получения галогеналканов, -алкенов, -алкинов и -аренов.

Реакции нуклеофильного замещения галоида как методы синтеза соединений различных классов (спиртов, фенолов, эфиров, тиолов, тиоэфиров, нитросоединений, аминов, нитрилов, роданидов, аммониевых и сульфониевых солей, а также других функциональных производных).

Основные характеристики S_N1 и S_N2 механизмов реакций в алифатическом ряду. Кинетика и стереохимия реакций S_N2 . Влияние строения радикалов и уходящих групп в субстратах. Влияние нуклеофилов и природы растворителя.

Реакции S_N1 . Кинетика, стереохимия. Образование интермедиатов карбокатионной природы. Тесные и разделенные растворителем ионные пары. Перегруппировки скелета, сопровождающие реакции S_N1 .

Нуклеофильное замещение галогена в арилгалогенидах. Замещение активированного галогена по механизму присоединения-отщепления. Анионные σ -комплексы Мейзенгеймера, их строение и факторы, определяющие устойчивость. Замещение неактивированного галогена в ароматическом ядре. Дегидробензол, строение и методы фиксации. Влияние строения галоидарена и заместителей на направление и скорость процесса. Реакции $S_{RN}1$ в ароматическом ряду.

Реакции кросс-сочетания арил- и винилгалогенидов, катализируемые солями и комплексами палладия (Хек, Сузуки, Стилле).

Галогенониевые соли. Методы синтеза, факторы, определяющие устойчивость. Основные химические реакции.

Реакции E_1 и E_2 элиминирования в алифатическом ряду. Правила Зайцева и Гофмана. Стереохимия элиминирования. Син- и анти-элиминирование в соединениях с открытой цепью и алициклах. Влияние природы основания и уходящей группы. Использование в синтезе алкенов, диенов и алкинов.

Тема 21. Литий- и магнийорганические соединения

Методы синтеза органических производных лития и магния. Спектральные характеристики литий- и магнийорганических соединений. Типы связей металл-углерод. Строение реактивов Гриньяра. Равновесие Шленка. Литий- и магнийорганические соединения в синтезе углеводов, спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот. Реакция Реформатского. Диалкил- и диарилкупраты, их синтетическое использование.

Тема 22. Спирты и фенолы

Спектральные характеристики спиртов и фенолов. Основность, нуклеофильность и кислотность спиртов и фенолов. Влияние структурных факторов. Водородная связь.

Общие методы синтеза спиртов и фенолов. Протонные кислоты и кислоты Льюиса как активирующие реагенты при нуклеофильном замещении гидроксила и в реакциях дегидратации в алифатическом ряду. Реагенты регио- и стереоспецифического замещения гидроксила на галоген (комплексы трифенилфосфина с галогенами и четыреххлористым углеродом). Эфиры неорганических кислот: алкилсульфаты, нитраты и нитриты. Эфиры фосфорных кислот. Роль моно-, ди- и трифосфатов в биохимических процессах.

Дегидрирование и окисление спиртов. Пинаколиновая и тропинаколиновая перегруппировки.

1,2-Диолы. Методы синтеза и химические свойства. Энантоселективное гидроксילирование алкенов. Окислительное расщепление диолов тетраацетатом свинца и иодной кислотой. Эфиры борной кислоты.

Фенолы. Окислительные превращения фенолов. Хиноны и их свойства. Ароксильные радикалы. Многоатомные фенолы: пирокатехин, резорцин, гидрохинон, флороглюцин. Роль производных фенолов в биологических процессах. Особенности реакций электрофильного замещения в ароматическом кольце фенолов. Галогенирование, сульфирование, нитрование, нитрозирование, алкилирование и ацилирование. Карбоксилирование фенолов: реакция Кольбе. Формилирование фенолов. Перегруппировка Фриса. Перегруппировка Кляйзена.

Тема 23. Простые эфиры спиртов и фенолов. Оксираны

Спектральные характеристики простых эфиров.

Общие методы получения диалкиловых, алкилвиниловых и арилалкиловых эфиров (из алкилгалогенидов и арилгалогенидов, спиртов, алкоксимеркурованием и т. д.). Свойства простых эфиров. Участие неподеленных пар кислорода в комплексообразовании. Соли оксония. Реакции расщепления связей С—О.

Краун-эфиры, их синтез и применение в органической химии. Каликсарены, общее представление о молекулярных контейнерах и их использовании для фиксации короткоживущих интермедиатов.

Гомолитические реакции по α -С—Н-связям простых эфиров: галогенирование, образование гидроперекисей. Нуклеофильные атаки по α -положению. Перегруппировка Виттига в ряду эфиров бензильного и аллильного типа.

Оксираны. Методы получения. Энантиоселективное эпоксилирование олефинов по Шарплессу. Реакции с электрофильными и нуклеофильными реагентами с раскрытием трехчленного цикла.

Тема 24. Альдегиды и кетоны

Спектральные характеристики альдегидов и кетонов.

Общие методы получения альдегидов и кетонов окислением спиртов, из производных карбоновых кислот, из алке-

нов, алкинов, металлоорганическим синтезом. Реакции ацилирования и формилирования аренов.

Промышленное получение формальдегида, ацетальдегида (Вакер-процесс), гидроформилирование алкенов как метод получения высших альдегидов.

Строение карбонильной группы. Полярность и поляризуемость связи $C=O$. Реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе: получение бисульфитных производных, циангидринов, оксимов, гидразонов, оснований Шиффа, гем-дигалогеналканов. Присоединение воды, получение ацеталей и кеталей и их тиоаналогов. Реакция Принса. Получение енаминов. Реакции Бекмана и Шмидта для циклических кетонов.

Реакции альдегидов и кетонов с литий- и магнийорганическими соединениями. Восстановление комплексными гидридами металлов. Реакция Виттига. Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов и углеводов: реакция Тищенко, восстановление по Кижнеру — Вольфу, равновесие Меервейна — Пондорфа — Верлея — Оппенауэра. Восстановление по Клеменсену. Восстановление по МакМурри. Восстановительное аминирование по Лейкарту. Окисление альдегидов и кетонов. Реакция Байера — Виллигера

Кето-енольная таутомерия. Кислотно-основной катализ в реакциях по карбонильной группе и $\alpha-C-H$ связям. Реакции енольных форм: галогенирование, нитрозирование, окисление. Альдольно-кетоновая конденсация альдегидов и кетонов в кислой и щелочной среде, механизм реакций. Двойственная реакционная способность енолят-анионов. Направленная альдольная конденсация разноименных альдегидов с использованием литиевых енолятов, борных и кремниевых эфиров енолов. Конденсация альдегидов и кетонов с малоновым эфиром и другими соединениями с активной метиленовой группой.

Реакция Перкина в ароматическом ряду. Аминометилирование по Манниху. Ацилирование и алкилирование ена-

минов. Конденсации альдегидов и кетонов с малоновым эфиром и родственные реакции.

α,β -Непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения в реакциях конденсации и окисления. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения (галогеноводороды, спирты, бисульфит натрия, HCN, металлоорганические соединения, амины). Участие в реакциях диенового синтеза. Селективное восстановление и окисление.

Дикарбонильные соединения. Глиоксаль, диацетил. β -Дикарбонильные соединения, их енольные формы и металлические хелаты енольных форм.

Тема 25. Карбоновые кислоты и их производные

Спектральные характеристики карбоновых кислот и их производных.

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. Получение муравьиной и уксусной кислот в промышленности.

Строение карбоксильной группы. Физико-химические свойства кислот: ассоциация, диссоциация, влияние заместителей на кислотность. Галогенирование кислот по Гелю — Фольгарду — Зелинскому. Пиролитическая кетонизация, электролиз по Кольбе, декарбоксилирование по Хундиккеру.

Галогенангидриды. Получение с помощью галогенидов фосфора, тионилхлорида, оксалилхлорида, фосгена, бензоилхлорида. 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 P_2O_5 и фталевого ангидрида, ацилирование солей



карбоновых кислот хлорангидридами. Реакции ангидридов кислот.

Кетены. Получение и свойства.

Сложные эфиры. Методы получения: этерификация карбоновых кислот, ацилирование спиртов и их алкоголятов ацилгалогенидами и ангидридами, алкилирование карбоксилат-ионов, 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 и ацилоиновая конденсации.

Ацетоуксусный эфир и его использование в синтезе. Кето-енольная таутомерия эфиров и β -кетокислот, амбидентный характер енолят-иона.

Амиды. Методы получения: ацилирование амиака и аминов, пиролиз карбоксилатов аммония, гидролиз нитрилов, изомеризация оксимов по Бекману. Синтез циклических амидов — лактамов. Гидролиз, восстановление до аминов, дегиратация амидов. Понятие о секстетных перегруппировках. Перегруппировки Гофмана и Курциуса.

Нитрилы. Методы получения: дегиратация амидов кислот (с помощью P_2O_5 , $SOCl_2$, $POCl_3$), алкилирование амбидентного цианид-иона. Гидролиз, аммонолиз, восстановление комплексными гидридами металлов до аминов, взаимодействие с литий- и магнийорганическими соединениями.

Двухосновные кислоты. Методы синтеза: окислительное расщепление циклоолефинов и циклических кетонов, окисление полиалкилбензолов. Щавелевая кислота, диэтилоксалат в сложноэфирной конденсации.

Малоновая кислота, синтезы с малоновым эфиром, реакция Михаэля, конденсации с альдегидами (Кневенагель). Янтарная кислота, ее ангидрид, имид, N-бромсукцинимид.

Адипиновая кислота. Конденсация Дикмана. Ацилоиновая конденсация эфиров дикарбоновых кислот как метод синтеза средних макроциклов.

Фталевая и терефталевая кислоты. Промышленные методы получения. Фталевый ангидрид, фталимид и его использование в синтезе.

α,β -Непредельные кислоты. Методы синтеза: дегидратация оксикислот, реакция Кневенагеля, реакция Виттига, реакция Перкина, синтез коричневых кислот. Реакции присоединения по двойной связи. Стереохимия присоединения галогена и гидроксирования перекислотами и по Вагнеру (KMnO_4). Фумаровая и малеиновая кислоты.

Тема 26. Нитросоединения алифатического ряда

Нитроалканы. Спектральные характеристики нитроалканов. Методы синтеза из алкилгалогенидов.

Строение нитрогруппы. Кислотность и таутомерия нитроалканов. Реакции нитроалканов с азотистой кислотой. Конденсация с карбонильными соединениями. Восстановление в амины.

Тема 27. Нитросоединения ароматического ряда

Ароматические нитросоединения. Спектральные характеристики нитроаренов. Получение в реакции нитрования. Восстановление нитроаренов в кислой и щелочной средах. Промежуточные продукты восстановления нитрогруппы (нитрозосоединения, арилгидроксиламины, азокси-, азо- и гидразосоединения). Бензидиновая перегруппировка. Восстановление одной нитрогруппы в полинитроаренах.

Тема 28. Алифатические амины

Спектральные характеристики аминов. Классификация аминов. Общие методы получения. Алкилирование по Гофману, восстановление азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, нитросоединений и азидов. Синтез Габриэля. Перегруппировки Гофмана

и Курциуса. Восстановительное аминирование карбонильных соединений. Реакция Манниха.

Основность алифатических и ароматических аминов и факторы, ее определяющие. Основность в газовой фазе и в растворах. Роль сольватации. Протонные губки. Амины как нуклеофилы, одно- и двухэлектронные доноры.

Ацилирование и алкилирование аминов. Защита аминогруппы. Методы разделения и идентификации первичных, вторичных и третичных аминов.

Разложение четвертичных аммониевых оснований по Гофману. Четвертичные аммониевые соли как катализаторы межфазного переноса.

Перегруппировки Стивенса и Соммле в четвертичных аммониевых солях под действием сильных нуклеофилов.

Тема 29. Ароматические амины

Особенности реакционной способности аминов ароматического ряда. Влияние заместителей в ароматическом ядре на кислотные и основные свойства ариламинов. Особенности реакций электрофильного замещения (нитрование, сульфирование, галогенирование, нитрозирование).

Диазотирование первичных ариламинов. Кислотно-основные превращения солей арилдиазония. Реакции диазосоединений с выделением азота: замена диазогруппы на водород, галогены, гидроксил, циано-группу. Арилдиазониевые соли как предшественники металлоорганических соединений (А.Н. Несмеянов) и реагенты радикального арирования аренов и непредельных соединений. Электрофильный характер арилдиазониевых солей в реакциях без выделения азота: переход к арилгидразинам, азосочетание. Триазены, их таутомерия, превращение в соли диазония. Условия азосочетания, азо- и диазосоставляющие. Азокрасители, зависимость их строения от рН среды. Индикаторы.

Диазоалканы. Методы синтеза, строение и химические свойства диазометана.

Модуль 6. Ароматические гетероциклы

Тема 30. Пятичленные ароматические гетероциклы

Природа ароматичности пятичленных гетероциклов. Спектральные характеристики. Общие стратегии построения пятичленных гетероциклов (синтез из дикарбонильных соединений, α -галоидкарбонильных соединений, 1,3-дипольное присоединение). Синтез фурана, тиофена, пиррола. Пиразол и имидазол. Гистидин.

Реакции гидрирования и окисления гетероциклов. Диеновыи синтез с участием гетероциклов. Реакции электрофильного замещения в ряду пятичленных гетероциклов. Нитрование, сульфирование, галоидирование, ацилирование, формилирование. Металлические производные пиррола и их реакции.

Тема 31. Индол и индиго

Синтез индола по Фишеру. Химические свойства. Электрофильное замещение. Реакции металлических производных индола. Оксопроизводные индола. Лактам-лактимная таутомерия. Индиго и индигоидные красители.

Порфирин, получение, свойства и спектральные характеристики. Металлические комплексы порфиринов. Природные порфирины — хлорофилл и гем. Общие представления об их роли в живой природе. Фталоцианины: синтез и свойства.

Тема 32. Шестичленные гетероциклы

Общие синтетические стратегии построения шестичленных гетероциклов.

Пиридин. Спектральные характеристики. Электронное строение. Синтез производных пиридина. Реакции с алкилгалогенидами, комплексы с бромом и серным ангидридом.

Электрофильное замещение в пиридиновом кольце (нитрование, сульфирование, галогенирование). N-Оксид пиридина и его использование в органическом синтезе.

Реакции пиридина с нуклеофилами (реакция Чичибабина, реакция с едким кали, реакция с литийорганическими соединениями).

Таутомерия α - и γ -окси- и α - и γ -аминопиридинов. С—Н-кислотность пиколинов и пиридиновых солей. Реакции пиридина и пиридиновых солей с раскрытием цикла. Рециклизация производных пиридина по Косту — Сагитуллину.

Шестичленные гетероциклы с атомом кислорода. α -Пирон и его использование в диеновом синтезе. γ -Пираны и методы их синтеза. Пириллиевые соли, их строение и свойства. Замена кислорода пириллиевых солей на азот и группу СН.

Тема 33. Хинолин и изохинолин

Спектральные характеристики. Методы синтеза хинолина и изохинолина. Окисление и восстановление. Нитрование, сульфирование. Нуклеофильные реакции хинолина. Конденсации с участием α -метильной группы в хинолиновом ряду.

Модуль 7. Начальные сведения о биологически важных органических соединениях

Тема 34. Углеводы

Роль углеводов в природе, их классификация и номенклатура. Моносахариды, принципы доказательства строения. Пиранозы и фуранозы. Конформации пираноз. Формулы Фишера и Хеурта. Гликозидный гидроксил, его специфические свойства. Спектральные характеристики моносахаридов.

Селективные реакции моносахаридов: переход к альдоновым и сахарным кислотам, к многоатомным спиртам, примеры изменения конфигурации некоторых хиральных центров моноз, образование гидразонов и озазонов, расщепление С—С связей по Руффу, по Волю, с помощью йодной кислоты. Удлинение углеродных цепей

углеводов: методы Килиани — Фишера, Кочеткова — Дмитриева. Монозы как хиральные синтоны при получении различных биологически активных соединений (антибиотики).

Дисахариды, их основные типы. Сахароза, лактоза, мальтоза, их отношение к окислителям, кислотное и ферментативное расщепление.

Полисахариды. Крахмал, целлюлоза, гликоген, их роль в природе и практическое использование (пищевое сырье, искусственные волокна, взрывчатые вещества и т. д.). Хитин и хитозан.

Тема 35. Аминокислоты, пептиды и белки

α -, β -, γ - и ω -Аминокислоты. Строение и основные методы синтеза. Свойства аминокислот: кислотные и основные; изоэлектрическая точка; алкилирование и ацилирование аминокислот; этерификация. Образование оснований Шиффа. Циклические амиды — лактамы и дикетопиперазины. Реакции с азотистой кислотой. Спектральные характеристики аминокислот.

Природные заменимые и незаменимые α -аминокислоты. Стереохимия α -аминокислот. Реакции α -аминокислот с 2,4-динитрохлорбензолом, фенилизотиоцианатом, ксантопротеиновая и биуретовая реакции. Качественная цветная реакция с нингидрином. Биологически важные реакции α -аминокислот с участием пиридоксальфосфата. Общие представления о биосинтезе аминокислот. Окислительное дезаминирование аминокислот.

Пептидная связь. Первичная структура пептидов и белков. Химические методы установления аминокислотного состава и последовательности. Ферментативный гидролиз белков. Вторичная структура белков: α -спираль, β -структура. Фибриллярные и глобулярные белки. Третичная и четвертичная структура белков. Дисульфидные мостики и гидрофобные взаимодействия. Основные принципы функционирования ферментов.

Тема 36. Липиды

Омыляемые липиды и их классификация. Простые омыляемые липиды — жиры, масла и воска. Сложные омыляемые липиды — фосфолипиды, сфинголипиды, гликолипиды. Основные жирные кислоты, структурные компоненты омыляемых липидов. Свойства омыляемых липидов. Общие представления об их биологических функциях.

Биосинтез жирных кислот в организме и биологическое окисление жирных кислот. Перекисное окисление липидов.

Арахидоновая кислота, простагландины, лейкотриены.

Тема 37. Терпены и стероиды

Классификация терпенов. Ациклические терпены — мирцен, гераниол, цитраль, сквален. Основные моно- и бициклические терпены: стереохимия терпенов. Ментол и камфора. Каротиноиды.

Биосинтез терпенов и холестерина. Мевалоновая кислота, изопентилпирофосфат и диметилаллилпирофосфат как предшественники терпенов и терпеноидов.

Стероиды. Строение, стереохимия. Классификация стероидов. Андрогены и эстрогены.

Литература

Основная:

1. Беккер Х., Домашке Г., Фангхенель Э. Органикум. Т. 1, 2. М.: Мир, 1992.
2. Белобородов В.Л., Зурабян С.З., Лузин А.П., Тюкавкина Н.А. Органическая химия. Кн. 1: Основной курс. М.: Дрофа, 2002; Кн. 2: Специальный курс. Дрофа, 2009.
3. Ли Дж.Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций. М.: Бином, 2006.
4. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Т. 1—4. М.: Мир, 1999—2002.
5. Робертс Дж., Кассерио М. Основы органической химии. Т. 1, 2. М.: Мир, 1978.
6. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Бином, 2011.

7. Теренин В.И., Ливанцов М.В., Ливанцова Л.В., Матвеева Е.Д., Ивченко П.В., Нифантьев И.Э. Практикум по органической химии. М., Бином, 2010.
8. Терней А. Современная органическая химия. Т. 1, 2. М.: Мир, 1981.
9. Устынюк Ю.А. Лекции по спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Часть 1 (вводный курс). М.: Техносфера, 2016.
10. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Техносфера, 2015.

Дополнительная:

1. Илиэл Э., Вайлен С., Дойл М. Основы органической стереохимии. М.: Бином, 2009.
2. Ласло П. Логика органического синтеза. Т. 1, 2. М.: Мир 1998.
3. Марч Дж. Органическая химия. Т. 1—4. М.: Мир, 1987—1988.
4. Потапов В.М. Стереохимия. М.: Химия, 1978.
5. Преч Э., Бюльман Ф., Афвольтер К. Определение строения органических соединений. М.: Бином, 2006.
6. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия, 1991.
7. Смит В.А., Дильман А.Д. Основы современного органического синтеза. М.: Бином, 2009.
8. Clayden J., Greeves N., Warren S., Wothers P. Organic Chemistry. Oxford Univ. Press, 2001.

Приложение 2

Анкета студента физико-химической группы (2014/15 учебный год)

Фамилия, имя, отчество	
Город	
Электронный адрес	
Компьютерная грамотность*	
Область научных интересов	
Кафедра (лаборатория), научная группа, руководитель	



Английский язык, степень владения**	
Другие языки, степень владения**	
Увлечения	

* 1 — активный пользователь, 2 — умею программировать.

** 1 — разговорный, 2 — читаю и перевожу.

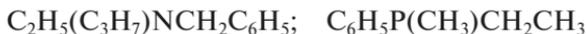
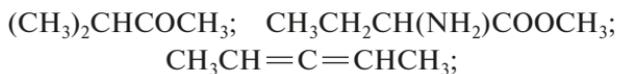
Приложение 3

Входной тест для студентов физико-химической группы (2014/15 учебный год)

1. Кларк — константа распространенности элемента в земной коре. Перечислите пять самых распространенных на Земле элементов в порядке убывания их кларков. Назовите самый распространенный элемент во Вселенной.
2. Наша планета по своей форме близка к эллипсоиду вращения. Какой из двух земных радиусов (экваториальный или полярный) больше? Какова примерно величина экваториального радиуса Земли?
3. Зависимость величины электронной плотности от расстояния до ядра для атомных орбиталей χ водородоподобного атома задается выражением $4\pi r^2 \chi^2$. Нарисуйте вид этих зависимостей для АО $2s$, $3s$, $2p$, $3p$ и $3d$. Укажите примерно расстояния в Å или нм, соответствующие максимумам электронной плотности на этих графиках.
4. Постройте диаграммы энергии МО для двухатомных молекул O_2 , CO , B_2 и N_2 из соответствующих АО. Укажите

число занятых, связывающих и разрыхляющих МО, а также порядок связи в каждой из молекул. Укажите, какие из этих молекул парамагнитны.

5. Сколько структурных изомеров, не содержащих кратных связей, имеет соединение C_5H_{10} ?
6. Какие из приведенных ниже соединений хиральны? Для хиральных молекул укажите число оптических изомеров, число и тип хиральных элементов.



7. Расположите в ряд по убыванию pK_a в водном растворе следующие соединения.



8. Каковы размерности констант скорости реакций первого и второго порядка?
9. Какие из приведенных ниже атомных ядер имеют магнитные моменты и квадрупольные моменты?



10. Приведите размерности следующих фундаментальных постоянных.

Постоянная Планка, постоянная Больцмана, постоянная Хаббла, универсальная газовая постоянная

Приведите примеры уравнений, в которых используются эти постоянные.

11. Чем отличается гармонический мажор от мелодического?
12. Кому принадлежат эти строки?



Владей собой среди толпы смятенной,
 Тебя клянущей за смятенье всех.
 Верь сам в себя наперекор вселенной,
 А маловерным отпусти их грех.
 Пусть час не пробил, жди, не уставая,
 Пусть лгут лжецы, не снисходи до них.
 Умей прощать и не кажись, прощая,
 Великодушной и мудрей других.

.
 Наполни смыслом каждое мгновенье
 Минут и дней неуловимый бег —
 Тогда весь мир ты примешь во владенье,
 Тогда, мой сын, ты будешь Человек!

13. Переведите на русский язык.

Kennst du das Land, wo die Zitronen blühen,
 Im dunkeln Laub die Goldorangen glühen,
 Ein sanfter Wind vom blauen Himmel weht,
 Die Myrte still und hoch der Lorbeer steht?
 Kennst du es wohl? Dahin!
 Dahin möcht' ich mit dir,
 O mein Geliebter, ziehn.

Je te l'ai dit pour les nuages
 Je te l'ai dit pour l'arbre de la mer
 Pour chaque vague pour les oiseaux dans les feuilles
 Pour les cailloux du bruit
 Pour les mains familières
 Pour l'oeil qui devient visage ou paysage
 Et le sommeil lui rend le ciel de sa couleur
 Pour toute la nuit bue
 Pour la grille des routes
 Pour la fenêtre ouverte pour un front découvert
 Je te l'ai dit pour tes pensées pour tes paroles
 Toute caresse toute confiance se survivent.

If you can keep your head when all about you
 Are losing theirs and blaming it on you,

If you can trust yourself when all doubt you,
 But make allowance for their doubting too;
 If you can wait and not be tired by waiting,
 Or being lied about, don't deal in lies,
 Or being hated, don't give way to hating,
 And yet don't look too good, nor talk too wise.....

14. Заполните таблицу, подобрав имена из приведенного ниже списка.

Поэты	Художники	Композиторы

Милий Балакирев, Александр Блок, Валентин Серов, Клод Моне, Франсуа Вийон, Александр Бородин, Родион Щедрин, Борис Кустодиев, Эдуард Мане, Иоганн Вольфганг Гете, Исикава Такубоку, Джузеппе Верди, Рихард Вагнер, Жак Превер, Франсиско Гойя, Диего Веласкес, Пабло Пикассо, Николай Гумилев, Антон Рубинштейн, Микаелюс Чюрленис, Зинаида Серебрякова, Василий Кандинский, Поль Элюар, Гаэтано Доницетти, Иоганн Себастьян Бах, Эдгар По, Роберт Фрост, Казимир Малевич, Рембрандт Харменс ван Рейн, Фредерик Шопен, Тору Такемицу, Николай Заболоцкий, Константин Коровин, Рафаэль Санти, Владимир Костров, Сергей Прокофьев, Дмитрий Шостакович, Сандро Боттичелли, Паоло Веронезе, Морис Равель, Ференц Лист, Генрих Гейне, Константин Бальмонт, Эдвард Григ, Федерико Гарсиа Лорка, Игорь Грабарь, Эдуардас Межелайтис