

Министерство образования и науки РФ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Самарский государственный университет»  
Химический факультет



«Утверждаю»

Проректор по научной работе

*А.Ф. Крутов*  
09.09

А.Ф. Крутов  
2011 г.

## РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

### Методы органического синтеза

ОД.А.03; цикл ОД.А.00 «Специальные дисциплины отрасли науки и научной специальности»  
основной образовательной программы подготовки аспиранта  
по отрасли 02.00.00 – Химические науки,  
специальность 02.00.03 – Органическая химия

Рабочая программа составлена на основании паспорта научной специальности 02.00.03 – Органическая химия, в соответствии с Программой-минимумом кандидатского экзамена по специальности 02.00.03 «Органическая химия» по химическим наукам, утвержденной приказом Министерства образования и науки РФ № 274 от 08.10.2007 г., и учебным планом СамГУ по основной образовательной программе аспирантской подготовки.

Составитель рабочей программы: *Вишняков Василий Валерьевич, доцент, кандидат химических наук*

Рабочая программа утверждена на заседании ученого совета химического факультета протокол № 1 от 08. 09. 2011 г.

Декан химического факультета

08. 09. 2011 г.



С.В. Курбатова

# 1. Цели и задачи дисциплины, ее место в системе подготовки аспиранта, требования к уровню освоения содержания дисциплины

## 1.1. Цели и задачи изучения дисциплины

**Цель дисциплины** – изучить общие подходы к решению вопроса о планировании и выборе наиболее целесообразного пути синтеза, показать основные современные подходы к синтезу, увидеть в эксперименте проявление наиболее важных химических свойств, характерных для функциональных групп, определяющих реакционную способность органических соединений.

**Задачи дисциплины:** сформировать базовые знания и основные понятия ретросинтетического анализа, ознакомление с некоторыми реакциями и методами, не вошедшими по разным причинам в общий курс органической химии, ознакомление с некоторыми новейшими методами органического синтеза.

## 1.2. Требования к уровню подготовки аспиранта, завершившего изучение данной дисциплины

Аспиранты, завершившие изучение данной дисциплины, должны:

**иметь представление:** о возможности применения рассматриваемых методов на практике, о технике планирования и проведения многостадийных синтезов;

**знать:**

основные понятия и типы стратегий в ретросинтетическом анализе, свойства исходных соединений и типы химических превращений, в которые они вступают;

**уметь:**

добиваться определенной степени чистоты растворителей, реагентов, синтезируемых соединений, решать задачи, воспроизводящие ситуации, встречающиеся в практике многостадийного синтеза конкретных органических соединений;

## 1.3.Связь с предшествующими дисциплинами

Курс предполагает наличие у аспирантов знаний по основам неорганической и органической химии, теории электронного и пространственного строения органических соединений в объеме программы высшего профессионального образования.

## 1.4.Связь с последующими дисциплинами

Знания и навыки, полученные аспирантами при изучении данного курса, необходимы при подготовке и написании диссертации по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

## 2. Содержание дисциплины

### 2.1. Объем дисциплины и виды учебной работы (в часах и зачетных единицах)

Форма обучения (вид отчетности)

2 год аспирантуры; вид отчетности – зачет.

| Вид учебной работы                               | Объем часов / зачетных единиц |
|--|-------------------------------|
| Трудоемкость изучения дисциплины                 | 36 / 1                        |
| Обязательная аудиторная учебная нагрузка (всего) | 4                             |
| в том числе:                                     |                               |
| лекции   | 2                             |

|  |           |
|--|-----------|
| практические занятия                                   | 2         |
| лабораторные занятия                                   | -         |
| <b>Самостоятельная работа аспиранта (всего)</b>        | <b>32</b> |
| в том числе:   |           |
| Подготовка к практическим занятиям                     | 4         |
| Подготовка реферата                                    | 0         |
| Подготовка эссе  | 0         |
| Изучение тем, вынесенных на самостоятельную проработку | 28        |

## 2.2. Разделы дисциплины и виды занятий

| № п/п | Название раздела дисциплины                   | Объем часов / зачетных единиц |                     |                      |                   |
|-------|---|-------------------------------|---------------------|----------------------|-------------------|
|       |   | лекции                        | лабораторные работы | практические занятия | самостоят. работа |
| 1     | <b>Основные понятия органического синтеза</b> | 2                             | 0                   | 2                    | 2                 |
| 2     | <b>Этиленовые углеводороды</b>                | 0                             | 0                   | 0                    | 6                 |
| 3     | <b>Диеновые углеводороды</b>                  | 0                             | 0                   | 0                    | 4                 |
| 4     | <b>Ацетиленовые углеводороды</b>              | 0                             | 0                   | 0                    | 6                 |
| 5     | <b>Алициклические углеводороды</b>            | 0                             | 0                   | 0                    | 10                |
|       | <i>Итого:</i>                                 | 2                             | 0                   | 2                    | 28                |

## 2.3. Лекционный курс

### РАЗДЕЛ 1. ВВЕДЕНИЕ

Органический синтез – основной метод органической химии. Роль и значение органического синтеза. Ретросинтетический подход к планированию синтеза. Понятие о синтонах, электрофильные и нуклеофильные синтоны.

Проведение реакции в матрицах при низких температурах. Межфазный катализ. Сущность метода, области применения. Краун- эфиры, криптанды.

### РАЗДЕЛ 2. ЭТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

#### Тема 2.1. Способы введения двойной связи

Реакции β-элиминирования. Прямая дегидратация спиртов: дегидратация в жидкой фазе, дегидратирующие агенты, недостатки метода жидкофазной дегидратации; парофазная каталитическая дегидратация спиртов, ее преимущество перед дегидратацией спиртов в жидкой фазе. Косвенная дегидратация спиртов: пиролиз ацетатов, механизм реакции; пиролиз ксантогенатов (метод Чугаева), механизм реакции, преимущества и недостатки метода; прямое дегидрогалогенирование галоидных алкилов, E1 и E2- механизмы реакции, возможные конкурирующие реакции, дегидрогалогенирующие агенты, косвенное дегидрогалогенирование галоидных алкилов: метод исчерпывающего мети-

лирования – реакция Гофмана, или гофмановский распад. Дегалогенирование (восстановительное элиминирование) вицинальных дигалогенидов, механизм реакции, дегалогенирующие агенты. Элиминирование галогенгидринов, галогенэфиров, одновременного декарбоксилирования и дегидратации  $\beta$ - гидроксикарбоновых кислот, декарбоксилирование производных  $\beta$ - галогенкарбоновых кислот.

Синтез алкенов, исходя из веществ, являющихся непредельными соединениями, содержащими  $C=C$  и  $C=O$  или тройные  $C\equiv C$  связи

Синтез олефинов из карбонильных соединений и фосфоранов (илидов фосфора) по Виттигу: механизм реакции, преимущества и недостатки метода, синтетическое использование реакции Виттига с применением некоторых Р - илидов, содержащих функциональные группы. Димеризация и содимеризация алкенов по способу Циглера. Синтез алкенов действием магнийорганических соединений на непредельные моно- и дигалогенопроизводные (Левина и Скварченко). Каталитические и некаталитические методы стереоспецифического восстановления ацетиленовых углеводородов в цис- и транс- алкены.

## **Тема 2.2. Химические свойства алкенов**

Донорно- акцепторные  $\pi$ - комплексы переходных металлов. Структура  $\pi$ -комплексов, область их применения, подтверждение олефиновых комплексов данными ИК- спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Гидроборирование олефинов, применение данной реакции в качестве метода гидратации алкенов, протекающего против правила Марковникова. Присоединение азотной кислоты, нитрозилхлорида, сульфенилхлорида, пятихлористого фосфора, азотного ангидрида, четырехоксида азота, хлорангидридов и ангидридов кислот. Реакция карбонилирования алкенов (оксосинтез по Реппе), реакция Принса.

Реакции циклоприсоединения, классификация реакций циклоприсоединения ( $1+2\rightarrow 3$ ,  $2+2\rightarrow 4$ ,  $2+3\rightarrow 5$ ,  $2+4\rightarrow 6$ ). Присоединение карбенов и галоидкарбенов: различие в механизме присоединения синглетных и триплетных карбенов с образованием циклопропановых структур. Методы генерирования карбеновых интермедиатов: фотолиз кетена, диазометана, эпоксидов, диазиринов. Термолиз  $\alpha$ - галогенртутных соединений. Получение галоидкарбенов действием сильных оснований или металлоорганических соединений на алкилгалогениды. Получение карбенов с применением межфазного катализа.

Радикальные реакции присоединения: методы инициирования, типы инициаторов. Присоединение полигалоидметанов (хлороформ, четыреххлористый углерод, бромтрихлорметан).

Присоединение соединений с подвижным атомом водорода: первичные и вторичные спирты, сероводород, тиоспирты, малоновый и ацетоуксусный эфиры.

Важнейшие реакции окисления алкенов с разрывом  $\pi$ - связи: реакция Прилежаева, ее механизм; реакция Вагнера, реакция Вудворда, окисление тетраацетатом свинца, тетраоксидом осмия.

Реакции алкенов с сохранением двойной связи – реакции замещения атомов водорода в аллильном положении: аллильное хлорирование, бромирование, аллильное окисление (аутоокисление, окисление эфирами надкислот).

## **РАЗДЕЛ 3. ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ**

### **Тема 3.1. Диены с изолированной системой двойных связей**

Способы получения 1,4- и 1,5- диенов из аллильных галогенидов.

Свойства: окисление, изомеризация в сопряженные диеновые углеводороды под действием сильных кислот и оснований, димеризация.

### **Тема 3.2. Алленовые углеводороды**

Методы получения алленовых углеводородов (методы Густавсона, Гинзбурга, Деринга, присоединение литийалкилов к винилалкилацетиленам) и замещенных алленов (бромалленов, алленовых кислот и спиртов).

Химические свойства: гидрирование, галогенирование, присоединение галогенводородов, воды, спиртов, карбенов. Димеризация алленов (Лебедев).

### **Тема 3.3. Диеновые углеводороды с сопряженной системой двойных связей**

Методы получения: контактная изомеризация несопряженных диенов, каталитическое дегидрирование алкенов и алканов, окислительное дегидрирование алкенов и алканов. Пиролиз диэфиров дикарбоновых кислот. Элиминирование галогеноводорода из галогенолефинов. Реакция Виттига применительно к синтезу диеновых структур. Получение сопряженных диеновых углеводородов из ацетилена.

Химические свойства: реакции присоединения, протекающие только в 1,2- и 1,4- положениях.

### **Тема 3.4. Диеновый синтез**

Возможные компоненты диенового синтеза: диены, гетеродиены, диенофилы, гетеродиенофилы. Механизм реакции, правило Вудворда-Гофмана.

## **РАЗДЕЛ 4. АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ**

### **Тема 4.1. Синтез алкинов**

Дегидрогалогенирование предельных и непредельных галогенидов под действием кислородсодержащих оснований, амида натрия, литийорганических соединений.

Ацетилирование ацетиленидов щелочных металлов, возможные побочные реакции при данном способе синтеза алкинов. Окислительная конденсация ацетиленидов (реакция Глазера). Реакция между магниорганическими соединениями и пропаргилгалогенидами. Окисление бис- гидразонов  $\alpha$ - дикетонов.

### **Тема 4.2. Химические свойства алкинов**

Реакции этинилирования карбонильных соединений, ортоугольных и ортомуравьиных эфиров, солей диазония. Реакции винилирования: присоединение к ацетилену спиртов, меркаптанов, карбоновых кислот и их хлорангидридов, углеводов. Гидроборирование алкинов. Свободнорадикальная реакция присоединения. Реакции 1,3- диполярного присоединения (диазоалканы, азиды, оксиды нитрилов, карбалкоксихарбены). Присоединение карбенов (Дьяконов, Вольпин). Карбонилирование алкинов.

## **РАЗДЕЛ 5. АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ**

### **Тема 5.1. Синтез углеводородов с малыми циклами, их свойства**

Интрамолекулярная конденсация 1,3- дибромидов и других 1,3-дизамещенных. Синтез Перкина. Метод Кижнера. Взаимодействие непредельных соединений с карбенами, ограничения данного метода. Реакция Симмонса – Смита. Синтез трехчленных циклов с участием S – илидов.

Тетрагидропиридазины в синтезе циклобутанов (Левина, Шабаров). Реакции  $2+2 \rightarrow 4$  - циклоприсоединения кетенов к сопряженным диенам (Штаудингер), алкенов к алкенам (механизм фотохимической димеризации). Димеризация алленов.

Ненасыщенность трехчленного цикла. Сопряжение трехчленного цикла с карбонильной группой и  $C = C$  – связью.

Свойства циклобутана: термическое разложение, каталитическое присоединение водорода, реакции с расширением цикла.

### **Тема 5.2. Обычные циклы и их свойства**

Методы получения: пиролиз солей дикарбоновых кислот (Ружичка), конденсация эфиров дикарбоновых кислот (реакция Дикмана), межмолекулярная и внутримолекулярная циклизация динитрилов (Торп), перегруппировка циклических  $\alpha$ -хлоркетенов (Фаворский), превращение алициклических кетонов в углеводороды (Кижнер).

Перегруппировка Демьянова (дезаминирование алициклических аминов азотистой кислотой). Взаимопревращение циклов (Зелинский-Неницеску, Турова- Поляк).

### **2.4. Практические занятия – «Основные понятия органического синтеза» (2 часа).**

### 3. Организация текущего и промежуточного контроля знаний

**3.1. Контрольные работы** – не предусмотрены.

**3.2. Список вопросов для промежуточного тестирования** – не предусмотрено.

**3.3. Самостоятельная работа**

Изучение учебного материала, перенесенного с аудиторных занятий на самостоятельную работу.

Выявление информационных ресурсов в научных библиотеках и сети Internet по следующим направлениям:

- основные понятия органического синтеза;
- этиленовые углеводороды;
- диеновые углеводороды;
- ацетиленовые углеводороды;
- алициклические углеводороды.

Конспектирование и реферирование первоисточников и научно-исследовательской литературы по тематическим блокам.

**3.3.1. Поддержка самостоятельной работы:**

- Список литературы и источников для обязательного прочтения.
- Полнотекстовые базы данных и ресурсы, доступ к которым обеспечен из кампусной сети СамГУ (сайт научной библиотеки СамГУ, URL: <http://weblib.samsu.ru/level23.html>):

1. Издания Самарского государственного университета
2. Полнотекстовая БД диссертаций РГБ
3. БД реферативного журнала «Химия»
4. Научная электронная библиотека РФФИ (e-Library)
5. БД издательства ELSEVIER
6. Oxford University Press
7. Университетская библиотека ONLINE
8. Университетская информационная система России

**3.3.2. Тематика рефератов** – не предусмотрены.

**Итоговый контроль** проводится в виде зачета.

**4. Технические средства обучения и контроля, использование ЭВМ** (*Перечень обучающих, контролирующих и расчетных программ, диафильмов, слайдфильмов, кино- и телефильмов*).

Программные пакеты: Microsoft Office; OpenOffice; Accelrys Discovery Studio Client, PASS Inet, ACD/Labs; ISIS/Draw; Avogadro; Arguslab; PC GAMESS, OpenBabel; Jmol; MacMolPlt

Сайт «Дистанционные образовательные технологии» Самарского государственного университета (Химический факультет) – URL: <http://dls.ssu.samara.ru/moodle/course/index.php>

Сайт научной библиотеки СамГУ, с доступом к электронному каталогу и полнотекстовым базам данных – URL: <http://weblib.samsu.ru/level23.html>

**5. Активные методы обучения (деловые игры, научные проекты)** не предусмотрены.

## **6. Материальное обеспечение дисциплины (Современные приборы, установки (стенды), необходимость специализированных лабораторий и классов)**

Компьютерные классы, оснащенные компьютерами класса Pentium 4 с выходом в Интернет и в локальную сеть Самарского государственного университета, а также принтеры, сканеры и ксероксы.

## **7. Литература**

### **7.1. Основная**

1. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Учебник для вузов: В 4ч. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2004.
2. Названова Г.Ф. Введение в практикум по органической химии: Учебное пособие. Самара: Изд-во «Самарский университет», 2002.

### **7.2. Дополнительная**

1. Пейн Ч., Пейн Л.. Как выбирать путь синтеза органических соединений. М.: Мир, 1973.
2. Евстигнеева Р.П.. Тонкий органический синтез. М.:Химия.1991.
3. Бюлер К., Пирсон Д.. Органический синтез. Ч.1, II. М.: Мир, 1973.
4. Мандельштам Т.В.. Стратегия и тактика органического синтеза. Л.: Изд-во ЛГУ, 1989.
5. Смит В.А., Бочков А.Д., Кейпл Р.. Органический синтез. М.: Мир, 2001.
6. Терней А.. Современная органическая химия. Т.1, II. М.: Мир, 1981.
7. Репинская И.Б.. Ретросинтетический подход к планированию синтеза органических соединений. Новосибирск, 1989.
8. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия. М.: Химия, 1979.
9. Матье Ж., Панико Р.. Курс теоретических основ органической химии. М., 1975.
10. Скварченко В.Р.. Новейшие достижения органического синтеза. М., 1979.
11. Березин Б.Д., Березин Д.Б. Курс современной органической химии. М.: Высшая школа, 1999.

### **7.3. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины для организации самостоятельной работы аспирантов**

1. Г.Ф. Названова. Методы органического синтеза. Методические разработки к спецкурсу. Самара: Изд-во «Самарский университет», 1996.
2. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Учебник для вузов: В 4ч. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2004.
3. Пейн Ч., Пейн Л.. Как выбирать путь синтеза органических соединений. М.: Мир, 1973.
4. Названова Г.Ф.. Очистка и идентификация органических соединений. Часть 1. Перегонка. Методические указания. Самара: Изд-во «Универс-групп», 2005.
5. Титце Л., Айхер Т.. Препаративная органическая химия. М.: Мир, 1999.

- Учебно-методические материалы на сайте кафедры органической, биоорганической и медицинской химии ([http://chemfac.samsu.ru/KOChem/ucheb\\_pos.htm](http://chemfac.samsu.ru/KOChem/ucheb_pos.htm)):
  - Задачи и упражнения (Дерябина Г.И., 2008-2010)  
<http://chemfac.samsu.ru/KOChem/Zadachi.htm>
  - Справочник химика, III том  
[http://chemfac.samsu.ru/KOChem/OX\\_doc/nikolskij\\_02\\_03.djvu](http://chemfac.samsu.ru/KOChem/OX_doc/nikolskij_02_03.djvu)
- Прикладные программы:
  - ACD/Labs; ISIS/Draw; Avogadro; Arguslab; OpenBabel; Jmol для визуализации и квантовохимических расчетов
  - Моделирование атомных и молекулярных орбиталей (СамГУ);
  - MOX (СамГУ) для построения молекулярных диаграмм, расчета энергий локализации атомов и др.