

Программа по органической химии

профессор Курц А.Л.

Введение

Способы изображения молекул органических соединений, молекулярные, структурные и электронные формулы.

Типы углеродного скелета, ациклические, циклические и гетероциклические соединения.

Изомерия. Гомология.

Основные функциональные группы и классы органических соединений.

Основы номенклатуры органических соединений

Заместительная номенклатура, ЮПАК. Основные принципы построения названий органических соединений, родоначальная структура, характеристические группы.

Названия нефункциональных заместителей, функциональных групп, предельных и непредельных 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.

Типы связей, промежуточные частицы в органических реакциях. Электронные эффекты.

Кислоты и основания.

Углерод, электронная конфигурация; гибридизация углерода в органических соединениях.

Типы химических связей в органических соединениях (s,p-связь). Физические характеристики связей: энергия, длина, полярность, поляризуемость.

Гомолитический, гетероциклический разрыв связей.

Понятие о промежуточных частицах, строение промежуточных частиц (радикалы, карбокатионы, карбанионы).

Электронные эффекты заместителей (индуктивный, мезомерный), их влияние на устойчивость радикалов, карбокатионов и карбанионов. Способы изображения индуктивного и мезомерного эффектов. Резонансные структуры. Примеры групп с +I, -I, +M, -M эффектами.

Кислоты и основания (Бренстед, Льюис). Сопряженные кислоты и основания. Кислотно-основные равновесия (на примере спиртов, альдегидов, кетонов, кислот и аминов).

Константа кислотности (pK_a). Влияние заместителей на кислотность и основность органических соединений.

Сtereoхимия

Способы изображения пространственного строения молекул с sp^3 -гибридизованными углеродом: клиновидные проекции, "лесопильные козлы", проекции Ньюмена.

Конформации, конформеры. Заслоненная, заторможенная, скошенная конформации.

Асимметрический атом углерода. Оптическая изомерия, оптическая активность.

Энантиомеры. Рацематы. Хиральность, условия, необходимые для возникновения хиральности. Конфигурация, отличие от конформации.

Принцип R,S-номенклатуры энантиомеров. Определение порядка старшинства

заместителей у асимметрического атома углерода.

Проекция Фишера. Их построение, правила пользования ими (для соединений с одним асимметрическим атомом углерода).

Соединения с двумя асимметрическими атомами углерода. Построение проекций Фишера. Диастереомеры. Мезо-формы.

Изображение молекулы данного соединения с помощью различных проекционных формул. Переход от одной проекционной формулы молекулы к другой.

Пространственная изомерия алкенов. *Цис*-, *транс*- и *Z,E*-номенклатура.

1. Алканы

Природа С-С и С-Н связей в алканах. Понятие о конформациях и конформерах алканов.

Проекционные формулы Ньюмена. Конформации этана, пропана, бутана и высших алканов. Энергетическая диаграмма конформационного состояния молекулы алкана.

Природные источники алканов. Методы синтеза: гидрирование непредельных углеводородов, синтез через литий-диалкилкупраты, электролиз солей карбоновых кислот, восстановление карбонильных соединений.

Химические свойства: галогенирование (хлорирование, бромирование, иодирование, фторирование). Сульфохлорирование. Селективность радикальных реакций и относительная стабильность алкильных радикалов. Термический и каталитический крекинг.

2. Алкены

Природа двойной связи. Геометрическая изомерия (*цис*-, *транс*- и *Z*-, *E*-номенклатура).

Методы синтеза: элиминирование галогеноводорода из алкилгалогенидов, воды из спиртов. Реакции Гофмана, Виттига, стереоселективное восстановление алкинов. Ряд стабильности алкенов, выведенный на основе теплот гидрирования. Гетерогенное и гомогенное гидрирование алкенов.

Электрофильное присоединение (Ad_E). Общее представление о механизме реакций, p - и s -комплексы, ониевые ионы. Стерео- и региоселективность. Правило Марковникова.

Галогенирование: механизм, стереохимия. Процессы, сопутствующие Ad_E -реакциям: сопряженное присоединение, гидридные и алкильные миграции. Гидрогалогенирование.

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. Окисление алкенов до оксиранов (по Прилежаеву) и до диолов по Вагнеру ($KMnO_4$) и Кирге (OsO_4). Стереохимия гидроксирования алкенов. Озонолиз алкенов, окислительное и восстановительное расщепление озонидов. Исчерпывающее окисление алкенов с помощью $KMnO_4$ или $Na_2Cr_2O_7$ в условиях межфазного катализа.

Радикальные реакции: присоединение бромистого водорода по Харацу (механизм) и аллильное галогенирование по Циглеру.

Карбены - частицы с двухкоординированным атомом углерода. Методы генерирования карбенов и дигалокарбенов. Присоединение синглетных и триплетных карбенов к алкенам. Понятие о карбеноидах. Взаимодействие карбеноидов с алкенами.

3. Алкины

Природа тройной связи. Методы синтеза алкинов. Электрофильное присоединение к алкинам. Сравнение реакционной способности алкинов и алкенов. Галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация (Кучеров).

Восстановление алкинов до цис- и транс-алкенов. Гидроборирование алкинов, синтез алкенов и альдегидов.

C-H-кислотность ацетилена, понятие о карбанионах. Ацетилениды натрия и меди, магнийорганические производные алкинов: их получение и использование в органическом синтезе. Конденсация алкинов-1 с кетонами и альдегидами (Фаворский, Реппе).

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

4. Алкадиены

Типы диенов. Аллены, сопряженные диены. Методы синтеза 1,3-диенов: дегидрирование алканов, дегидратация 1,4-диолюв.

Бутадиен-1,3, особенности строения. Молекулярные орбитали 1,3-диенов.

Галогенирование и гидрогалогенирование 1,3-диенов. Аллил-катион. 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.

5. Нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода

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 S_N1 , S_N2 реакций.

Энергетический профиль реакций.

Реакции S_N2 -типа. Кинетика, стереохимия, вальденовское обращение. Понятие о нуклеофильности. Влияние природы радикала и уходящей группы субстрата, природы нуклеофильного агента и растворителя на скорость S_N2 реакций.

Метод межфазного переноса и его использование в органическом синтезе.

Реакции S_N1 -типа. Кинетика, стереохимия, зависимость S_N1 процесса от природы радикала, уходящей группы, растворителя. Карбокатионы, факторы, определяющие их устойчивость. Перегруппировки карбокатионов. Методы генерирования карбокатионов. Понятие о ионных парах.

Методы получения галогеналканов из алканов, алкенов, спиртов.

6. Спирты и простые эфиры

Одноатомные спирты. Методы получения: из алкенов, карбонильных соединений, галогеналканов, сложных эфиров и карбоновых кислот.

Свойства спиртов. Спирты, как слабые O-H кислоты. Спирты, как основания Льюиса.

Замещение гидроксильной группы в спиртах на галоген (под действием галогеноводородов, галогенидов фосфора, хлористого тионила). Механизм и стереохимия замещения, перегруппировки с гидридным перемещением. Реагенты регио- и стереоспецифического замещения (комплексы трифенилфосфина с галогенами и четыреххлористым углеродом). 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. Окислительное расщепление 1,2-диолюв (иодная кислота, тетраацетат свинца). Пинаколиновая перегруппировка.

Простые эфиры. Методы получения: реакция Вильямсона, алкоксимеркурирование алкенов, межмолекулярная дегидратация спиртов. Свойства простых эфиров: образование оксониевых солей, расщепление кислотами. Гидропероксиды. Краун-эфиры. Получение и применение в синтетической практике.

Оксираны. Способы получения. Раскрытие цикла в них под действием электрофильных и нуклеофильных агентов.

7. Реакции элиминирования

Реакции α - и β -элиминирования. Классификация механизмов β -элиминирования: E1, E2 и E1cb. Направление элиминирования. Правила Зайцева и Гофмана. Стереохимия элиминирования: *син*- и *анти*-элиминирование. Конкуренция процессов E2 и S_N2, E1 и S_N1. Факторы влияющие на эту конкуренцию.

Использование реакций элиминирования для синтеза алкенов, диенов и алкинов.

8. Металлоорганические соединения

Литий- и магнийорганические соединения.

Методы синтеза: взаимодействие металла с алкил- или арилгалогенидами.

Представление о шкале C-H кислотности углеводов.

Строение реактивов Гриньяра. Равновесие Шленка.

Литий- и магнийорганические соединения в синтезе углеводов, спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот.

Диалкил- и диарилкупраты. Получение и применение этих комплексных соединений для синтеза предельных углеводов, диенов, спиртов, несимметричных кетонов и в реакциях сопряженного присоединения к α, β -ненасыщенным карбонильным соединениям.

9. Ароматичность. Ароматические углеводороды

Строение бензола. Формула Кекуле. Молекулярные орбитали бензола. Аннулены. Аннулены ароматические и неароматические. 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, индол, азолы, пиридин, хинолин).

Антиароматичность на примере циклобутадиена, циклопропенил-аниона, катиона циклопентадиенилия. Критерии ароматичности: квантовохимический, энергетический (теплоты гидрирования) и магнитный.

Получение ароматических углеводов в промышленности - каталитический риформинг нефти, переработка коксового газа и каменноугольной смолы.

Лабораторные методы синтеза: реакция Вюрца-Фиттига и другие реакции кросс-сочетания, алкилирование бензола и аренов по Фриделю-Крафтсу, восстановление жирноароматических кетонов.

Каталитическое гидрирование аренов, восстановление аренов по Берчу. Реакции замещения водорода в боковой цепи алкилбензолов на галоген. Окисление алкилбензолов и конденсированных ароматических углеводов до карбоновых кислот.

10. 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 о p - и s -комплексах. Структура переходного состояния. Изотопный обмен водорода как простейшая реакция электрофильного замещения. Ареновые ионы в реакциях электрофильного замещения. Влияние заместителя на скорость и направление электрофильного замещения. Согласованная и несогласованная ориентация.

Нитрование. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и его замещенных. Нитрование нафталина, бифенила и других аренов. Галогенирование. Галогенирующие агенты. Механизм реакции галогенирования аренов и их производных. Сульфирование. Сульфлирующие агенты. Механизм реакции. Кинетический и термодинамический контроль в реакции сульфирования на примере фенола и нафталина. Превращения сульфогруппы.

Алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты. Механизм реакции. Полиалкилирование. 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.

11. Нуклеофильное ароматическое замещение

Общие представления о механизме нуклеофильного замещения.

1. Механизм отщепления-присоединения на примере превращения галогенбензолов в фенолы и ароматические амины. Методы генерирования и фиксации дегидробензола. Строение дегидробензола.
2. Механизм присоединения-отщепления $S_N Ar$, примеры реакций и активирующее влияние электроноакцепторных заместителей. Анионные s -комплексы Мейзенгеймера и их строение.
3. S_N1 -Механизм ароматического нуклеофильного замещения в реакциях гидролиза катиона арендиазония.

12. Альдегиды и кетоны

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

Промышленное получение формальдегида, ацетальдегида (Вакер-процесс) и высших альдегидов (гидроформилирование).

Строение карбонильной группы, ее полярность и поляризуемость. Общие представления о механизме нуклеофильного присоединения по карбонильной группе альдегидов и кетонов. Кислотный и основной катализ. Присоединение воды, спиртов, тиолов. Защита карбонильной группы. Получение бисульфитных производных и циангидринов.

Взаимодействие альдегидов и кетонов с илами фосфора (Виттиг), как метод синтеза алкенов..

Взаимодействие альдегидов и кетонов с азотистыми основаниями. Получение иминов и енаминов. Оксимы, гидразоны, фенилгидразоны. Реакция Кижнера. Реакции альдегидов и кетонов с металлоорганическими соединениями. Синтез спиртов.

Кето-енольная таутомерия. Енолизация альдегидов и кетонов в реакциях галогенирования, изотопного обмена водорода и рацемизации оптически активных кетонов. Кислотный и основной катализ этих реакций.

Кето-енольная таутомерия кетонов, 1,3-дикетонов и 1,3-кетозэфиров. Влияние структурных факторов на положение кето-енольного равновесия и зависимость его от

соотношения С-Н и О-Н кислотности кетона и енола. Двойственная реакционная способность енолят-ионов. Интерпретация данных в рамках принципа ЖМКО. Альдольно-кетоновая конденсация альдегидов и кетонов в кислой и щелочной среде, механизм реакций. Направленная альдольная конденсация разноименных альдегидов с использованием литиевых борных енолятов и кремниевых эфиров енолов. Конденсация альдегидов и кетонов с малоновым эфиром и другими соединениями с активной метиленовой группой. Аминометилирование альдегидов и кетонов (Манних). Бензоиновая конденсация.

Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов, реагенты восстановления; восстановление С=О группы до СН₂-группы: реакции Кижнера-Вольфа и Клемменсена.

Ион-радикальная димеризация альдегидов и кетонов. Окисление альдегидов, реагенты окисления. Окисление кетонов перекислотами по Байеру-Веллигеру.

Диспропорционирование альдегидов по Канниццаро (прямая и перекрестная реакции) α-, β-Непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, окисление аллиловых спиртов и др.. Сопряжение карбонильной группы с двойной углерод-углеродной связью. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения литийорганических соединений, триалкилборанов, диалкил- и диарилкупратов, аминов, цианистого водорода, галогеноводородов. Сопряженное присоединение енолятов и енаминов (Михаэль). Восстановление α-, β-непредельных карбонильных соединений.

13. Карбоновые кислоты

Методы синтеза: окисление первичных спиртов и альдегидов, алкенов, алкилбензолов; гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот; синтез на основе металлоорганических соединений; синтезы на основе малонового эфира. Получение муравьиной кислоты и уксусной кислот.

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 Хунсдиккеру.

Галогенангидриды. Получение с помощью галогенидов фосфора, тионилхлорида, бензоилхлорида. Свойства: взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, гидразин, металлоорганические соединения). Восстановление до альдегидов - по Розенмунду и комплексными гидридами металлов. Взаимодействие diazometana с галогенангидридами карбоновых кислот (реакция Арндта-Эйстерта).

Ангидриды. Методы получения: дегидратация кислот с помощью P₂O₅ и фталевого ангидрида; ацилирование солей карбоновых кислот хлорангидридами. Реакции ангидридов кислот.

Кетен. Получение и свойства.

Сложные эфиры. Методы получения: этерификация карбоновых кислот (механизм), ацилирование спиртов и их алкоголятов ацилгалогенидами и ангидридами, алкилирование карбоксилат-ионов, реакции кислот с diazometanom. Методы синтеза циклических сложных эфиров - лактонов.

Реакции сложных эфиров: гидролиз (механизм кислотного и основного катализа), аммонолиз, переэтерификация; взаимодействие с магнием- 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 β-кетокислот, амбидентный характер енолят-иона.

Амиды. Методы получения: ацилирование аммиака и аминов, пиролиз карбоксилатов аммония. Синтез циклических амидов - лактамов. Свойства: гидролиз, восстановление до

аминов, дегидратация амидов. Понятие о секстетных перегруппировках. Перегруппировки Гофмана, Курциуса.

Нитрилы. Методы получения: дегидратация амидов кислот (с помощью P_2O_5 , $SOCl_2$, $POCl_3$), алкилирование амбидентного цианид-иона. Свойства: гидролиз, аммонолиз, восстановление комплексными гидридами металлов до аминов, взаимодействие с магнием- и литийорганическими соединениями.

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-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.

15. Нитросоединения

Нитроалканы. Методы синтеза из алкилгалогенидов (амбидентный характер нитрит-иона). Строение нитрогруппы. Кислотность и таутомерия нитроалканов. Реакции нитроалканов с азотистой кислотой. Конденсация с карбонильными соединениями. Восстановление в амины.

Ароматические нитросоединения. Восстановление нитроаренов в кислой и щелочной среде. Бензидиновая перегруппировка. Восстановление одной нитрогруппы в полинитроаренах.

16. Амины

Методы получения аминов: алкилирование аммиака и аминов по Гофману, фталимида калия (Габриэль), восстановление азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, нитросоединений. Перегруппировки Гофмана и Курциуса. Восстановительное аминирование карбонильных соединений. Взаимодействие альдегидов и кетонов с формиатом аммония (Лейкарт).

Амины как основания. Сравнение основных свойств алифатических и ароматических аминов. Влияние на основность аминов заместителей в ароматическом ядре.

Алкилирование и ацилирование аминов. Защита аминогруппы. Термическое разложение гидроксидов тетраалкиламмония по Гофману. Идентификация и разделение первичных, вторичных и третичных аминов с помощью бензолсульфохлорида (проба Хинсберга). Взаимодействие первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов с азотистой кислотой. Окисление и галогенирование аминов. Реакции электрофильного замещения в бензольном ядре ароматических аминов.

17. Диазосоединения

Ароматические диазосоединения. Реакции диазотирования первичных ароматических аминов. Механизм, природа нитрозирующего агента. Строение и устойчивость солей диазония. Стабильные ковалентные формы диазосоединений. Кислотно-основные равновесия с участием катиона арендиазония.

Реакции диазосоединений с выделением азота: замена диазогруппы на гидроксил-, галоген-, циан-, нитрогруппу и водород.

Реакции диазосоединений без выделения азота: восстановление до арилгидразинов,

азосочетание. Азосочетание как реакция электрофильного замещения. Азо- и диазосоставляющие, условие сочетания с аминами и фенолами. Азокрасители.

18. Фенолы

Фенолы. Методы получения: щелочное плавление аренсульфонатов, замещение галогена на гидроксил, гидролиз солей арендиазония. Кумольный метод получения фенола в промышленности.

Свойства: фенолы как ОН-кислоты, влияние заместителей на кислотность фенолов.

Реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре фенолов: галогенирование, сульфирование, нитрование, нитрозирование и алкилирование. Карбоксилирование фенолятов щелочных металлов по Кольбе. Формилирование фенолов по Реймеру-Тиману, механизм образования салицилового альдегида. Формилирование фенолов по Вильсмайеру. Перегруппировка аллиловых эфиров фенолов (Кляйзен). Окисление фенолов, в том числе пространственно затрудненных. Понятие об ароксильных радикалах.

Хиноны. Получение *o*- и *n*-бензохинонов, антрахинона. Хиноны как диенофилы в реакциях Дильса-Альдера.

19. 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. Синтез соединений со средним размером цикла (ацилоиновая конденсация).

20. Гетероциклические соединения

Классификация гетероциклов.

Пятичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Фуран, тиофен, пиррол. Синтез 1,4-дикарбонильных соединений (Пааль-Кнорр), взаимные переходы (реакция Юрьева). Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование. Ориентация электрофильного замещения.

Индол. Синтез производных индола из фенилгидразина и кетонов (Фишер). Реакции электрофильного замещения в пиррольном кольце индола: нитрование, формилирование, галогенирование.

Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом.

Пиридин и хинолин. Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилинов по Скраупу и Дебнеру-Миллеру. 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.

22. Аминокислоты, пептиды и белки

Номенклатура аминокислот. Природные аминокислоты. Хиральность аминокислот, образующих протеины. Кислотно-основные амфотерные свойства природных аминокислот.

Синтезы α -аминокислот и разделение рацемических форм. Номенклатура пептидов. Основные принципы синтеза полипептидов; защита аминогруппы и активация карбоксильной группы. Твердофазный синтез пептидов. Общие принципы определения строения пептидов и белков. Первичная, вторичная и третичная структура белков. Понятие о ферментах и ферментативном катализе.

24. Углеводы

Моносахариды и полисахариды. Классификация и стереохимия моносахаридов. Альдозы (альдотреозы, альдопентозы, альдогексозы) и кетозы. Стереохимия альдоз и кетоз в проекциях Фишера. Циклические полуацетали альдогексоз - глюкопиранозы и глюкофуранозы. α - и β -Аномеры. Формулы Хеуорса для аномерных моносахаридов. Таутомерия циклических и открытых форм в растворах моносахаридов, мутаротация глюкозы, конформации пиранозного цикла. Реакции моносахаридов. Получение гликозидов, как особой формы циклических ацеталей. Синтез простых и сложных эфиров моносахаридов. Окисление альдоз до альдоновых кислот, лактонизация альдоновых кислот. Исчерпывающее окисление моносахаридов иодной кислотой. Образование озаонов при взаимодействии с фенилгидразином. Синтез моносахаридов по Килиани-Фишеру и деградация по Волю-Руффу.

Дисахариды (биозы): мальтоза, целлобиоза, лактоза, сахароза. Полисахариды - целлюлоза и крахмал.

25. Физические методы исследования в органической химии

Инфракрасная спектроскопия. Природа ИК спектров, способы их изображения, характеристические частоты поглощения.

Электронная спектроскопия. Природа спектров, типы электронных переходов, понятие о хромофорных группировках, способ изображения УФ спектров.

Спектры протонного магнитного резонанса. Природа, основные характеристики: химический сдвиг, интенсивность, мультиплетность сигналов протонов; спин-спиновое взаимодействие.

Масс-спектрометрия. Основные принципы, молекулярный ион, изотопный состав ионов, основные пути фрагментации важнейших классов органических соединений.

Литература

Основная

1. Терней А. Современная органическая химия. Т. 1,2. М., "Мир" 1981 год.
2. Робертс Дж., Кассерио М. Основы органической химии. Т.1,2. М. "Мир", 1978 год.

3. Органикум. Т. 1,2. М. "Мир", 1992 год.
4. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. М., "Мир", 1974 год.
5. Несмеянов А.Н., Несмеянов А.Н. Начала органической химии. Т. 1,2, М., "Мир", 1974 год.

Дополнительная

1. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М., "Химия", 1991 год.
2. Керри Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. М. "Химия", 1981 год.
3. Марч Дж. Органическая химия Т.1-4,М., "Мир", 1987-1988 годы.
4. Рейнгард В., Хофман В. Механизмы химических реакций. М., "Химия", 1979 год.
5. Казицина Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М., МГУ, 1974 год.