



ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
**УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
им. А.М. Горького

**Кафедра органической химии**

**ПРОГРАММЫ СПЕЦКУРСОВ**  
**по дисциплинам специализации**  
**“Органическая химия”**

Екатеринбург  
2005

Программы спецкурсов подготовлены кафедрой  
органической химии УрГУ

Составители: Сосновских В.Я., Вшивков А.А.,  
Ятлук Ю.Г., Ануфриев В.А., Усачев Б.И., Сизов  
А.Ю., Баженова Л.Н., Кодесс М.И.

Отв. за выпуск: Сосновских В.Я.

“Утверждаю”

Декан химического факультета  
профессор В. А. Черепанов

“ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2005 г.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Специализация:	011004 – органическая химия
Семестр:	7
Общее количество часов (трудоемкость)	150 ч
в том числе:	
лекции	72 ч
семинарские занятия	54 ч
Отчетность:	
экзамен	7 семестр
Контрольные мероприятия:	
контрольные работы (2 работы)	7 семестр

Разработчик программы: профессор, д.х.н. В. Я. Сосновских

### Цели и задачи спецкурса

Спецкурс базируется на знании общего курса органической химии, стереохимии, а также основ квантовой химии. Цель курса – обобщить и углубить знания студентов в области органической химии на основе современных электронных представлений. В основу курса положено изучение механизмов органических реакций, знание которых поможет студентам систематизировать и объяснить большой фактический материал, накопившийся к настоящему времени в органической химии.

Важнейшие механизмы в ходе курса рассматриваются в порядке усложнения структуры субстрата: нуклеофильное и электрофильное замещение у насыщенного атома углерода, элиминирование, электрофильное и нуклеофильное присоединение к двойным и тройным углерод-углеродным связям, нуклеофильное присоединение и присоединение-отщепление к

карбонильным соединениям, электрофильное и нуклеофильное замещение в ароматическом ряду.

Заключительные разделы курса посвящены рассмотрению карбокатионов, карбанионов и радикалов и обобщаются механизмы реакций, протекающих через интермедиаты. С целью лучшего усвоения теоретических положений, а также осмысления фактического материала, основные механизмы рассматриваются на важнейших синтетических реакциях.

## СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ

### 1. Основные понятия.

Атомные орбитали. Гибридизация. Сопряжение и делокализация. Мезомерия и резонанс. Индуктивный и мезомерный эффекты;  $\sigma$ ,  $\pi$ - и  $\pi$ ,  $d$ -сопряжение. Кислотность и основность органических соединений.

### 2. Нуклеофильное и электрофильное замещение у насыщенного атома углерода.

Механизмы  $S_N2$  и  $S_N1$ . Кинетика и стереохимия. Нуклеофильность и основность. Амбидентные ионы. Уходящие группы. Структура субстрата. Влияние заместителей в субстрате. Эффект участия соседней группы. Природа растворителя. Примеры реакций нуклеофильного замещения на галогеналканах, спиртах и простых эфирах. Механизмы  $S_E2$  и  $S_E1$ . Кинетика и стереохимия. Сравнение механизмов нуклеофильного и электрофильного замещения у насыщенного атома углерода. Примеры реакций.

### 3. Реакции элиминирования.

Классификация реакций элиминирования. Механизмы  $E1$ ,  $E1cb$ ,  $E2$ . Карбокатионный и карбанионный характер переходного состояния. Стереохимия реакции  $E2$ -элиминирования. Примеры реакций. Правила Зайцева и Гофмана. Стерический фактор при элиминировании. Предпочтительность образования *транс*-продуктов. Дегидрогалогенирование. Термическое *син*-элиминирование.

### 4. Реакции присоединения по двойной углерод-углеродной связи.

Механизмы  $A_E2$  и  $A_E3$ . Электрофильное присоединение к алкенам: присоединение брома через циклический ион бромония, ответственный за *анти*-присоединение; присоединение хлора и галогеноводородов. Правило Марковникова. Стереохимия присоединения галогенов и галогеноводородов к алкенам. Гидратация алкенов, катализируемая кислотами; оксимеркурирование; гидроборирование. Примеры реакций электрофильного присоединения: присоединение хлорноватистой кислоты; реакции Риттера, Дарзана, Принса. Электрофильное присоединение к сопряженным диенам, алкинам, алленам. Кинетический и термодинамический контроль.

Нуклеофильное присоединение к активированной двойной связи: цианэтирование; присоединение галогеноводородов; аминов и реактивов Гриньяра к  $\alpha,\beta$ -непредельным карбонильным соединениям. Реакция Михаэля. Нуклеофильное присоединение к алкинам.

### **5. Реакции присоединения по двойной углерод-кислородной связи.**

Общая характеристика карбонильной группы. Роль кислотного и основного катализа в реакциях нуклеофильного присоединения. Реакционная способность карбонильных соединений в реакциях нуклеофильного присоединения. Примеры реакций нуклеофильного присоединения к альдегидам и кетонам: гидратация, присоединение спиртов, синильной кислоты, бисульфита натрия. Альдегиды и кетоны в реакциях присоединения-отщепления с соединениями, содержащими первичную аминогруппу.

Функциональные производные карбоновых кислот в реакциях присоединения-отщепления: ацилирование спиртов и аминов; гидролиз сложных эфиров, механизмы  $A_{Ac}2$ ,  $B_{Ac}2$ ,  $A_{Alk}1$ ,  $A_{Ac}1$ ; гидролиз амидов и нитрилов в кислой и щелочной средах.

Альдольная конденсация: механизм в кислой и основной средах, побочные реакции, взаимосвязь между строением карбонильных соединений и их поведением в альдольной конденсации. Стереохимические аспекты реакции альдольной конденсации. Реакции альдольного типа: бензоиновая конденсация, реакции Манниха, Кневенагеля, Штоббе, Дарзана, Виттига, сложноэфирная конденсация, реакция Дикмана.

Реакция Гриньяра. Строение реактивов Гриньяра, механизм присоединения  $RMgX$  по карбонильной группе. Конкурирующие реакции: восстановление, енолизация, конденсация. Взаимодействие реактивов Гриньяра с  $\alpha,\beta$ -непредельными альдегидами и кетонами, с функциональными производными карбоновых кислот.

Восстановление карбонильных соединений с участием гидрид-иона: восстановление с помощью алюмогидрида лития, реакции Меервейна-Понндорфа-Верлея, Канниццаро. Восстановление карбонильных соединений с передачей электронов: восстановление металлами, ацилоиновая конденсация, восстановление по Буво-Блану.

### **6. Реакции замещения в ароматическом ряду.**

Ароматичность и правило Хюккеля. Антиароматичность. Неароматические, ароматические и антиароматические аннулены. Примеры структур, обладающих ароматическими свойствами.

Электрофильное замещение в ароматическом ряду. Механизмы  $S_EAr$ . Примеры реакций. Влияние заместителей на реакционную способность и ориентацию при электрофильном замещении. Ориентанты I и II рода.

Нуклеофильное замещение в ароматическом ряду. Нуклеофильное замещение через присоединение-отщепление ( $S_N2AE$ ). Нуклеофильное замещение через отщепление-

присоединение ( $S_N2EA$ ). Нуклеофильное замещение через ион диазония (мономолекулярный механизм отщепления-присоединения  $S_N1Ar$ ).

### **7. Карбокатионные, карбанионные и радикальные интермедиаты.**

Карбокатионы: строение, пути образования, стабильность. Реакции с участием карбокатионов. Перегруппировки без изменения углеродного скелета и с изменением углеродного скелета. Пинаколиновая и ретропинаколиновая перегруппировки. Реакция Тиффено-Демьянова. Неклассические карбокатионы.

Карбены: строение, пути образования, важнейшие реакции. Перегруппировка Вольфа. Реакция Арндта-Эйстерта.

Нитрены. Перегруппировки Гофмана, Курциуса, Лоссеня, Бекмана, Шмидта. Перегруппировки с миграцией групп к  $-O^+$ .

Карбанионы: строение, пути образования, стабильность. Важнейшие реакции карбанионов.

Радикалы: стабильность и пути образования. Реакции присоединения и замещения. Перегруппировки.

## **Литература**

1. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. М., 1981. Т. 1, 2.
2. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М., 1977.
3. Терней А. Современная органическая химия. М., 1981, Т. 1, 2.
4. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. М., 1977.
5. Гото Т., Хирата И., Стоут Г. Современная органическая химия в вопросах и ответах. М., 1971.
6. Марч Дж. Органическая химия: реакции, механизмы и структура. Углубленный курс. М., 1987–1988. Т. 1–4.
7. Яновская Л. А. Современные теоретические основы органической химии. М., 1978.
8. Днепровский А. С., Темникова Т. И. Теоретические основы органической химии. М., 1979.
9. Шабаров Ю. С. Органическая химия. М., 1996. Т. 1, 2.

## СТЕРЕОХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Специализация:	011004 – органическая химия
Семестр:	7
Общее количество часов (трудоемкость)	80 ч
в том числе:	
лекции	36 ч
семинарские занятия	18 ч
Отчетность:	
зачет	7 семестр
Контрольные мероприятия:	
контрольные работы (4 работы)	7 семестр

Разработчик программы: доцент, к.х.н. А. А. Вшивков

### Цели и задачи курса

Пространственное строение органических молекул и влияние его на направление и скорость реакций приобрели настолько важное значение, что без преподавания стереохимии невозможна полноценная подготовка химиков-органиков.

Весь курс состоит из 11 разделов. Прежде всего, подробно излагаются основные положения стереохимии, а также методы получения стереоизомеров и определение их пространственной конфигурации. Остальные разделы курса посвящены рассмотрению стереохимии отдельных классов органических соединений с разбором характерных для каждого класса стереохимических проблем. Эти проблемы обсуждаются с точки зрения статической и динамической стереохимии, с постоянным использованием конформационных представлений и данных физико-химических исследований. Опыт преподавания данного курса показывает, что такой порядок изложения лучше всего отражает роль и место стереохимии в современной органической химии. Отдельные главы курса посвящены физическим основам оптической активности.

Прочное усвоение материала данного курса и плодотворная самостоятельная работа будут возможны лишь при использовании знаний, полученных в общих курсах "Физика" (оптика), "Кристаллохимия", "Органическая химия", "Строение молекул", "Физические методы исследования".

## СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ

### **1. Основные понятия стереохимии органических соединений.**

Место стереохимии в органической химии. Связь стереохимии с теорией химического строения А.М. Бутлерова. Значение стереохимии в исследовании механизмов органических реакций, в биохимии, в вопросе возникновения жизни на Земле. Статические и динамические аспекты стереохимии.

Теория Вант-Гоффа и Ле-Беля и ее основные положения. Экспериментальное подтверждение стереохимической гипотезы.

Оптическая и геометрическая изомерия. Поляриметрия. Хиральность. Энантиотопные и диастереотопные отношения атомов. Знак оптического вращения и конфигурация. Молекулярные модели.

Оптическая изомерия, обусловленная асимметрическим атомом углерода. Соединения с одним асимметрическим углеродным атомом. Проекционные формулы Фишера. Соединения с двумя или большим числом асимметрических углеродных атомов. Проекционные формулы Ньюмена. Соединения, содержащие одинаковые асимметрические атомы углерода.

Принцип оптической суперпозиции.

Стереохимическая номенклатура Кана-Ингольда-Прелога. Систематическая номенклатура Терентьева-Потапова.

Рацемические модификации. Природа, образование рацемических модификаций (метод смешения, синтез, рацемизация, асимметрические превращения первого рода). Свойства рацемических модификаций. Рацемическая смесь, рацемическое соединение, рацемический твердый раствор. Методы идентификации рацемических модификаций.

### **2. Методы получения оптических изомеров.**

Расщепление рацемических модификаций. Расщепление путем механического отбора. Расщепление через стадию образования диастереомеров. Расщепление путем равновесного асимметрического превращения.

Расщепление путем кинетического асимметрического превращения. Кинетический метод расщепления. Частичный и абсолютный асимметрический синтез. Частичный и абсолютный катализ и деструкция.

Возникновение первичной асимметрии. Критерии чистоты оптического изомера.

### **3. Определение пространственной конфигурации.**

Определение, обозначение конфигурации. Общие принципы определения конфигурации. Относительная и абсолютная конфигурация.



Химические методы определения конфигурации на основе асимметрического синтеза.  
Синтез оптически активных веществ.

Косвенный метод определения конфигурации. Метод оптического сравнения.

Метод квазирацематов. Метод ЯМР.

Определение конфигурации диастереомеров. Определение конфигурации третичного асимметрического углеродного атома.

#### **4. Конформации (стереохимия алканов и их производных).**

Понятие о конформациях. Обозначения. Конформации алканов, галогеналканов. Конформации по связям с участием атомов углерода в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, по связям углерод-гетероатом.

Конфигурации и конформации диастереомеров.

Стереохимия реакции нуклеофильного, электрофильного и радикального замещения при насыщенном атоме углерода.

#### **5. Стереохимия циклов.**

Особенности стереохимии циклов. Способы изображения и обозначения циклов. Типы напряжений.

Методы установления конфигурации циклов.

Стереохимия малых циклов. Циклогексан, моно-, дизамещенный циклогексан. Инозит. Циклогептан.

Средние и большие циклы. Конденсированные и каркасные системы. Спираны.

#### **6. Геометрическая изомерия.**

Обозначение конфигурации геометрических изомеров. Химические и физические методы определения конфигурации.

Получение геометрических изомеров. Реакция присоединения по тройной связи. Стереохимия реакции присоединения по двойной связи.

Стереохимия реакции отщепления от галогеналканов.

Стереохимия соединений с двойной связью в цикле. Получение и химические свойства циклоалкенов.

Стереохимия сопряженных диенов и их аналогов.

Стереохимия диенового синтеза. Стереохимия циклооктатетраена, кумуленов, циклоалкинов.

#### **7. Стереохимия ароматических соединений.**

Конфигурации замещенных аренов. Экранирование *орто*-положения. Стерические нарушения сопряжения. Пространственные препятствия в реакциях аренов.

Оптическая активность аренов. Производные бензола с хиральной цепью. Атропоизомерия производных дифенила. Циклофаны и ансасоединения. Гелицены, фенантрены и аннулены.

### **8. Стереохимия гетероциклических соединений.**

Особенности стереохимии гетероциклических соединений. Ароматические гетероциклические соединения.

Конформации и конфигурации гетероциклических соединений ряда тетрагидрофурана, тетрагидропирана, пиперидина, 1,3- и 1,2-диоксанов и их аналогов.

Стереοизомерия бициклических азотистых гетероциклических соединений.

### **9. Стереохимия азотсодержащих соединений.**

Развитие стереохимической теории А. Вернером и А. Ганчем. Геометрическая изомерия оксимов. Определение конфигурации. Обозначения. Стереοизомерия фенилгидразонов, оснований Шиффа. Стереохимия аминов. Оптическая изомерия соединений трехвалентного азота: основание Трегера, азиридины, ариламины.

Оптическая изомерия аммониевых соединений. Спирановый азот.

**10. Стереохимия серу-, мышьяк-, и фосфорсодержащих соединений. Комплексные соединения.**

Стереохимия соединений кремния. Стереохимия трехвалентного фосфора. Оптически активные соединения пятивалентного фосфора. Стереохимия соединений мышьяка, оптически активные соли арсония.

Стереохимия соединений серы. Оптически активные сульфоксиды и другие соединения с асимметрическим атомом серы.

Работы А. Вагнера и А. Ганча по химии комплексных соединений. Общие сведения. Комплексные соединения с координационным числом 2 и 5. Стереохимия комплексных соединений с координационным числом 4. Комплексные соединения с координационным числом 6. Определение конфигурации. Стереοизомерия металлоценов.

### **11. Оптическая активность.**

Физические основы оптического вращения. Методы расчета знака и величины вращения по Брюстеру для соединений с атомной конформационной асимметрией.

Спектрополяриметрия. Дисперсия оптического вращения (ДОВ). Круговой дихроизм (КД). Эффект Коттона. Применение спектрополяриметрии для стереохимических исследований. Определение строения, конфигурации и конформации (аксиальное правило альфа-галогенкетонов, правило октантов).

## Литература

1. *Терентьев А. П., Потапов В. М.* Основы стереохимии. М., 1964.
2. *Потапов В. М.* Стереохимия. М., 1976.
3. *Илиел Э.* Стереохимия соединений углерода. М., 1964.
4. *Быков Г. В.* История стереохимии органических соединений. М., 1966.
5. *Ногради М.* Стереохимия. М., 1984.
6. *Потапов В. М.* Стереохимия. М., 1987.
7. *Ногради М.* Стереоселективный синтез. М., 1989.
8. *Харгиттаи М., Харгиттаи Л.* Симметрия глазами химика. М., 1992.

# СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Специализация:	011004 – органическая химия
Семестр:	8
Общее количество часов (трудоемкость)	50 ч
в том числе:	
лекции	26 ч
семинарские занятия	13 ч
Отчетность:	
Экзамен	8 семестр

Разработчик программы: ассистент, к.х.н. Б. И. Усачев

## СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ

Элементарный акт химической реакции. Поверхность потенциальной энергии химической реакции. Путь химической реакции. Теория переходного состояния. Орбитальная симметрия. Индексы реакционной способности. Молекулярный электростатический потенциал.

Факторы, определяющие ход большинства реакций. Орбитальный и зарядовый контроль. Метод граничных орбиталей. Теория жестких и мягких кислот и оснований. Понятие основности и нуклеофильности.  $\alpha$ -Эффект. Абсолютные и локальные жесткость и мягкость. Функции Фукуи. Энергия диссоциации химической связи. Орбитальные модели взаимодействия молекул с поверхностью. Хемосорбция. Каталитические реакции. Основные типы активных промежуточных частиц в ступенчатых реакциях.

Карбанионы. Термодинамическая и кинетическая кислотность СН-кислот. Шкала кислотности Мак-Ивена, Стрейтвизера, Мак-Ивена-Стрейтвизера-Эполквиста-Десси (МСЭД). Строение карбанионов и механизмы их стабилизации. Илиды.

Карбокатионы. Методы изучения карбокатионов. Основные типы карбокатионов (алкильные, бензильные, енильные, аренониевые, ароматические). Количественные характеристики относительной устойчивости карбокатионов в растворах (шкалы  $pK_{BH^+}$  и  $pK_{B^+}$ ).

Свободные радикалы. Методы изучения (ЭПР, колебательная спектроскопия в сочетании с методом матричной изоляции), основные типы углеводородных радикалов и их строение.

Использование явления ХПЯ для выявления радикальных стадий химических реакций. Реакции одноэлектронного переноса.

Карбены. Способы генерирования и реакции с участием карбенов. Основные методы получения информации о структуре и электронном строении карбенов. Использование ХПЯ для изучения реакций с участием карбенов.

Арины и гетарины.

Пространственное строение органических соединений. Оптическая изомерия при  $sp^3$ -гибридном атоме углерода. Геометрическая изомерия при  $sp^2$ -гибридном атоме углерода. Оптическая изомерия аммониевых соединений. Инверсия конфигурации.

Взаимное влияние атомов в молекулах. Полярность ковалентных связей. Дипольные моменты связей и молекул. Шкала электроотрицательностей Полинга и Малликена. Зависимость электроотрицательности атома от его степени гибридизации. Поляризуемость. Эффект поля и его описание по Кирквуду-Вестхаймеру. Выбор индукционных констант заместителей по Тафту. Связь между строением заместителей и его реакционной константой. Уравнение Тафта. Оценка полярных эффектов по Робертсу и Мореленду. Сопряженный механизм передачи влияния заместителей. Правило винилологии и его объяснение.

Понятие ароматичности, неароматичности и антиароматичности по Дьюару и Бреслоу. Правило Хюккеля. Небензоидные ароматические системы.

Значение точного определения структуры в органической химии. Электронная делокализация и геометрия. Использование экспериментальных и теоретических методов для определения структуры. Электронная делокализация, обусловленная электроотрицательностью. Стереoeлектронные эффекты в фрагменте X–C–Y. Связь стереoeлектронных эффектов и предпочтительных конформаций. Делокализация заряда в стабилизированных  $\alpha$ -карбанионах. Влияние дальнедействующих стереoeлектронных эффектов на структуру и реакционную способность. Пирамидальная конфигурация в карбонильной группе и в алкенах. Деформации циклопропанового кольца.

Структурные корреляции, пути реакций и поверхности энергии химических реакций. Молекула и молекулярный фрагмент. Окружение. Описание структуры фрагмента, конфигурационного пространства и структурного сходства. Кластерный анализ, метод главных компонент, стандартная структура и реперная структура. Структурная корреляция, зарождающаяся реакция и картирование пути реакции. Структура и энергия. Поверхности потенциальной энергии. Корреляция между структурой основного состояния и энергией активации. Определение структуры переходного состояния.

## Основная литература

1. Доменикано А., Харгиттаи И. Молекулярные структуры. М., 1997.
2. Днепровский А. С., Темникова Т. И. Теоретические основы органической химии. Л., 1991.
3. Керри Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. М., 1981. Т. 1.
4. Базарнова Г. Н. Методическое пособие “Теоретические основы органической химии”. Барнаул, 2002.
5. Ласло П. Логика органического синтеза. М., 1998. Т. 1.
6. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. М., 1976.
7. Вудворд Р., Хоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. М., 1971.

## Дополнительная литература

1. Корнилаева Ю. А., Ключарева Е. В., Мельницкий И. А., Кантор Е. А., Хабибуллин Р. Р. //Исследовано в России, 2003. С. 825–828.
2. Доброгорская Я. И., Немухин А. В. //Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. 2003. Т. 44. № 2. С. 103–107.
3. Грановский А. А., Ванюшин А. В., Поликарпов Е. В., Ковба В. М., Немухин А. В. //Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 6. С. 371–373.

# ОСНОВЫ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Специализация:	011004 – органическая химия
Семестр	8
Общее количество часов (трудоемкость)	50 ч
в том числе:	
лекции	17 ч
семинарские занятия	17 ч
Отчетность:	
зачет	8 семестр

Разработчик программы: с.н.с., к.х.н. М. И. Кодесс

## СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ

1. Физические основы метода спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Магнитные свойства атомных ядер. Квантово-механическая модель изолированного протона. Определение явления ЯМР. Принципы устройства спектрометра ЯМР.

2. Химический сдвиг. Зависимость резонансной частоты ядра от электронного окружения. Понятия магнитного экранирования и химического сдвига. Единицы измерения химического сдвига. Взаимосвязь химического сдвига со строением органических молекул. Факторы, определяющие химические сдвиги протонов; составляющие магнитного экранирования.

3. Косвенное спин-спиновое взаимодействие. Механизм спин-спинового взаимодействия в жидкости. Общие свойства констант спин-спинового взаимодействия. Классификация спин-спиновых взаимодействий: геминальные, вицинальные, аллильные и гомоаллильные. Взаимосвязь констант спин-спинового взаимодействия со строением органических молекул. Факторы, влияющие на вицинальные константы протонов.

4. Интегральные интенсивности спектров ЯМР. Интеграл. Точность интегрирования. Получение количественной информации из спектров ЯМР и основные области ее применения.

5. Классификация спиновых систем. Определение спиновой системы. Номенклатура спиновых систем, основные правила классификации. Понятие химической и магнитной эквивалентности и их взаимосвязь с симметрией и стереохимией молекул. Примеры классификации спиновых систем.

6. Анализ спектров ЯМР высокого разрешения. Прямая и обратная задача спектрального анализа. Спектры ЯМР первого и высшего порядков. Правила интерпретации спектров первого порядка. Отличия спектров первого и высшего порядков. Полный анализ двухспиновой АВ-системы. Принципы анализа спиновых систем АВ<sub>2</sub>, АВ<sub>3</sub>, АВХ<sub>n</sub>, АВR<sub>n</sub>Х<sub>m</sub>. Общие понятия о компьютерной симуляции спектров ЯМР высшего порядка.

7. Методы регистрации спектров ЯМР высокого разрешения. Основные методы регистрации спектров ЯМР: стационарный и импульсный с преобразованием Фурье. Важнейшие характеристики ЯМР спектрометра: рабочая частота, разрешающая способность, чувствительность. Экспериментальные аспекты ЯМР спектроскопии – приготовление образца, растворитель, внутренние и внешние стандарты, настройка спектрометра, стабильность работы спектрометра.

### Литература

1. *Миронов В. А., Янковский С. А.* Спектроскопия в органической химии. М., 1985.
2. *Жунке А.* Ядерный магнитный резонанс в органической химии. М., 1974.
3. *Гюнтер Х.* Введение в курс спектроскопии ЯМР. М., 1984.
4. *Сергеев Н. М.* Спектроскопия ЯМР (для химиков-органиков). М., 1981.
5. *Ионин Б. И., Ершов Б. А., Кольцов А. И.* ЯМР спектроскопия в органической химии. Л., 1983.
6. *Дероум Э.* Современные методы ЯМР для химических исследований. М., 1992.



## МЕТОДЫ СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Специализация:	011004 – органическая химия
Семестр:	9
Общее количество часов (трудоемкость)	150 ч
в том числе:	
лекции	72 ч
семинарские занятия	36 ч
Отчетность:	
экзамен	9 семестр
Контрольные мероприятия:	
контрольные работы (5 работ)	9 семестр

Разработчик программы: ассистент А. Ю. Сизов

### Цели и задачи спецкурса

Цель преподавания спецкурса – сформировать у студентов систему знаний и экспериментальных навыков, позволяющую осуществлять планирование и проведение органического синтеза на уровне современных достижений теоретической и синтетической органической химии. При этом перед студентами ставятся следующие конкретные задачи:

- овладеть основными методами построения углеродного скелета, введения и взаимного превращения функциональных групп;
- осуществлять рациональное планирование органического синтеза;
- иметь представление о современных реагентах, применяемых в органическом синтезе, и уметь их применять;
- получить навыки экспериментальной работы в лаборатории органического синтеза;
- уметь корректно применять химические и физико-химические методы идентификации органических соединений.

Для изучения спецкурса необходимы знания по общей химии, физической химии, квантовой химии, строению молекул, физическим методам исследования, стереохимии органических соединений. Данный спецкурс является базой углубленного изучения студентами теоретических основ органической химии, химии гетероциклических соединений, элементоорганической химии.

## СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ

### 1. Общая характеристика органического синтеза.

Введение в органический синтез. Значение, цели и задачи органического синтеза. Стратегия и тактика органического синтеза. Общие принципы планирования органического синтеза; математическое и компьютерное планирование. Основные понятия: прямое и ретросинтетическое планирование, дерево синтеза, целевые и исходные соединения, синтоны, синтетические эквиваленты, реагенты, субстраты.

Кинетический и термодинамический контроль. Активация реагентов. Катализ и катализаторы. Стереохимический и межфазный катализ. Обращение полярности. Защита и регенерация функциональных групп.

Проблемы селективности в органическом синтезе. Хемоселективность (функциональная селективность), регио - и стереоселективность. Региоселективные, региоспецифичные, стереоселективные и стереоспецифичные реакции. Энантио - и диастереоселективные реакции.

Практическое проведение синтеза. Выбор оптимального пути синтеза органического соединения: количество стадий, доступность реагентов, однозначность протекания реакций и другие факторы, влияющие на этот выбор. Требования к реагентам и аппаратуре.

### 2. Ретросинтетический анализ.

Основные этапы ретросинтетического анализа. Типы стратегий в ретросинтетическом анализе. Стратегии, базирующиеся на трансформах, на функциональных группах; топологические и стереохимические стратегии.

Линейный и конвергентный синтез. Трансформации: расчленение, сочленение, введение функциональной группы, изменение функциональной группы, замена одной функциональной группы на другую, перегруппировка. Выбор первичного расчленения.

Синтонный подход. Соответствие синтонов, синтетических эквивалентов, реагентов. Основные типы синтонов. Нуклеофильные и электрофильные синтоны.

### 3. Образование связи углерод-углерод.

Методы создания связи углерод-углерод с помощью металлоорганических реагентов. Литий- и магнийорганические соединения, их получение. Литиирование органических субстратов. Особенности синтеза винильных и аллильных литий- и магнийорганических соединений. Строение литий- и магнийорганических соединений. Равновесие Шленка.

Реакции литий- и магнийорганических соединений с водой, кислородом, диоксидом углерода, альдегидами, кетонами, сложными эфирами, нитрилами, эпоксидами, ортоэфирами, третичными амидами. Взаимодействие магний- и литийорганических соединений с алкил- и

арилгалогенидами. Особенности галогенидов аллильного и бензильного типа. Получение алкилбензолов по Вюрцу-Фиттигу и дифенилов по Ульману.

Медьорганические реагенты в синтезе. Получение литий-диалкилкупратов. Их строение. Купраты низшего и высшего порядка: гомокупраты, гетерокупраты, функционализированные купраты, цианокупраты. Стабилизирующие лиганды. Реакция литийдиалкилкупратов с альдегидами. Правило Крама. Реакции с галогенопроизводными различных типов, 1,1-дигалогенидами, ацилгалогенидами, оксиранами,  $\alpha,\beta$ -непредельными альдегидами и кетонами. Механизм реакций. Аннелирование в реакциях с  $\alpha,\beta$ -непредельными карбонильными соединениями. Замещение атомов галогена в 1,1-дигалогенидах на две различные группы. Стереоселективность сочетания с 1-алкенилгалогенидами. Смешанные купраты типа  $[R^1R^2Cu]Li$  на основе алкилацетиленидов, алкоксидов и тиолятов меди. Их получение и использование в синтезе. Комплексы медьорганических соединений с галогенидами магния, их использование в синтезе. Реакция с терминальными алкинами. Применение титанорганических соединений в синтезе. Введение двух алкильных групп на место атома кислорода в кетонах действием диалкилтитандихлорида. Диастереоселективный синтез спиртов из альдегидов с помощью метилтитанизопропоксида и гомоенолятов титана. Использование других металлоорганических (алюминий-, цинк-, кадмий- и др.) соединений в синтезе.

Использование кремнийорганических соединений для образования связей углерод-углерод. Реакции с участием карбанионов, стабилизированных кремнием, винилсиланов, аллилсиланов, силильных эфиров енолов.

Образование связи углерод-углерод при взаимодействии радикальных реагентов. Реакция Гомберга-Бахмана. Реакции сочетания.

Алкилирование альдегидов и кетонов. Методы генерирования енолятов с помощью алколятов и амидов щелочных металлов. Применение пространственно затрудненных амидов. Получение енолятов из силиловых эфиров енолов, енолацетатов и  $\alpha,\beta$ -непредельных альдегидов и кетонов. Кинетически- и термодинамически контролируемые процессы енолизации, условия их осуществления. Методы региоселективного генерирования енолятов из гидразонов и енаминов. Алкилирование енолятов. Особенности алкилирования енолятов  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов, имеющих  $\gamma$ -протон.

Альдольная конденсация. Внутри- и межмолекулярная реакции. Направленная альдольная конденсация с помощью литиевых енолятов. Конденсация силиловых эфиров енолов с альдегидами и кетонами. Использование формильных (гидроксиметиленовых) производных для региоселективного алкилирования кетонов. Конденсация по Михаэлю. Доноры и акцепторы Михаэля. Катализаторы реакции, ее обратимость, побочные процессы. Ретро-реакция. Региоселективность присоединения нуклеофилов к  $\alpha,\beta$ -непредельным карбонильным соеди-

нениям. Региоселективность реакции несимметричных кетонов. Енамины как доноры Михаэля. Термическая реакция Михаэля. Основания Манниха и другие синтетические эквиваленты акцепторов Михаэля. Региоселективное получение оснований Манниха.

Реакции аннелирования. Вариант Робинсона. Применение  $\beta$ -хлоркетонов и оснований Манниха. Получение функционализированных продуктов: диенонов, эфиров енолов, эпоксидов.  $\alpha$ -Силилированные винилкетоны и енамины в реакциях аннелирования. Понятие о каскадных реакциях. Бис- и трис-аннелирование. Spiro-аннелирование через эпоксиды с помощью илидов серы.

Синтез алкенов термолизом ксантогенатов (Чугаев), N-окисей третичных аминов (Коуп). Стереоспецифический синтез *цис*- и *транс*-алкенов из 1,2-диолюв (Кори, Уинтер). Региоселективный синтез алкенов из тозилгидразонов (Шапиро).

Реакция Виттига как региоспецифический метод синтеза алкенов, ее механизм. Основания, используемые в реакции. Стабилизированные и нестабилизированные илиды. Гидролиз илидов. Хемоселективность реакции Виттига. Реакция Виттига в двухфазной системе. Стереохимия реакции Виттига. Образование *Z*- и *E*-алкенов в реакциях нестабилизированных и стабилизированных илидов. Направленное получение *Z*- и *E*-алкенов. Получение эфиров алкилфосфоновых кислот (Михаэлис-Арбузов) и их использование в синтезе алкенов (вариант Хорнера-Уэдсворта-Эммонса). Область применения реакции.

#### **4. Расщепление связи углерод-углерод и перестройка углеродного скелета.**

Термическое и окислительное расщепление. Декарбоксилирование насыщенных, ненасыщенных и ароматических кислот. Кетонное и кислотное расщепление кетокислот и дикарбоновых кислот. Отщепление окиси углерода,  $\beta$ -расщепление (декарбонилирование). Окислительное расщепление кетонов и ароматических систем.  $\beta$ -Гидролитическое расщепление дикетонов, эфиров, кетокислот. Ретродиеновый распад. Аллильная перегруппировка. Перегруппировки Фаворского, Вагнера-Меервейна. Пинаколиновая и ретропинаколиновая перегруппировки. Другие перегруппировки.

#### **5. Методы окисления органических соединений.**

Основные типы окислителей: а) окислители на основе переходных металлов; б) кислород, озон, пероксиды; в) другие окислители. Окисление спиртов до альдегидов, кетонов и карбоновых кислот. Окисление по аллильному положению (хромовый ангидрид, диоксид селена). Эпоксилирующие агенты: надуксусная, трифторнадуксусная и м-хлорнадбензойная кислоты. Эпоксилирование  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов.

Окислительное расщепление связи углерод-углерод. Окисление алкенов перманганатом до карбоновых кислот и до альдегидов. Расщепление 1,2-диолюв иодной кислотой и тетра-

ацетатом свинца. Озонолиз алкенов; восстановительное и окислительное расщепление озонидов.

## **6. Методы восстановления органических соединений.**

Восстановительные системы: водород в присутствии катализатора, металл в присутствии источника протонов, комплексные гидриды алюминия и бора. Восстановление натрием в жидком аммиаке, закономерности этой реакции.

Гидрирование. Катализаторы гидрирования: металлы платиновой группы; никель Ренеям и его разновидности; хромит меди. Гидрогенолиз связей углерод-гетероатом. Представление о механизме гидрирования. Зависимость скорости и стереохимии процесса гидрирования от природы катализатора и строения субстрата. Селективность гидрирования.

Гидроборирование: реагенты (диборан и его комплексы, 9-BBN), регио- и стереоселективность реакции. Восстановление функциональных групп дибораном. Ограничения методов гидрирования и гидроборирования, связанные с наличием функциональных групп.

Комплексные гидриды металлов как восстановители: боргидрид натрия, алюмогидрид лития, алкокси-алюмогидриды и алкокси-боргидриды. Хемоселективность и региоселективность восстановления алкокси-гидридами. Цианоборгидрид натрия как восстановитель. Селективное восстановление карбонильной группы, несопряженной со связью C=C. Восстановление альдегидов и кетонов: методы Клемменсена и Кижнера-Вольфа. Восстановление карбоновых кислот и их производных, азотсодержащих органических соединений.

## **7. Методы построения циклов.**

Производные циклопропана и циклобутана. Органические синтезы с участием карбенов. Общие понятия о карбенах и карбеноидах. Основные группы карбенов, способы их генерирования. Синтезы по реакциям [1+2]-циклоприсоединения карбенов к непредельным соединениям. Синтезы циклопропанов и циклобутанов из дигалогенидов по реакциям Вюрца, Густавсона. Сужение циклов по Демьянову. Синтезы из малонового эфира и разложением циклических гидразонов по Кижнеру. Реакции [2+2]-циклоприсоединения.

Производные циклопентана и циклогексана. Получение из карбоновых кислот и их солей по Блану и Ружичке. Конденсация сложных эфиров и нитрилов дикарбоновых кислот (Дикман, Торп-Циглер). Расширение циклов по Демьянову. [2+4]-Циклоприсоединение по Дильсу-Альдеру. Типы диенов и диенофилов и характеристики их активности. Стереохимия диенового синтеза. Условия внутримолекулярного циклообразования. Правила Болдуина.

## **8. Реакции раскрытия циклов.**

Раскрытие циклов в результате электрофильно-нуклеофильных взаимодействий, под действием окислителей и восстановителей, перициклические реакции: ретрореакция Дильса-Альдера, электроциклические реакции, перегруппировка Коупа.

## 9. Применение защитных групп в органическом синтезе.

Метод модифицирующей (защитной) функции. Понятие «защитная группа». Требования к защитным группам: легкость введения, стабильность при трансформации молекулы, легкость удаления. Условия введения и удаления защитных групп, устойчивость их к действию различных реагентов (кислот, оснований, окислителей, восстановителей и др.). Метод выбора условий и реагентов. Метод «скрытой функциональности». Методы введения и удаления защитных групп. Понятие «модифицируемой» защитной группы.

Защита гидроксильных групп. Общие вопросы: защита гидроксильных групп в спиртах, гликолевых системах, фенолах. Особенности введения и снятия защитных групп. Способы защиты спиртов: образование простых и сложных эфиров, ортоэфиров, ацеталей и кеталей. Способы защиты фенолов: ацилирование и алкилирование.

Защита карбоксильных групп. Блокирование карбоксильной группы этерификацией. Методы этерификации: прямой и косвенный. Применение и удаление сложноэфирных защитных групп.

Защита карбонильных групп. Ацетальная и кетальная защита альдегидов и кетонов. Защита с помощью енольных и енаминовых производных. Защита карбонильных соединений путем перевода в оксимы, семикарбазоны и замещенные гидразоны. Особенности защиты ароматических альдегидов и кетонов: защита в восстановительных условиях; действие металлоорганических реагентов. Другие защитные группы: циангидрины, окса- и тиазолидины, имидазолидины, основания Шиффа. Избирательная защита  $\alpha$ - и  $\beta$ -дикарбонильных соединений.

Защита аминогрупп. Протонирование и хелатирование. Защита ацилированием: формильные, ацетильные, бензоильные и родственные производные. Карбамидные производные: мочевины, уретаны и тиоуретаны. Защита аминосоединений путем получения алкильных и арильных производных: бензильных, тритильных, аллильных и др. АзOMETиновые производные аминов. Защита с помощью нитро- и нитрозосоединений. Другие производные: фосфорильные, сульфенильные, сульфопроизводные и N-сульфо кислоты, силильные. Особенности защиты гидразинов и гидроксиламинов. Способы защиты третичных аминов: протонирование, образование четвертичных солей, образование N-оксидов.

Защита ненасыщенных связей. Получение дигалогенидов, моногалогенидов и галогенгидринов. Образование защитных металлоорганических комплексов и диеновых аддуктов. Защита олефинов эпексидированием и получением диолов. Некоторые особенности защиты сопряженных диенов и ацетиленов.

Защита других групп. Общие вопросы защиты других функциональных групп (тиольной, амидной и имидной, нитрильной и др.), защита С-Н связей в алифатических и ароматических соединениях.

### Темы семинарских занятий

1. Ретросинтетический анализ. Общие принципы построения плана сложного органического синтеза. Синтоны, синтетические эквиваленты и реагенты.
2. Ретросинтетический анализ 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- и 1,6-дифункциональных соединений.
3. Введение и изменение функциональных групп. Образование связи углерод-углерод, углерод-гетероатом (основные методы и реакции). Перегруппировки.
4. Расщепление связи углерод-углерод, углерод-гетероатом (основные методы и реакции).
5. Реакции образования и раскрытия циклов.
6. Металлоорганические соединения. Синтез, свойства и реакции с углеродными электрофилами.
7. Илиды фосфора и серы. Получение и использование для создания новых связей углерод-углерод. Реакция Виттига и ее модификации.
8. Применение в органическом синтезе бор- и кремнийсодержащих реагентов. Другие элементоорганические соединения в синтезе.
9. Реакции восстановления органических соединений.
10. Реакции окисления органических соединений.
11. Диазосоединения в синтезе. Карбены и нитрены, их генерирование и реакции.
12. Использование в органическом синтезе защитных групп.

### Литература

1. Бочков А. Ф., Смит В. А. Органический синтез. М., 1987.
2. Маки Р., Смит Д. Путеводитель по органическому синтезу. М., 1985.
3. Ласло П. Логика органического синтеза. М., 1998. Т. 1, 2.
4. Мищенко Г. Л., Вацуро К. В. Синтетические методы органической химии. М., 1982.
5. Вацуро И. В., Мищенко Г. Л. Именные реакции в органической химии. М., 1976.
6. Мандельштам Т. В. Стратегия и тактика органического синтеза. Л., 1989.
7. Защитные группы в органической химии /Под ред. Дж. МакОми. М., 1976.
8. Марч Дж. Органическая химия. М., 1985. Т. 1–4.
9. Евстигнеева Р. П. Тонкий органический синтез. М., 1991.
10. Бюлер К., Пирсон Д. Органические синтезы. М., 1973. Т. 1, 2.
11. Матье Ж., Панико Р., Вейль-Рейналь Ж. Изменение и введение функций в органическом синтезе. М., 1980.

## ХИМИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Специализация:	011004 – органическая химия
Семестр:	9
Общее количество часов (трудоемкость)	150 ч
в том числе:	
лекции	54 ч
семинарские занятия	36 ч
Отчетность:	
дифференцированный зачет	9 семестр
Контрольные мероприятия:	
контрольные работы (9 работ)	9 семестр

Разработчик программы: ст. преп. В. А. Ануфриев

### Цели и задачи курса

Химия гетероциклических соединений – наиболее обширный и сложный раздел современной органической химии, который развивается сегодня, пожалуй, наиболее быстрыми темпами, о чем свидетельствует тот факт, что уже в течение нескольких десятилетий более половины публикаций в научных журналах по органической химии посвящено именно гетероциклическим соединениям. В настоящее время многочисленные гетероциклические соединения нашли самое широкое применение в промышленности, сельском хозяйстве, медицине; их синтез и изучение проводится во многих отечественных и зарубежных научных центрах.

Целью читаемого на химическом факультете специального курса по химии гетероциклических соединений является углубление знаний студентов в области синтеза и реакционной способности основных гетероциклических систем и их важнейших производных, а также расширение теоретических представлений о механизмах соответствующих реакций.

Задачами курса являются: изучение общих и специальных методов синтеза азот-, кислород- и серусодержащих гетероциклических соединений, детальное рассмотрение электронного строения и реакционной способности основных классов органических гетероциклических соединений, знакомство с механизмами химических реакций (в том числе с механизмами перегруппировок) различных гетероциклических систем, а также с основными концепциями и современными теоретическими принципами химии гетероциклических соединений.



Курс химии гетероциклических соединений базируется на знании методов синтеза и химических свойств органических веществ, а также важнейших теоретических представлений, рассматриваемых в общем курсе органической химии; он предполагает знакомство с основными положениями квантовой химии, вопросами строения молекул, стереохимией и элементами электронной теории реакционной способности.

## СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ

### **1. Основные вопросы номенклатура гетероциклических соединений.**

Нумерация атомов в цикле. Обозначение названий гетероатомов и порядок их перечисления в систематическом названии соединения. Систематическая номенклатура моноциклических ароматических и неароматических гетероциклических соединений и соответствующих одновалентных радикалов. Тривиальные названия важнейших пяти- и шестичленных гетероциклических систем. Систематическая номенклатура полициклических ароматических гетероциклических соединений; тривиальные названия важнейших представителей конденсированных (бензANNELированных) гетероциклов.

**2. Общие вопросы химии гетероциклических соединениях.** Предельные, непредельные и ароматические гетероциклические соединения. Моно- и полициклические гетероароматические соединения; ансамбли и конденсированные (прежде всего бензANNELированные) гетероциклические системы. Классификация ароматических гетероциклических соединений по размерам цикла и по числу гетероатомов в нем. Различные типы гетероатомов: гетероатомы пиррольного, пиридинового и борепинового типов; условность этой классификации.

Сходство и различие ароматических карбо- и гетероциклических соединений. Структурные, магнитные, энергетические и химические критерии ароматичности; относительность понятия ароматичности (параметры, используемые для оценки ароматичности систем, бензол как стандартное соединение для оценки степени ароматичности других, в том числе гетероциклических соединений).

Концепция  $\pi$ -избыточности и  $\pi$ -дефицитности в химии гетероциклических соединений. Общая классификация гетероциклов в рамках данного подхода:  $\pi$ -избыточные системы,  $\pi$ -дефицитные системы, системы без ярко выраженной  $\pi$ -избыточности и  $\pi$ -дефицитности, системы с одновременно ярко выраженным  $\pi$ -избыточным и  $\pi$ -дефицитным характером; бензол как идеальная  $\pi$ -эквивалентная система. Классификация  $\pi$ -избыточных систем. Классификация  $\pi$ -дефицитных систем. Критерии электронодонорности и электроноакцепторности гетероциклических систем.

**3. Синтез гетероциклических соединений.** Типы химических реакций, приводящих к формированию гетероциклических соединений (реакции гетероциклизации): реакции циклоприсоединения, электроциклические реакции. Классификация реакций циклоприсоединения: [2+1]-, [3+2]- и [4+2]-циклоприсоединение; особенности циклоприсоединения. Типичные комбинации реагентов и наиболее распространенные механизмы циклообразования гетероциклических соединений.

#### **4. Пятичленные гетероциклические соединения с одним гетеро-атомом.**

Общая характеристика пятичленных гетероциклических соединений с одним гетероатомом: геометрия циклов (длины связей и валентные углы), электронное строение, ароматичность, дипольные моменты и др. Основные направления реакционной способности этих систем.

*Фуран и его производные.* Строение молекулы: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения. Физические свойства и спектральные характеристики. Химические свойства: реакции с электрофильными, нуклеофильными и радикальными реагентами, реакции с карбенами, нитренами, окислителями и восстановителями, взаимодействие с диенофилами, ацидофобность. Важнейшие производные фурана: фурфурол (получение и химические свойства), фурфуриловый спирт, пироглициевая кислота, тетрагидрофуран.

Бензанилированные производные фурана (бензофуран, дибензофуран): строение молекул, получение, основные направления реакционной способности, сравнение химической активности с неанилированной системой.

*Пиррол и его производные.* Строение молекулы: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения. Физические свойства и спектральные характеристики. Химические свойства: реакции с электрофильными, нуклеофильными и радикальными реагентами, реакции с карбенами, окислителями и восстановителями, взаимодействие с диенофилами, ацидофобность. Алкилпирролы, N-металлированные и другие производные.

Бензанилированные производные пиррола (индол, карбазол): строение молекул, получение, основные направления реакционной способности, сравнение химической активности с неанилированной системой. Окси- и аминокиндолы, их таутомерия и химические свойства. Искоиндолы, индолизины. Важнейшие производные индола: пролин, оксипролин, триптофан, серотонин, скатол, 3-индолилуксусная кислота, индоксил и индиго. Инден-кумароновые смолы.

Природные соединения пиррольного типа (порфин и порфирины): гем и гемин как составные части хромопротеида гемоглобина, хлорофилл, витамин В<sub>12</sub>. Фталоцианиновые красители, их строение и практическое использование. Производные тропана (кокаин, атропин).

*Тиофен и его производные.* Строение молекулы: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения. Физические свойства и спектральные характеристики. Химические свойства: реакции с электрофильными, нуклеофильными и радикальными реагентами, реакции с карбенами, окислителями и восстановителями, взаимодействие с диенофилами. Индофениновая реакция на тиофен. Галоген- и металлотиофены. Тетрагидротиофен (тиофан), биотин (витамин Н).

Бензаннелированные производные тиофена (тионафтен, дибензотиофен): строение молекул, получение, основные направления реакционной способности, сравнение химической активности с неаннелированной системой; сравнение тионафтена с диметилсульфоксидом. Тиоиндоксил и тиоиндиго.

## **5. Пятичленные гетероциклические соединения с двумя гетеро-атомами (1,2- и 1,3-азолы).**

Общая характеристика пятичленных гетероциклических соединений с двумя гетероатомами: геометрия циклов (длины связей и валентные углы), электронное строение, взаимное влияние гетероатомов в молекулах, ароматичность, дипольные моменты. Основные направления реакционной способности азолов.

*1,2-Азолы (пиразол, изотиазол, изоксазол).* Строение молекул: геометрия и молекулярные диаграммы. Основные способы получения гетероциклов. Сравнительная характеристика физических и физико-химических констант 1,2-азолов, спектральные данные.

Химические свойства 1,2-азолов. Электрофильная атака по пиридиновому атому азота: реакции с протонными кислотами, алкилирующими (получение четвертичных 1,2-азолиевых солей) и ацилирующими реагентами. Электрофильная атака по углеродным атомам гетерокольца (влияние природы гетероатомов и заместителей на направление и эффективность протекания химических реакций): нитрование, сульфирование, галогенирование. Нуклеофильная атака по углеродным атомам гетерокольца и пиррольному N-атому (в пиразоле): раскрытие гетероциклической системы, образование N-металлированных производных. Реакции с диенофилами, окислителями и восстановителями. Взаимодействия с участием боковых заместителей.

Бензаннелированные производные 1,2-азолов (индоксазен, антранил, бензопиразол, бензизотиазол): строение молекул, получение, основные направления реакционной способности, сравнение химической активности с неаннелированными системами.

*1,3-Азолы (имидазол, тиазол, оксазол).* Строение молекул: геометрия и молекулярные диаграммы. Основные способы получения гетероциклов. Сравнительная характеристика физических и физико-химических констант 1,3-азолов, спектральные данные.

Химические свойства 1,3-азолов. Электрофильная атака по пиридиновому атому азота: реакции с протонными кислотами, ионами металлов, алкил- и ацилгалогенидами. Электрофильная атака по углеродным атомам гетерокольца (влияние природы гетероатомов и заместителей на направление и эффективность протекания химических реакций): нитрование, сульфирование, галогенирование, азосочетание, ацилирование, нитрозирование. Нуклеофильная атака по углеродным атомам гетерокольца и пиррольному N-атому (в имидазоле): нуклеофильное замещение и раскрытие гетероциклической системы. Реакции со свободными радикалами, диенофилами, окислителями и восстановителями. Взаимодействия с участием боковых заместителей. Особенности химического поведения 1,3-азолонов и аминопроизводных 1,3-азолов. Бензаннелированные производные 1,3-азолов (бензоксазол, бензотиазол, бензимидазол): строение молекул, получение, основные направления реакционной способности, сравнение химической активности с неаннелированными системами.

Сравнительная характеристика 1,2- и 1,3-азолов в реакциях с электрофильными и нуклеофильными реагентами.

#### **6. Пятичленные гетероциклические соединения с тремя гетеро-атомами.**

Общая характеристика пятичленных ароматических гетероциклических соединений с тремя гетероатомами в ядре.

*1,2,3-Триазолы.* Прототропная изомерия. Строение молекул 1*H*- и 2*H*-изомеров: геометрия и молекулярные диаграммы. Способы получения 1,2,3-триазолов и их производных. Химические свойства: реакции с электрофильными реагентами (алкилирование, ацилирование, галогенирование, нитрование), реакции с нуклеофильными реагентами (аминирование, взаимодействие со щелочами), перегруппировки (перегруппировка Димрота и другие перегруппировки), фотохимические превращения.

*1,2,4-Триазолы.* Прототропная изомерия. Строение молекул 1*H*- и 4*H*-изомеров: геометрия и молекулярные диаграммы. Способы получения 1,2,4-триазолов и их производных. Химические свойства: реакции с электрофильными реагентами (алкилирование, взаимодействие с нитрующими реагентами и с азотистой кислотой), реакции с нуклеофильными реагентами (замещение диазогруппы и галогенов в боковой цепи), перегруппировки ("релейный синтез", фотохимическая перегруппировка сиднона).

*1,2,4-Оксадиазолы.* Строение молекулы 1,2,4-оксадиазола: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения 1,2,4-оксадиазола и его производных. Химические свойства: реакции с электрофильными реагентами (нитрование, хлормеркурирование, изотопный обмен под действием тяжелой воды), реакции с нуклеофильными реагентами (нуклеофильное замещение легко уходящих групп, раскрытие цикла в щелочной среде), реакции раскрытия

цикла и процессы рециклизации под действием восстановителей и в результате облучения. Таутомерия гидрокси- и аминопроизводных.

*1,3,4-Оксадиазолы.* Строение молекулы 1,3,4-оксадиазола: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения 1,3,4-оксадиазола и его производных. Химические свойства: реакции с электрофильными реагентами (алкилирование и ацилирование N-атома, диазотирование аминопроизводных и другие реакции в боковой цепи), реакции с нуклеофильными реагентами (раскрытие цикла и процессы рециклизации).

*1,2,5-Оксадиазолы (фуразаны).* Строение молекулы 1,2,5-оксадиазола: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения 1,2,5-оксадиазола и его производных. Химические свойства: реакции с электрофильными и нуклеофильными реагентами, термические и фотохимические процессы, реакции в боковой цепи. N-Оксиды 1,2,5-оксадиазолов и их бензаннелированные производные (фуроксаны и бензофуроксаны). Способы получения фуроксанов и бензофуроксанов. Химические свойства: реакции с электрофильными реагентами (нитрование, галогенирование, процессы рециклизации), реакции с нуклеофильными реагентами (замещение легко уходящих групп, раскрытие цикла и процессы рециклизации), взаимодействие с восстановителями и окислителями.

*1,2,3-Тиадиазолы.* Строение молекулы 1,2,3-тиадиазола: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения 1,2,3-тиадиазола и его производных. Химические свойства: реакции с электрофильными реагентами (электрофильное замещение в аннелированном бензольном цикле, алкилирование N-атомов), реакции с нуклеофильными реагентами (замещение легко уходящих групп и раскрытие цикла), термические и фотохимические реакции (раскрытие цикла и процессы рециклизации), реакции с восстановителями и окислителями, реакции в боковой цепи.

*1,2,4-Тиадиазолы.* Строение молекулы 1,2,4-тиадиазола: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения 1,2,4-тиадиазола и его производных. Химические свойства: реакции с электрофильными реагентами (алкилирование по N-атомам, реакции амино-и гидроксипроизводных), реакции с нуклеофильными реагентами (замещение легко уходящих групп и раскрытие цикла), реакции с восстановителями (раскрытие цикла).

*1,3,4-Тиадиазолы.* Строение молекулы 1,3,4-тиадиазола: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения 1,3,4-тиадиазола и его производных. Химические свойства: реакции с электрофильными реагентами (электрофильное замещение в фенильном заместителе, алкилирование по N-атомам), реакции с нуклеофильными реагентами (замещение легко уходящих групп и раскрытие цикла), реакции в боковой цепи. Амино-, гидрокси- и меркаптопроизводные.

*1,2,5-Тиадиазолы и 2,1,3-бензотиазолы.* Строение молекул 1,2,5-тиадиазола и 2,1,3-бензотиазола: геометрия и молекулярные диаграммы. Способы получения 1,2,5-тиадиазола, 2,1,3-бензотиазола и их производных. Химические свойства: реакции с электрофильными реагентами (дейтерирование, электрофильное замещение в бензольное кольцо, алкилирование по N-атому), реакции с нуклеофильными реагентами (замещение легко уходящих групп и раскрытие цикла), реакции с восстановителями и окислителями, реакции в боковой цепи. Амино-, гидрокси-, карбокси- и другие производные.

#### **7. Пятичленные гетероциклические соединения с четырьмя гетероатомами.**

Тетразолы. Типы таутомерных превращений: прототропная перегруппировка, кето-енольная таутомерия, имино-енаминная таутомерия, тион-тиольная таутомерия, азидо-азаметино-тетразольная таутомерия. Строение молекул 1*H*- и 2*H*-тетразолов: геометрия и молекулярные диаграммы. Способы получения 1*H*- и 2*H*-тетразолов и их производных. Химические свойства: реакции с электрофильными реагентами (по C- и N-атомам цикла и в боковой цепи), реакции с нуклеофильными реагентами (депротонирование, замещение легко уходящей группы при C-атоме, раскрытие цикла), термические и фотохимические перегруппировки (перегруппировка Димрота, реакции с отщеплением молекулярного азота).

#### **8. Мезоионные гетероциклические соединения.**

Электронное строение молекул и классификация мезоионных соединений: соединения типа А и соединения типа Б. Номенклатура: систематические и тривиальные названия. Физические свойства (агрегатное состояние, цвет, полярность молекул) и спектральные характеристики (ИК спектры, масс-спектры).

*1,3-Оксазолийолаты-5 (мюнхноны).* Строение молекулы 1,3-оксазолийолата-5: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения мюнхнонов. Химические свойства: реакции с электрофильными реагентами (ацилирование, азосочетание), реакции с нуклеофильными реагентами (раскрытие цикла под действием воды, спиртов, аминов), 1,3-диполярное циклоприсоединение (реакции с алкенами, алкинами и др.).

*1,2,3-Оксадиазолийолаты-5 (сидноны).* Строение молекулы 1,2,3-оксадиазолийолата-5: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения сиднонов. Химические свойства: реакции с электрофильными реагентами (нитрование, сульфирование, галогенирование, ацилирование, формилирование, алкилирование по N-атому), реакции с нуклеофильными реагентами (кислотный и щелочной гидролиз, литиирование), 1,3-диполярное циклоприсоединение (реакции с алкенами и алкинами), фотохимическая рециклизация.

#### **9. Шестичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом.**

*Пиридин и его неаннелированные производные.* Строение пиридина: геометрия молекулы и молекулярная диаграмма. Пиридиновый атом азота и его роль в ароматической системе

молекулы. Общие сведения о пиридине, его физико-химические константы; сравнение с бензолом, нитробензолом и пирролом.

Нахождение пиридина и его производных в природе. Способы получения пиридина и его неаннелированных производных в промышленности и в лабораторной практике.

Формальная  $\pi$ -эквивалентность и фактическое поведение пиридина в химических реакциях ( $\pi$ -дефицитность) с точки зрения гипотезы  $\pi$ -избыточности и  $\pi$ -дефицитности гетероциклических соединений. Химические свойства пиридина и его неаннелированных производных. Реакции с электрофильными реагентами: реакции по С-атомам кольца (нитрование, сульфирование, галогенирование, меркурирование, нитрозирование, азосочетание, взаимодействие с альдегидами) и N-атому (протонирование сильными минеральными кислотами, комплексообразование с ионами тяжелых металлов, взаимодействие с алкилгалогенидами, галогенангидридами, галогенами, участие в реакциях типа Михаэля, взаимодействие с кислотами Льюиса). Реакции с нуклеофильными реагентами: реакции по С-атомам кольца (гидроксилирование, алкоксилирование, аминирование по Чичибабину, взаимодействие с металлоорганическими реагентами, активированными метильными и метиленовыми соединениями, ангидрооснованиями и солями синильной кислоты). Реакции со свободнорадикальными реагентами: реакции восстановления и окисления, фотохимические превращения. Реакции производных пиридина (пиколинов, других алкилпиридинов, гидрокси-, амино- и галогенпиридинов) в боковой цепи.

Четвертичные пиридиновые соли; их строение, получение и краткая химическая характеристика.

N-Оксид пиридина. Строение молекулы: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения. Химические свойства: нитрование, сульфирование, галогенирование, O-метилирование, взаимодействие с реагентами Гриньяра, восстановление.

Пиперидин. Строение молекулы, получение и краткая химическая характеристика.

*Бензаннелированные производные пиридина (хинолин, изохинолин, акридин).* Хинолин и его производные. Строение молекулы хинолина: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения хинолина и его производных. Физические свойства. Химические свойства: реакции с электрофильными реагентами (нитрование, сульфирование, галогенирование, N-протонирование, N-алкилирование), реакции с нуклеофильными реагентами (гидроксилирование, аминирование, реакция Райссера, взаимодействие с алкил- и ариллитиевыми реагентами и др.), взаимодействие с восстановителями и окислителями, реакции в боковой цепи. Алкил-, окси-, аминохинолины и хинолиновые соли.

Изохинолин и его производные. Строение молекулы изохинолина: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения изохинолина и его производных. Физические свойства.

ва. Химические свойства: реакции с электрофильными реагентами (нитрование, сульфирование, галогенирование, N-протонирование, N-алкилирование), реакции с нуклеофильными реагентами (гидроксилирование, аминирование, взаимодействие с алкиллитиевыми производными и реактивами Гриньяра), взаимодействие с восстановителями и окислителями, реакции в боковой цепи. Исохинолиновые соли и другие производные изохинолина.

Природные и физиологически активные производные пиридина (витамин B<sub>6</sub>, витамин PP, никотин, лобелин), хинолина (хинин, цинхонин, антибиотики на основе 6-фтор-4-хинолон-3-карбоновой кислоты) и изохинолина (морфин, кодеин, героин, папаверин, тубокурарин). Практическое применение пиридина, хинолина и их производных.

Соли хинолизиния. Строение катиона хинолизиния: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения солей хинолизиния. Краткая характеристика физических и химических свойств.

*2H- и 4H-Пираны.* Строение молекул и краткая химическая характеристика.

*2H- и 4H-Пироны и их бензанилированные производные (кумарины, хромоны, ксантоны).* 2H-Пирон ( $\alpha$ -пирон). Строение молекулы: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения. Физические свойства. Химические свойства: реакции с электрофильными реагентами (нитрование, хлорирование, бромирование, алкилирование), реакции с нуклеофильными реагентами (растворами щелочей, аммиаком, реактивами Гриньяра, литийалюминийгидридом), реакции со свободнорадикальными реагентами (бромирование, каталитическое гидрирование), реакции циклоприсоединения, фотохимические превращения, реакции в боковой цепи.

Кумарин и его производные. Строение молекулы кумарина: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения кумарина и его производных. Физические свойства. Химические свойства: реакции с электрофильными реагентами (нитрование, сульфирование, бромирование, хлорметилирование, ацилирование, азосочетание, O-алкилирование), реакции с нуклеофильными реагентами (растворами щелочей, бисульфитом натрия, литийалюминийгидридом, реактивами Гриньяра), реакции циклоприсоединения, восстановление (взаимодействие с амальгамой натрия, каталитическое гидрирование).

4H-Пирон ( $\gamma$ -пирон). Строение молекулы: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения. Физические свойства. Химические свойства: реакции с электрофильными реагентами (протонирование сильными минеральными кислотами, бромирование, алкилирование, C- и O-ацилирование, взаимодействие с трехфтористым бором), реакции с нуклеофильными реагентами (растворами щелочей, аминами, фенилгидразином, реактивами Гриньяра, соединениями с активированными метиленовыми группами), реакции циклоприсоединения, каталитическое гидрирование, реакции в боковой цепи.



Хромон и его производные. Строение молекулы хромона: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения хромона, флавона и их производных. Физические свойства хромона и его производных. Химические свойства: реакции с электрофильными реагентами (протонирование сильными минеральными кислотами, нитрование, аминотетилирование по Манниху, бензоилирование, О-алкилирование), реакции с нуклеофильными реагентами (растворами щелочей, аммиаком, аминами, гидразин гидратом, толилгидразином, реактивами Гриньяра, боргидридом натрия), реакции циклоприсоединения, окисление, реакции в боковой цепи.

Ксантон и его производные. Строение молекулы ксантона: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения ксантона. Краткая характеристика физических и химических свойств. Практическое применение производных ксантона (получение красителей: флуоресцеина, эозина, родаминов).

*Пирилиевые соли.* Строение катиона пирилия: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения пирилиевых солей. Физические свойства. Стабильность пирилиевых солей (боковые заместители и природа аниона). Химические свойства: реакции с нуклеофильными реагентами (растворами щелочей, алкоголятами, аммиаком, аминами, гидразин гидратом, гидразонами, соединениями с активированными метиленовыми группами, реактивами Гриньяра, литийорганическими соединениями, боргидридом натрия, реакция Визингера), взаимодействие с тяжелой водой, нитрование фенильных заместителей, другие реакции в боковой цепи, взаимодействие с восстановителями и окислителями, реакции ионного обмена. Алкил- и оксипирилиевые соли.

*Бензаннелированные пирилиевые соли (соли 1-, 2-бензопирилия и ксантилия).* Соли 1-бензопирилия (хромилия). Строение катиона 1-бензопирилия: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения 1-бензопирилиевых солей. Краткая характеристика физических и химических свойств. Природные 1-бензопирилиевые соли (антоцианидины: пеларгонидин, цианидин, дельфинидин), флавоны (витамин Р), хроманы (витамин Е, катехины).

Соли 2-бензопирилия. Строение катиона 2-бензопирилия: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения 2-бензопирилиевых солей. Краткая характеристика физических и химических свойств.

Соли ксантилия. Строение катиона ксантилия: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения ксантилиевых солей. Краткая характеристика физических и химических свойств.

## **10. Шестичленные гетероциклические соединения с двумя гетероатомами.**

1,2-Диазины (пиридазины). Строение молекулы пиридазина: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения пиридазина и его производных. Физические свойства. Хи-

мические свойства: реакции с нуклеофильными реагентами (растворами щелочей, растворами алкоголятов щелочных металлов, реактивами Гриньяра, бутиллитием), реакции с электрофильными реагентами (алкилирование, конденсации с участием метильного заместителя), свободнорадикальное фенилирование, реакции восстановления и окисления.

Бензаннелированные производные 1,2-диазинов (циннолин, фталазин). Строение молекул циннолина и фталазина: геометрия и молекулярные диаграммы. Способы получения циннолинов и фталазинов. Физические свойства. Химические свойства циннолина: реакции с электрофильными реагентами (нитрование, процессы конденсации и взаимодействие с этилнитритом с участием метильного заместителя), реакции с нуклеофильными реагентами (замещение легко уходящей группы в положении 4: гидролиз, взаимодействие с алкоголями, тиоалкоголями, фенолями, аммиаком, аминами, фенилацетонитрилом в присутствии  $\text{NaNH}_2$ , гидразингидратом), окисление до N-оксида. Химические свойства фталазина: реакции с электрофильными реагентами (нитрование, конденсация с формальдегидом с участием метильного заместителя), реакции с нуклеофильными реагентами (реактивами Гриньяра и др.), окисление до N-оксидов (надфталева кислота) и до 4,5-пиридазиндикарбоновой кислоты.

1,3-Диазины (пиримидины). Строение молекулы пиримидина: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения пиримидина и его производных. Физические свойства. Химические свойства: реакции с нуклеофильными реагентами (амидом калия в жидком аммиаке, реактивами Гриньяра, фениллитием, гидразингидратом, замещение легко уходящей группы метанолом, реакции через гетариновый интермедиат), реакции с электрофильными реагентами (алкилирование N-атома, бромирование, конденсации с участием метильного заместителя), свободнорадикальное фенилирование и арилирование, окисление до N-оксида.

Бензаннелированные производные 1,3-диазинов (хиназолины). Строение молекулы хиназолина: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения хиназолинов. Физические свойства. Химические свойства: реакции с нуклеофильными реагентами (замещение легко уходящей группы аммиаком, присоединение бисульфита натрия, цианистого водорода, метилкетонов, реактивов Гриньяра, присоединение-окисление амида натрия и гидразина), реакции с электрофильными реагентами (нитрование, алкилирование N-атома, реакция Манниха с участием метильного заместителя), окисление до N-оксида и до 4,5-пиримидиндикарбоновой кислоты.

1,4-Диазины (пиразины). Строение молекулы пиразина: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения пиридазина и его производных. Физические свойства. Химические свойства: реакции с нуклеофильными реагентами (амид натрия, азид натрия, замещение легко уходящих групп под действием аммиака), реакции с электрофильными реагентами

(хлором, алкилирование N-атома), реакции в боковой цепи (свободнорадикальное хлорирование, diazotирование и хлорирование аминогруппы, алкилирование и ацилирование метильного заместителя и др.), восстановление и окисление до N-оксида.

Бензаннелированные производные 1,4-диазинов (хиноксалины). Строение молекулы хиноксалина: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения хиноксалинов. Физические свойства. Химические свойства: электрофильное замещение в бензольное кольцо, присоединение реактивов Гриньяра по месту кратных связей гетерокольца, галогенирование боковой цепи, окисление до N-оксида и 2,3-пиразиндикарбоновой кислоты.

#### **11. Шестичленные гетероциклические соединения с тремя и четырьмя гетероатомами.**

*Триазины.* 1,3,5-Триазин (симм-триазин). Строение молекулы 1,3,5-триазина: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения 1,3,5-триазина и его производных. Краткая характеристика физических и химических свойств.

*Тетразины.* 1,2,4,5-Тетразины (симм-тетразины). Строение молекулы 1,2,4,5-тетразина: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения 1,2,4,5-тетразина и его производных. Краткая характеристика физических и химических свойств.

#### **Литература**

1. *Иванский В. И.* Химия гетероциклических соединений. М., 1978.
2. *Пожарский А. Ф.* Теоретические основы химии гетероциклов. М., 1985.
3. *Джоуль Д., Смит Г.* Основы химии гетероциклических соединений. М., 1975.
4. *Кан Р., Дермер О.* Введение в химическую номенклатуру /Под ред. В. М. Потапова, Р. А. Лидина. М., 1983.
5. Общая органическая химия /Под ред. Н. К. Кочеткова. М., 1985. Т. 8, 9.
6. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Органическая химия. Полутом 1. М., 1979. Т. 2.
7. *Пожарский А. Ф., Анисимова В. А., Цупак Е. Б.* Практические работы по химии гетероциклов. Ростов н/Д, 1988.

## ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Магистерская программа	510503 – органическая химия
Семестр:	2
Общее количество часов (трудоемкость)	150 ч
в том числе:	
лекции	68 ч
семинарские занятия	34 ч
Отчетность:	
зачет	2 семестр

Разработчик программы: доцент, к.х.н. Ю. Г. Ятлук

### Цели и задачи спецкурса

Химия элементоорганических соединений является фундаментальной научной дисциплиной, изучающей соединения углерода, содержащие связь металл-углерод. В более широком смысле слова к элементоорганическим соединениям относят также соединения, в которых имеется связь неметалл-углерод, где неметалл, как правило, кислород, азот, сера. Такие соединения принято называть органическими соединениями элементов. С другой стороны, соединения, содержащие связи углерода с азотом, кислородом, серой и галогенами обычно к элементоорганическим соединениям не относят. В настоящем курсе рассмотрены как элементоорганические, так и органические соединения элементов. Определенное внимание уделено соединениям серы и галогенов в необычных валентностях. При изучении курса студенты знакомятся с наиболее важными законами, связывающими строение и свойства элементоорганических соединений, а также с их применением в промышленности, сельском хозяйстве и в других областях человеческой деятельности.

При освоении спецкурса студенты должны научиться:

- называть используемые соединения в точном соответствии с правилами рациональной номенклатуры, номенклатуры ИЮПАК, знать их тривиальные названия;
- различать основные классы элементоорганических соединений, разбираться в особенностях их строения, способах получения, понять взаимосвязь химических и физических свойств, знать области применения;

– делать разумные предположения относительно механизмов химических реакций с участием элементоорганических соединений и использовать эти знания для предсказания возможных условий протекания химических реакций.

Основой успешного решения этих задач является добросовестное отношение к аудиторным занятиям (лекциям, семинарам, коллоквиумам). Необходима также самостоятельная домашняя работа (подготовка к семинарским занятиям, коллоквиумам, выполнение контрольных работ). Обязательна самостоятельная проработка материала, не читаемого на лекциях.

## СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ

Классификация элементоорганических соединений (металлоорганические соединения: соединения со связью металл-углерод, соединения с анион-радикалами; органические соединения щелочных металлов: алкоксиды, хелаты  $\beta$ -дикарбонильных соединений, соли). Строение. Номенклатура. Физические свойства. Методы получения.

Литийорганические соединения в органическом синтезе. Присоединение к кратным связям. Реакции замещения. Перегруппировки. Реакции литий (натрий, калий) органических соединений с анион-радикалами. Реакции амидов и алкоксидов лития, натрия и калия. Зависимость реакционной способности хелатов от щелочного металла его образующего.

Металлоорганические соединения щелочноземельных металлов (диалкил(арил) производные, алкил(арил)металлгалогениды). Строение. Номенклатура. Физические свойства. Методы получения.

Магнийорганические соединения в органическом синтезе. Присоединение к кратным связям. Реакция замещения. Перегруппировки. Синтез других металлоорганических соединений. Кальций и барийорганических соединений. Алкоксиды магния. Магнийнафталин. Метоксимагнийметил-карбонат.

Медьорганические соединения. Диалкилмедьлитий. Ацетилениды меди. Строение. Номенклатура. Методы получения, реакции. Алкоксиды меди. Медные хелаты на основе  $\beta$ -дикарбонильных соединений. Ацилаты серебра.

Цинк-, кадмий- и ртутьорганические соединения. Строение. Методы получения. Реакции. Реакция Реформатского. Катализ соединениями ртути. Двойственная реакционная способность  $\alpha$ -меркурированных карбонильных соединений.

Алюминийорганические соединения. Свойства, методы получения, реакции. Гидриды алюминия в органическом синтезе. Промышленное значение алюминийорганических соединений. Таллийорганические соединения. Моно-, ди- и триалкил(арил)таллийорганические соединения. Алкоксиды, хелаты, ацилаты одновалентного таллия в органическом синтезе.

Германий-, олово- и свинецорганические соединения. Свойства, методы получения и реакции. Промышленное применение органических соединений свинца. Соединения двухвалентного свинца, соединения со связью свинец-свинец. Гидридные соединения олова.

Бороводороды и их производные в органическом синтезе. Органилбораны. Соли органо-боратов, их применение в органическом синтезе. Галогениды бора и их реакции. Алкокси- и ацилоксибораны, их получение и свойства.

Кремнийорганические соединения (соединения со связями кремний-галоген, кремний-водород, кремний-кислород, кремний-азот, кремний-углерод, кремний-кремний и кремний-металл). Методы получения, реакции, свойства. Полимеры на основе кремнийорганических соединений.

Органические соединения серы: тиолы, сульфиды, полисульфиды, соли сульфония, сульфоксиды, сульфоны, сульфеновые, сульфоксильные, сульфидные, сульфоновые кислоты. Органические сульфиты и сульфаты. Тиокарбонильные соединения. Селено- и теллуриорганические соединения. Свойства, методы получения, реакции. Аналогия с органическими соединениями серы, отличия. Смешанные соединения серы и селена.

Соединения, содержащие галогены в виде положительно заряженных атомов. Соли иодония, иодозо- и иодопроизводные. Аналогичные соединения брома и хлора. Хлорная кислота и ее производные в органической химии.

Специфика синтеза фторорганических соединений. Специальные фторирующие агенты. Фторированные углеводороды в промышленности, фторсодержащие полимеры. Биологически активные фторорганические соединения.

Органические соединения переходных металлов,  $\delta$ - и  $\pi$ -комплексы. Реакции внедрения, перегруппировки. Алкоксиды переходных металлов. Стерический контроль. Реакции полимеризации. Биологические системы с участием переходных металлов.

Общие проблемы химии элементоорганических соединений. Специфика синтезов и использования. Взаимосвязь реакционной способности с положением элемента в периодической системе. Возможности регулирования реакционной способности путем изменения валентности и степени замещения металлов и неметаллов. Прогресс методов химии элементоорганических соединений.

## Основная литература

1. Талалаева Т. В., Кочешков К. А. Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий. М., 1963. Т. 1, 2.
2. Общая органическая химия. М., 1983, 1984. Т. 1, 4–7.
3. Иоффе С. Т., Несмеянов А. Н. Методы элементоорганической химии (магний, бериллий, кальций, стронций, барий). М., 1963.
4. Керри Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. М., 1981. Т. 2. С. 165–184.
5. Шевердина Н. И., Кочешков К. И. Методы элементоорганической химии. Цинк, кадмий. М., 1964.
6. Макарова Л. Г., Несмеянов А. Н. Методы элементоорганической химии. Ртуть. М., 1965.
7. Несмеянов А. Н., Соколик Р. А. Методы элементоорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий. М., 1964. Т. 2.
8. Кочешков К. А., Землянский Н. И., Шевердина Н. И. и др. Методы элементоорганической химии. Германий, олово, свинец. М., 1968.
10. Андриянов К. А. Методы элементоорганической химии. Кремний. М., 1968.
11. Михайлов Б. М., Бубнов Ю. Н. Борорганические соединения в органическом синтезе. М., 1977.
14. Нифантьев Э. Е. Химия фосфорорганических соединений. М., 1971.
15. Гудлицкий М. Химия органических соединений фтора. М., 1961.
17. Шенпард У., Шартс К. Органическая химия фтора. М., 1972.
18. Дорофеенко Г. Н., Жданов Ю. А., Дуленко В. И. и др. Хлорная кислота и ее соединения в органическом синтезе. Ростов н/Д, 1965.

## Дополнительная литература

1. Рохов Ю., Херд Д., Льюис Р. Химия металлоорганических соединений. М., 1963.
2. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. М., 1970–1978. Т. 1–7.

## ПЕРИЦИКЛИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Магистерская программа:	510503 – органическая химия
Семестр:	2
Общее количество часов (трудоемкость)	50 ч
в том числе:	
лекции	17 ч
семинарские занятия	17 ч
Отчетность:	
зачет	2 семестр

Разработчик программы: профессор, д.х.н. В. Я. Сосновских

### СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ

Классификация перициклических реакций. Реакции циклоприсоединения, электроциклические реакции, сигматропные перегруппировки, хелетропные реакции. Общие признаки перициклических реакций. Основы теории возмущения молекулярных орбиталей. Атомные и молекулярные орбитали. Метод МО ЛКМО. Условия эффективного взаимодействия орбиталей (заселенность, энергия, симметрия). Связывающие, разрыхляющие и несвязывающие орбитали;  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбитали. Граничные орбитали (ВЗМО, НСМО) воды, аммиака, этилена, пропилена, формальдегида, ацетальдегида, ацетона, ацетилен, пропина, циановодорода, метилцианида.  $\pi$ -МО линейных полиенов: аллильная система, формилфторид, формаид, бутадиен, акролеин, пентадиенильная система, гексатриен, гептатриенильная система.

Метод граничных орбиталей Фукуи на примере реакций циклоприсоединения, электроциклических и хелетропных реакций. Сигматропные миграции водорода и алкила с позиции метода граничных орбиталей; стереохимические особенности этих миграций. Перегруппировки Коупа и Кляйзена. Правила Вудворда-Гофмана для перициклических реакций. Метод корреляционных диаграмм на примере циклоприсоединения (образование циклобутана из этилена, реакция Дильса-Альдера) и электроциклических реакций. Метод ароматического и антиароматического переходного состояния Дьюара-Циммермана.  $\pi$ -МО аннуленов (циклических полиенов): циклопропенильная система, циклобутадиен, циклопентадиенильная система, бензол, циклогептатриенильная система. Системы с топологией Хюккеля и Мебиуса.



Перициклические реакции с позиции метода Дьюара-Циммермана. Обобщенное правило Вудворда-Гофмана.

Реакции  $S_N2$ ,  $E2$ ,  $A_E$  и  $A_N$  с позиции методов Фукуи и Дьюара-Циммермана.

### Литература

1. Керри Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. М., 1981. Т. 1, 2.
2. Джилкрист Т., Сторр Р. Органические реакции и орбитальная симметрия. М., 1976.
3. Лер Р., Марчанд А. Орбитальная симметрия в вопросах и ответах. М., 1976.
4. Ногради М. Стереохимия. М., 1984.
5. Реакционная способность и пути реакций /Под ред. Г. Клопмана. М., 1977.
6. Теддер Д., Нехватал Э. Орбитальная симметрия в контурных диаграммах. М., 1988.

## СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ

Магистерская программа:	510503 – органическая химия
Семестр:	2
Общее количество часов (трудоемкость)	50 ч
в том числе:	
лекции	17 ч
семинарские занятия	17 ч
Отчетность:	
зачет	2 семестр

Разработчик программы: с.н.с., к.х.н. М. И. Кодесс

### СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ

1. Классическое описание явления ЯМР. Векторная модель макроскопической намагниченности. Прецессия. Теорема Лармора. Феноменологические уравнения Блоха. Продольная ( $T_1$ ) и поперечная ( $T_2$ ) релаксация. Вращающаяся система координат (ВСК). Уравнения Блоха во ВСК. Импульс.

2. Импульсный эксперимент. Основные параметры одноимпульсного эксперимента. Векторы и уровни энергии. Описание продольной и поперечной релаксации во ВСК. Отклонение импульса от резонанса. Эволюция под действием химического сдвига и спин-спинового взаимодействия. Оси и фазы. Оптимизация параметров импульсного эксперимента. Квадратурное детектирование и аналого-цифровое преобразование. Формула Эрнста.

3. Простейшие эксперименты. Метод "инверсии-восстановления" – измерение  $T_1$ . "Спиновое эхо" (эксперимент Хана) – поведение гомо- и гетероядерных спиновых систем.

4. Методы регистрации спектров ЯМР "редких" ядер. Подавление спин-спинового взаимодействия с протонами – развязка. Методы развязки от протонов: селективная, широкополосная, внерезонансная, переключаемая развязка. Многоимпульсные последовательности JMOD, ART, SEMUT.

5. Ядерный эффект Оверхаузера (ЯЭО). Происхождение ЯЭО. Пути и причины релаксации. ЯЭО и межъядерные расстояния. Метод измерения ЯЭО.

6. Перенос поляризации. Введение – чувствительность метода ЯМР. Селективная инверсия заселенности. Импульсные последовательности INEPT, DEPT – применение для повышения чувствительности и редактирования спектров  $^{13}\text{C}$ .

7. Спектроскопия ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Химические сдвиги ядер  $^{13}\text{C}$ . Константы спин-спинового взаимодействия ядер  $^{13}\text{C}$  – прямые и дальние константы  $^{13}\text{C}$ – $^1\text{H}$ .

8. Спектроскопия ЯМР  $^{19}\text{F}$ . Химические сдвиги ядер  $^{19}\text{F}$ . Константы спин-спинового взаимодействия  $^{19}\text{F}$ – $^{19}\text{F}$  и  $^{19}\text{F}$ – $^1\text{H}$ . Взаимодействие "через пространство".

9. Динамические эффекты в спектроскопии ЯМР. Динамические процессы в органических соединениях – химический обмен. Количественное описание динамического ЯМР. Формулы химической кинетики. Основные виды внутренней динамики органических молекул: заторможенное внутреннее вращение, инверсия конфигурации, инверсия цикла, валентная таутомерия.

10. Основы двумерной ЯМР спектроскопии. Принципы генерации второго измерения. Концепция "меченых частот" – эксперимент Джинера. Концепция переноса когерентности. Классификация 2D-экспериментов. Гомоядерная корреляционная спектроскопия: COSY, DQF-COSY, TOCSY, INADEQUATE. Гетероядерная корреляционная спектроскопия – прямые и инверсные эксперименты: HETCOR, COLOC, HMQC, HSQC, HMBC. 2D-спектроскопия ЯЭО – эксперименты: NOESY, ROESY, HOESY. Некоторые практические аспекты 2D-спектроскопии ЯМР.

11. Обработка данных ЯМР экспериментов на персональном компьютере. Основные принципы и этапы обработки данных: взвешивающие функции и аподизация, дополнение нулями, быстрое преобразование Фурье, фазовая коррекция и источники фазовых ошибок, коррекция базовой линии спектра, интегрирование, частотные метки. Практическое освоение программ обработки: NUTs, MestRe-C.

## Литература

1. *Farrar T., Беккер Э.* Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР /Пер. с англ. под ред. Э. И. Федина. М., 1973.

2. *Derome A.* Modern NMR Techniques for Chemistry Research. Oxford, 1989.

3. *Дероум Э.* Современные методы ЯМР для химических исследований /Пер. с англ. под ред. Ю. А. Устынюка. М., 1992.

4. *Claridge T. D. W.* High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry. Amsterdam, 1999.

5. *Леви Г., Нельсон Г.* Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков /Пер. с англ. под ред. Н. М. Сергеева. М., 1975.

6. *Levy G. C., Lichter R. L., Nelson G. L.* Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. New York. 1980.

7. *Бакс Э.* Двумерный ядерный магнитный резонанс в жидкости /Пер. с англ. под ред. К. М. Салихова. Новосибирск. 1989.

8. *Kalinowsky H. O., Berger S., Brawn S.* Carbon-13 NMR Spectroscopy. New York, 1988.

## ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Направление:	510500 – химия
Семестр:	8
Общее количество часов (трудоемкость)	30 ч
в том числе:	
лекции	8 ч
семинарские занятия	8 ч
Отчетность:	
зачет	8 семестр

Разработчик программы: с.н.с., к.х.н. Л. Н. Баженова

### Цели и задачи спецкурса

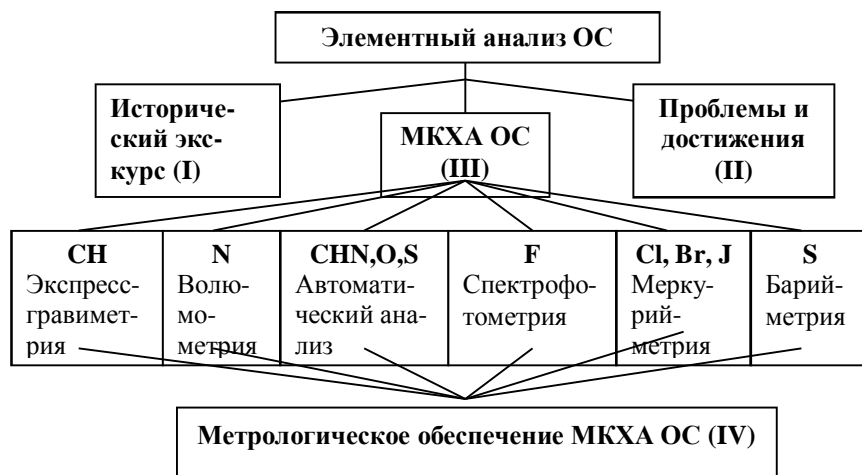
Элементный анализ (ЭА) органических соединений (ОС) остается необходимой стадией идентификации ОС, несмотря на широкое применение современных физико-химических методов их исследования.

Многолетние традиции университетов по подготовке аналитиков высшей квалификации для металлургии, машиностроения и оборонной промышленности привели к специализации студентов в области анализа неорганических объектов. Выпускники, попадающие в лаборатории ЭА ОС академических и отраслевых институтов, вынуждены самостоятельно изучать методы количественного химического анализа (МКХА) ОС.

В рамках решения этой задачи разработан спецкурс «Элементный анализ органических соединений» для студентов химического факультета и химиков, повышающих квалификацию в области ЭА ОС. Структура спецкурса представлена на схеме.

Инвариантная часть спецкурса «Элементный анализ ОС» является общеобразовательной. Введение его в программу актуализировано практикой общения с дипломниками и аспирантами, для которых ЭА ОС является «черным ящиком». Важно показать, что элементный анализ ОС является частью аналитической химии, которая в свою очередь является гармоничным сочетанием теоретической науки и экспериментального искусства. ЭА ОС использует результаты и методы всех наук, и одновременно обслуживает другие науки: органическую химию, нефтехимию, фармацевтику, медицину и т.д. Для специалистов в области ЭА ОС характерен методологический подход, согласно которому объект выдается синтетиком, им же

ставится аналитическая задача. Аналитик оставляет за собой право обоснованно выбрать метод и решить поставленную перед ним задачу.



## СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ

Спецкурс «Элементный анализ органических соединений» состоит из четырех взаимосвязанных модулей.

В модуле I «Исторический экскурс» (1 ч) внимание акцентировано на закономерностях развития ЭА ОС в зависимости от научно-технического прогресса в области приборостроения и запросах органического синтеза.

В ходе развития ЭА ОС можно отметить три этапа, которые хорошо прослеживаются на примере определения углерода, водорода, азота и основных элементов органоенов:

**Переход от макроанализа Либиха-Дюма к микроанализу Прегля (1910–1911 гг.).** По инициативе Дюма были сконструированы специальные аналитические весы. Это позволило уменьшить массу навески анализируемого ОС в 50–100 раз, а количество окисляющих реагентов и размеры аппаратуры в 10 раз.

**Переход к быстрым методам разложения (1920–1930 гг.).** В связи с успехами органического синтеза, стали появляться новые классы соединений.

Простое проецирование на них старых методов ЭА стало невозможно. Появилось множество их модификаций, не вносящих существенных изменений в основу метода.

Принципиальным шагом вперед стало создание в 40-е годы метода простой «трубки», а в 50-е годы введение кислорода в реакционную зону при определении азота по Дюма-Преглю. Этот прием сыграл большую роль при создании автоматических анализаторов и позволил в одном процессе совместить определение углерода, водорода и азота, что открыло новые воз-

возможности эффективного количественного окисления органических и элементоорганических соединений за счет совместного действия газообразного и связанного кислорода твердых окислителей.

### **Инструментализация и автоматизация аналитических процессов (1956–2004 гг.).**

Эти работы по времени совпали с интенсивным развитием газовой хроматографии как способа разделения газообразных веществ и термокондуктометрией как средства их измерения, что позволило создать способ одновременного определения из одной навески трех главных элементов органогенов. Заложенный в этом методе принцип допускал осуществление полной автоматизации анализа.

**Модуль II** «Проблемы и достижения» (1 ч) органически связан с историческим экскурсом. Здесь дается понятие о современном уровне КХА ОС и перекидывается «мостик» в будущее. Создание и использование современных методов анализа ОС невозможно без активного и грамотного использования последних достижений наук, смежных с количественным анализом: химии, физики, математики, вычислительной техники и приборостроения, которые вносят свой вклад в решение проблем элементного анализа ОС.

**Модуль III** (12 ч) «Методики количественного химического анализа органических соединений» основная часть в этой схеме, где дается подробное описание МКХА:

определение массовой доли углерода и водорода в органических соединениях методом экспресс-гравиметрии;

определение массовой доли азота в органических соединениях газометрическим методом;

определение массовой доли углерода, водорода, азота в органических соединениях на автоматическом анализаторе «CHN» EA 1108 («Carlo Erba Instruments», Италия);

определение массовой доли углерода, водорода, азота в органических соединениях на автоматическом анализаторе «CHN» PE 2400, серия II («Perkin Elmer», США);

определение массовой доли фтора в органических соединениях спектрофотометрическим методом;

определение массовой доли хлора или брома в органических соединениях методом меркуриметрического титрования;

определение массовой доли серы в органических соединениях методом барийметрического титрования.

Новые разнообразные по своим индивидуальным свойствам ОС ставят перед аналитиками важную задачу точного определения элементов. Задача сводится к следующим основным моментам: полное разложение ОС, переводение определяемых элементов в единую аналити-

ческую форму, удаление из зоны анализа соединений мешающих его определению; регистрация аналитического сигнала; расчеты и обработка результатов анализа.

Каждая МКХА решает эти проблемы по-разному.

**Модуль IV** (2 ч) «Метрологическое обеспечение МКХА ОС» заключается в оценке случайной и систематической составляющих погрешности МКХА, в обеспечении стандартизации применяемых средств измерения, алгоритмов проведения анализа и установлении нормативов контроля погрешности. Цель модуля – формирование у студентов понятий «обеспечение единства измерений» и «достоверность полученных результатов».

Фундаментальные знания и практические навыки студентов формируются при использовании исследовательского лабораторного оборудования группы элементного анализа ИОС УрО РАН. Таким образом достигается цель спецкурса: формирование у студентов профессионального сознания, овладение аналитической методологией и конкретными навыками в области элементного анализа ОС.

### Основная литература

1. Гельман Н. Э., Терентьева Е. А., Шанина Г. М., Кипаренко Л. М., Резл В. Методы количественного органического элементного микроанализа. М., 1987.
2. Мазор Л. Методы органического анализа. М., 1986.
3. Климова Р. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М., 1967. С. 4–55.
4. Новиков Н. И., Панюкова М. А. Практическое руководство по анализу органических соединений. Свердловск, 1972.
5. Панева В. И., Макулов Н. А., Короткина О. Б. Разработка и аттестация методик количественного анализа проб веществ и материалов. М., 1987.
6. Семенко Н. Г., Панева В. И., Лахов В. М. Стандартные образцы в системе обеспечения единства измерений. М., 1990.
7. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов анализа. Л., 1984.

### Дополнительная литература

1. Ларина Н. И., Гельман Н. Э., Барановская И. Г. Спектрофотометрическое микроопределение фтора в органических соединениях. Сборник «Физические и физико-химические методы анализа органических соединений». М., 1970.



2. *Мирошина В. П., Дубина Е. М., Кусова Т. Л., Васильева Г. С.* Опыт использования анализатора 1106 Карло Эрба (Италия) для автоматического СНН-, S-, O-анализа органических веществ //Журнал аналитической химии. 1992. Т. 47. № 6. С. 1112–1117.

3. *Масленникова Н. Д., Кипаренко Л. М., Буяновская А. Г., Терентьева Е. А.* Использование автоматического элементного анализатора фирмы “Карло Эрба” модель EA 1106 (Италия) для определения углерода, водорода и азота в элементоорганических соединениях //Журнал аналитической химии. 1993. Т. 48. № 3. С. 547–554.

# ОРГАНИЧЕСКИЕ СУПЕРЭКОТОКСИКАНТЫ. АНАЛИТИЧЕСКИЙ АСПЕКТ

Направление:	510500 – химия
Семестр:	8
Общее количество часов (трудоемкость)	50 ч
в том числе:	
лекции	26 ч
Отчетность:	
зачет	8 семестр

Разработчик программы: с.н.с., к.х.н. Л. Н. Баженова.

## Цели и задачи спецкурса

В спецкурсе обобщены данные по организации и проведению эколого-аналитического мониторинга органических суперэкоотоксикантов (СЭТ) полихлорированных диоксинов, дибензофуранов, бифенилов, хлорсодержащих пестицидов, полициклических ароматических углеводородов, нитрозаминов, афлатоксинов в природных средах и живых организмах, а также применению методов аналитической химии для определения этих веществ в различных объектах. Рассмотрены особенности распространения СЭТ в природных средах, их свойства, классификация. Большое внимание уделено методам пробоотбора, пробоподготовки и определения СЭТ в природных матрицах. Целью данного спецкурса являются: формирование у студентов активной позиции и развитие инициативы в решении разнообразных проблем, определяемых государственными требованиями в условиях экологической неблагополучной ситуации; выработка умения представить химический анализ от пробоотбора до конечного результата как единый технологический процесс с применением современной методологии, понимания ответственности эксперта в интерпретации полученных результатов и принятия адекватных решений.

Спецкурс направлен на систематизацию и обобщение полученного студентами ранее комплекса знаний, профессионального становления, формирование эколого-аналитической культуры, реализацию концепции единства измерения.

Особое внимание уделено обеспечению качества аналитического контроля, которое включает в себя достижения высокой точности, надежности, стабильности и информативно-

сти на всех этапах от пробоотбора до получения конечного результата анализа. Это наличие методик пробоотбора и пробоподготовки не только детально регламентирующие процедуру и порядок действий, но и охарактеризованных метрологически: наличие методологии, средств измерения, аккредитованных лабораторий в соответствии с международными стандартами системы контроля правильности анализа для каждого контролируемого объекта, наличие стандартных образцов состава и образцов сравнения.

Программа спецкурса предназначена для студентов химических, биологических и медицинских специальностей вузов, а также для специалистов в области охраны природы и аналитической химии объектов окружающей среды.

## **СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ**

### **1. Проблемы эколого-аналитического мониторинга загрязнений окружающей среды (4 ч).**

Основные определения. Задачи и схема эколого-аналитического мониторинга загрязнений. Эколого-аналитический мониторинг загрязнений в составе Единой государственной системы экологического мониторинга.

Основные задачи эколого-аналитического мониторинга суперэкоотоксикантов. Нормативно-техническое и методическое обеспечение, правовая регламентация эколого-аналитического мониторинга суперэкоотоксикантов. Анализ существующей обстановки в Российской Федерации и других странах в связи с загрязнением окружающей среды суперэкоотоксикантами.

### **2. Классификация суперэкоотоксикантов: физико-химические свойства и распространение в природных средах (6 ч).**

Классификация суперэкоотоксикантов по степени опасности для окружающей среды. Основные источники суперэкоотоксикантов: производственные процессы, использование продукции, автомобильный транспорт, бытовые и промышленные отходы.

Физико-химические свойства суперэкоотоксикантов и распространение их в природных средах. Полихлорированные диоксины, дибензофураны и бифенилы; хлорорганические пестициды; полициклические ароматические углеводороды; нитрозамины и афлатоксины.

### **3. Особенности эколого-аналитического мониторинга суперэкоотоксикантов в природных средах (2 ч).**

Мониторинг атмосферных загрязнений, мониторинг поверхностных вод, донных отложений, почв, растительности, живых организмов. Мониторинг трансграничных загрязнений. Выявление источников поступления.

#### **4. Общие вопросы аналитической химии суперэкоотоксикантов (2 ч).**

Особенности анализа следовых количеств загрязняющих веществ. Методы скрининга в анализе суперэкоотоксикантов. Оценка качества результатов анализа.

#### **5. Методы отбора проб суперэкоотоксикантов (2 ч).**

Отбор проб из воздуха, воды, атмосферных осадков, почв, донных отложений, растительных материалов, биопроб и пищевых продуктов.

#### **6. Методы подготовки проб к анализу (4 ч).**

Хранение и предварительная подготовка проб. Жидкостная экстракция. Твердофазная экстракция. Сверхкритическая флюидная экстракция.

Хроматографические методы. Разделение с помощью мембран и электрофореза. Упаривание и дистилляция.

#### **7. Методы определения суперэкоотоксикантов (4 ч).**

Методы оптической спектроскопии и люминесценции. Газовая хроматография. Хромато-масс-спектрометрия. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Вольтамперометрия.

Использование ферментативных и иммунохимических реакций. Ферментативные методы. Иммунохимические методы. Радиоизотопный анализ.

#### **8. Обобщение материала (2 ч).**

В рамках спецкурса проводится экскурсия по институту органического синтеза УрО РАН. Студенты знакомятся с приборным парком ИОС УрО РАН отвечающим современному уровню мирового приборостроения:

Автоматический анализатор "СНН", PE 2400 ("Perkin Elmer", США) (1).

Автоматический анализатор "СНН", EA 1108 ("Carlo Erba", Италия) (2).

Система жидкостной хромато-масс-спектрометрии QP-2010 ("Shimadzu", Япония) (3).

Спектрофотометр UV 2401 PC ("Shimadzu", Япония), диапазон регистрации 190 – 900 нм (4).

ИК Фурье спектрометр Spectrum One ("Perkin Elmer", США), диапазон регистрации 7800–370 см<sup>-1</sup>, разрешение лучше, чем 0.5 см<sup>-1</sup> (5).

Стандартные образцы состава органических соединений, разработанные в группе элементного анализа ИОС УрО РАН (6).

Жидкостной градиентный хроматограф Agilent 1100 ("Agilent", США).

Газовый хроматограф GC-17AA (“Shimadzu”, Япония) с капиллярными колонками, пламенно-ионизационный и электронозахватный детекторы.

Спектрофотометр, VSU2-P (“Carl Zeiss Iena”, Германия).

Аналитические микровесы, М-5 (“Mettler”, Швейцария).

Аналитические микровесы, ХМ-1000Р (“Sartorius”, Германия).

### Основная литература

1. Кузьмин Н. М., Нейман Е. Я., Попов А. А. Системы эколого-аналитического контроля в действии. М., 1994. С. 6–11.

2. Израэль Ю. А. Экология и контроль состояний природной среды. М., 1984.

3. Майстеренко В. Н., Клюев Н. А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. Лаборатория знаний. М., 2004.

4. Федоров Л. А. Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы. М., 1993.

5. Ровинский Ф. Я., Воронова Л. Д., Афанасьев М. И. и др. Фоновый мониторинг загрязнения экосистем суши хлорорганическими соединениями. Л., 1990.

6. Ровинский Ф. Я., Теплицкая Т. А., Алексеева Т. А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л., 1988.

### Дополнительная литература

1. Методические рекомендации по обнаружению, идентификации и определению содержания афлатоксинов в пищевых продуктах. М., 1981.

2. Ситуация с диоксинами и родственными соединениями в Башкортостане. Итоговый отчет по результатам выполнения Республиканской программы «Диоксин». Уфа, 1994.

3. Ошин Л. А., Трегер Ю. А., Моцарев Г. Ф. Промышленные хлорорганические продукты. М., 1978.