

ДЕПАРТАМЕНТ ОБРАЗОВАНИЯ ГОРОДА МОСКВЫ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБЩЕОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ГОРОДА МОСКВЫ  
«Лицей № 1535»

119048, г. Москва  
ул. Усачева, д. 50

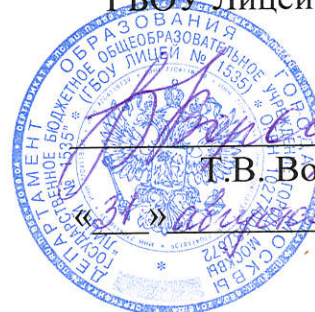
тел./факс: (499) 245-57-42

e-mail: 1535@edu.mos.ru  
<http://lyc1535.mskobr.ru/>

ОКПО 42440322 ОГРН 1027700587672 ИНН 7704118139 КПП 770401001

УТВЕРЖДАЮ:

Директор  
ГБОУ Лицей № 1535



Т.В. Воробьева  
2017г.

ОБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ПРОГРАММА  
ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ ДЕТЕЙ

Подготовка к олимпиаде по химии

для учащихся 11 классов

Программа составлена  
Учителем химии  
Дубровский А.В.

# ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Цель олимпиады школьников по химии – дать возможность школьникам, интересующимся химией, проверить свои знания по химии, углубить их. Так же немаловажно, что призёры олимпиад в большинстве случаев имеют высший балл по химии при поступлении в вуз, а порой позволяет им зачислиться вообще без вступительных экзаменов.

Решение олимпиадных задач содействует конкретизации и упрочению знаний, развивает навыки самостоятельной работы, служит закреплению в памяти учащихся химических законов, теорий и важнейших понятий. Выполнение олимпиадных задач расширяет кругозор учащихся, позволяет устанавливать связи между явлениями, между причиной и следствием, развивает умение мыслить логически, воспитывает волю к преодолению трудностей. Умение решать олимпиадных задачи является одним из показателей уровня развития химического мышления учащихся, глубины усвоения ими учебного материала.

Данный курс по выбору является углубленным и предназначен для 11-х классов, рассчитан на 180 часов.

Рабочая программа учебного курса составлена на примерной основе программы курса по органической химии для студентов 3 курса химического факультета МГУ (<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/lecture-courses/301-organic-chemistry.html>).

**Цель программы обучения:** закрепление, систематизация и углубление знаний учащихся по химии путем решения задач повышенного уровня сложности, соответствующие требованиям письменных вступительных экзаменов по химии. Знакомство с основными физическими методами анализа.

## **Задачи:**

- конкретизация химических знаний по основным разделам предмета;
- развитие навыков самостоятельной работы;
- развитие умений логически мыслить, воспитание воли к преодолению трудностей, трудолюбия и добросовестности;
- развитие учебно-коммуникативных умений.
- формирование навыков исследовательской деятельности.

## **Требования к уровню подготовки учащихся**

Курс базируется на знаниях, получаемых при изучении ребятами химии в основной школе, и не требует знания теоретических вопросов, выходящих за рамки школьной программы. В то же время для успешной реализации этого элективного курса необходимо, чтобы ребята владели важнейшими вычислительными навыками, алгоритмами решения типовых химических задач, умели применять при решении задач важнейшие физические и химические законы.

## **После изучения данного элективного курса учащиеся должны знать:**

- основные механизмы химических реакций в органической химии;
- основные формулы для решения задач по физической химии;
- основные формулы и законы, по которым проводятся расчеты;
- стандартные алгоритмы решения задач;
- способы решения различных типов усложненных задач;

- основы физических методов исследования.

**После изучения данного элективного курса учащиеся должны уметь:**

- писать механизмы химических реакций в органической химии;
- иметь представление о возможном продукте реакции в органической химии;
- решать задачи из раздела физической химии;
- четко представлять сущность описанных в задаче процессов;
- видеть взаимосвязь происходящих химических превращений и изменений численных параметров системы, описанной в задаче;
- владеть химической терминологией;
- пользоваться справочной литературой по химии при решении олимпиадных задач по химии;
- решать простейшие задачи на определение структуры химического вещества по данным ЯМР и масс-спектрометрии.

## Учебно-тематический план

№ раздела темы	Наименование разделов и тем	Количество часов			
		Всего	Теоретические занятия	Лабораторные, практические занятия, экскурсии и др.	Контрольные занятия
1.	Введение	20	20		
1.1.	Знакомство с целями и задачами курса, его структурой	5	5		
1.2.	Повторение материала за 8 и 9 классы	15	15		
2.	Разбор основных типов расчётных задач по химии	20	20		
2.1.	Разбор задач на вывод химических формул	5	5		
2.2.	Разбор задач на расчет по уравнениям реакций	5	5		
2.3.	Разбор задач на расчет смесей (растворы, газы)	10	10		
3.	Введение в органическую химию	10	10		
4.	Углеводороды	30	30		
4.1.	Алканы	5	5		
4.2.	Алкены	5	5		
4.3.	Алкины	5	5		
4.4.	Алкадиены	2,5	2,5		
4.5.	Циклоалканы	2,5	2,5		
4.6.	Ароматические углеводороды	10	10		
5.	Кислородсодержащие органические соединения	30	30		
5.1.	Спирты и простые эфиры	10	10		
5.2.	Альдегиды	10	10		

5.3.	Кетоны	5	5		
5.4.	Карбоновые кислоты и их производные	5	5		
6.	Азотосодержащие органические соединения	10	10		
7.	Гетероциклические соединения	10	10		
8.	Металлоорганические соединения	10	10		
9.	Основы физической химии	30	30		
9.1.	Термодинамика	10	10		
9.2.	Кинетика	10	10		
9.3.	Химическое равновесие	10	10		
10.	Основы физических методов исследования в химии	10	10		
10.1.	ЯМР спектроскопия	5	5		
10.2.	Масс спектрометрия	5	5		
<b>Итого</b>		180	180		

## СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ УЧЕБНОГО КУРСА

### *Раздел 1. Введение.*

*Тема 1.1. Знакомство с целями и задачами курса, его структурой*

*Тема 1.2. Повторение материала за 8 и 9 классы*

Строение атома. Особенности электронной конфигурации d-элементов. Особенности строения Cu и Cr. Периодический закон. Валентность. Степень окисления. Химическая связь: типы и способы образования. Основные классы неорганических соединений. ОВР. Гидролиз. Электролиз.

### *Раздел 2. Разбор основных типов расчётных задач по химии*

*Тема 2.1. Разбор задач на вывод химических формул*

Основные понятия: массовая доля, стехиометрический закон. Определение брутто формулы вещества по известным массовым долям элементов. Определение состава по известным качественным и количественным данным из уравнения реакций. Представление реакций в общем виде.

*Тема 2.2. Разбор задач на расчет по уравнениям реакции*

Задачи на стехиометрический закон. Задачи на избыток и недостаток. Задачи на комбинированные уравнения. Перерасчёт концентраций растворов, растворимость.

*Тема 2.3. Разбор задач на расчет смесей (растворы, газы)*

Растворы. Массовая доля вещества в растворе. Многокомпонентные системы. Кристаллогидраты.

Газовые смеси. Молекулярная масса газовой смеси. Относительная плотность газовой смеси. Объёмная доля. Задачи на определение состава газа.

### *Раздел 3. Введение в органическую химию*

Способы изображения молекул органических соединений, молекулярные, структурные и электронные формулы. Типы углеродного скелета, ациклические, циклические и гетероциклические соединения. Изомерия. Гомология. Основные функциональные группы и классы органических соединений.

Основы номенклатуры органических соединений. Заместительная номенклатура, ЮПАК. Основные принципы построения названий органических соединений, родоначальная структура, характеристические группы. Названия нефункциональных заместителей, функциональных групп, предельных и непредельных радикалов. Старшинство функциональных групп. Основные правила составления заместительных названий органических соединений, выбор и нумерация главной цепи. Названия основных классов органических соединений, сложных поли- и гетерофункциональных соединений.

Типы связей, промежуточные частицы в органических реакциях. Электронные эффекты. Кислоты и основания. Углерод, электронная конфигурация; гибридизация углерода в органических соединениях. Типы химических связей в органических соединениях ( $\sigma$ ,  $\pi$ -связь). Физические характеристики связей: энергия, длина, полярность. Гомолитический, гетероциклический разрыв связей.

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

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

Кислоты и основания (Бренстед, Льюис). Сопряженные кислоты и основания. Кислотно-основные равновесия (на примере спиртов, альдегидов, кетонов, кислот и аминов). Константа кислотности ( $pK_a$ ). Влияние заместителей на кислотность и основность органических соединений.

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

Конформации, конформеры. Заслоненная, заторможенная, скошенная конформации. Асимметрический атом углерода. Оптическая изомерия, оптическая активность. Энантиомеры. Рацематы. Хиральность, условия, необходимые для возникновения хиральности. Конфигурация, отличие от конформации.

Принцип R,S-номенклатуры энантиомеров. Определение порядка старшинства заместителей у асимметрического атома углерода.

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

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

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

#### *Раздел 4. Углеводороды*

##### *Тема 4.1. Алканы*

Природа C-C и C-H связей в алканах. Понятие о конформациях и конформерах алканов. Проекционные формулы Ньюмена. Конформации этана, пропана, бутана и высших алканов. Энергетическая диаграмма конформационного состояния молекулы алкана. Природные источники алканов. Методы синтеза: гидрирование непредельных углеводородов, синтез через литий-диалкилкупраты, электролиз солей карбоновых кислот, восстановление карбонильных соединений.

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

Нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода. Основные характеристики  $S_N1$ ,  $S_N2$  реакций. Энергетический профиль реакций.

Реакции  $S_N2$ -типа. Кинетика, стереохимия, вальденовское обращение.

Реакции  $S_N1$ -типа. Кинетика, стереохимия, зависимость  $S_N1$  процесса от природы радикала, уходящей группы, растворителя.

Методы получения галогеналканов из алканов, алкенов, спиртов.

##### *Тема 4.2. Алкены*

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

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

Электрофильное присоединение ( $A_dE$ ). Общее представление о механизме реакций. Стере- и региоселективность. Правило Марковникова. Галогенирование: механизм, стереохимия. Процессы, сопутствующие  $A_dE$ -реакциям: сопряженное присоединение, гидридные и алкильные миграции. Гидрогалогенирование. Гидратация. Промышленный метод синтеза этанола и пропанола-2.

Гидрокси- и алкоксимеркурирование.

Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора. Региоспецифические гидроборирующие реагенты. Превращение борорганических соединений в алканы, спирты. Окисление алкенов до оксиранов (по Прилежаеву) и до диолов по Вагнеру ( $KMnO_4$ ) и Кирге ( $OsO_4$ ). Стереохимия гидроксирования алкенов. Озонолиз алкенов, окислительное и восстановительное расщепление озонидов. Исчерпывающее окисление алкенов с помощью  $KMnO_4$  или  $Na_2Cr_2O_7$  в условиях межфазного катализа.

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

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

#### *Тема 4.3. Алкины*

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

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

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

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

#### *Тема 4.4. Алкадиены*

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

Бутадиен-1,3, особенности строения. Молекулярные орбитали 1,3-диенов. Галогенирование и гидрогалогенирование 1,3-диенов. Аллил-катион. 1,2- и 1,4-присоединение, энергетический профиль реакции, термодинамический и кинетический контроль.

Реакция Дильса-Альдера с алкенами и алкинами, стереохимия реакции и её применение в органическом синтезе.

#### *Тема 4.5. Циклоалканы*

Классификация алициклов. Энергия напряжения циклоалканов и ее количественная оценка на основании сравнения теплот образования и теплот сгорания циклоалканов и соответствующих алканов. Типы напряжения в циклоалканах и подразделение циклов на малые, средние циклы и макроциклы. Строение циклопропана, циклобутана, циклопентана, циклогексана.

Методы синтеза циклопропана, циклобутана и их производных. Особенности химических свойств соединений с трехчленным циклом. Синтез соединений ряда циклопентана и циклогексана. Синтез соединений со средним размером цикла (ацилоиновая конденсация).

#### *Тема 4.6. Ароматические углеводороды*

Строение бензола. Формула Кекуле. Молекулярные орбитали бензола. Аннулены. Аннулены ароматические и неароматические. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля. Ароматические катионы и анионы. Конденсированные ароматические углеводороды: нафталин, фенантрен, антрацен, азулен и др.. Гетероциклические пяти- и шестичленные ароматические соединения (пиррол, фуран, тиофен, индол, азолы, пиридин, хиолин).

Антиароматичность на примере циклобутадиена, циклопропенил-аниона, катиона циклопентаденилия..

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

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



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

Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду. Общие представления о механизме реакций. Представление о  $\sigma$ - и  $\pi$ -комплексах. Структура переходного состояния. Ареновые ионы в реакциях электрофильного замещения. Влияние заместителя на скорость и направление электрофильного замещения. Согласованная и несогласованная ориентация.

Нитрование. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и его замещенных. Нитрование нафталина, бифенила и других аренов. Галогенирование. Галогенирующие агенты. Механизм реакции галогенирования аренов и их производных.

Сульфирование. Сульфирующие агенты. Механизм реакции. Кинетический и термодинамический контроль в реакции сульфирования на примере фенола и нафталина. Превращения сульфогруппы.

Алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты. Механизм реакции. Полиалкилирование. Побочные процессы - изомеризация алкилирующего агента и конечных продуктов.

Ацилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования. Формилирование по Гаттерману-Коху и другие родственные реакции.

Нуклеофильное ароматическое замещение. Общие представления о механизме нуклеофильного замещения. Механизм отщепления-присоединения на примере превращения галогенбензолов в фенолы и ароматические амины. Методы генерирования и фиксации дегидробензола. Строение дегидробензола.

Механизм присоединения-отщепления  $S_NAr$ , примеры реакций и активирующее влияние электроноакцепторных заместителей. Анионные  $s$ -комплексы Мейзенгеймера и их.

## *Раздел 5. Кислородсодержащие органические соединения*

### *Тема 5.1. Спирты и простые эфиры*

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

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

Замещение гидроксильной группы в спиртах на галоген (под действием галогеноводородов, галогенидов фосфора, хлористого тионила). Механизм. Дегидратация спиртов.

Окисление первичных спиртов до альдегидов и карбоновых кислот, вторичных спиртов до кетонов. Реагенты окисления на основе хромового ангидрида и двуокиси марганца. Механизм окисления спиртов хромовым ангидридом.

Двухатомные спирты. Методы синтеза. Свойства. Окислительное расщепление 1,2-диолов (иодная кислота, тетраацетат свинца). Пинаколиновая перегруппировка.

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

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

Реакции элиминирования. E1, E2. Направление элиминирования. Правила Зайцева и Гофмана. Стереохимия элиминирования: син- и анти-элиминирование. Конкуренция процессов E2 и  $S_N2$ , E1 и  $S_N1$ . Факторы влияющие на эту конкуренцию.

Использование реакций элиминирования для синтеза алкенов, диенов и алкинов.

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

Свойства: фенолы как ОН-кислоты, влияние заместителей на кислотность фенолов. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре фенолов: галогенирование, сульфирование, нитрование, нитрозирование и алкилирование. Карбоксилирование фенолятов щелочных металлов по Кольбе.

### *Тема 5.2. Альдегиды и кетоны*

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

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

Строение карбонильной группы, ее полярность и поляризуемость. Общие представления о механизме нуклеофильного присоединения по карбонильной группе альдегидов. Кислотный и основной катализ. Присоединение воды, спиртов, тиолов. Защита карбонильной группы. Получение бисульфитных производных и циангидринов. Взаимодействие альдегидов с илами фосфора (Виттиг), как метод синтеза алкенов. Взаимодействие альдегидов с азотистыми основаниями. Получение иминов и енаминов. Оксимы, гидразоны, фенилгидразоны. Реакция Кижнера. Реакции альдегидов с металлоорганическими соединениями. Синтез спиртов.

Кето-енольная таутомерия.

Альдольно-кетоновая конденсация альдегидов в кислой и щелочной среде, механизм реакций. Направленная альдольная конденсация разноименных альдегидов с использованием литиевых борных енолятов и кремниевых эфиров енолов. Конденсация альдегидов с малоновым эфиром и другими соединениями с активной метиленовой группой. Аминометилирование альдегидов (Манних). Бензоиновая конденсация.

Восстановление альдегидов до спиртов, реагенты восстановления; восстановление С=О группы до СН<sub>2</sub> -группы: реакции Кижнера-Вольфа и Клемменсена. Окисление альдегидов, реагенты окисления. Диспропорционирование альдегидов по Канниццаро (прямая и перекрестная реакции)

### *Тема 5.3. Кетоны*

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

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

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

Кето-енольная таутомерия кетонов, 1,3-дикетонов и 1,3-кетозэфиров. Влияние структурных факторов на положение кето-енольного равновесия и зависимость его от соотношения С-Н и О-Н кислотности кетона и енола.

Альдольно-кетоновая конденсация кетонов в кислой и щелочной среде, механизм реакций. Направленная альдольная конденсация разноименных альдегидов с использованием литиевых борных енолятов и кремниевых эфиров енолов. Конденсация альдегидов и кетонов с малоновым эфиром и другими соединениями с активной метиленовой группой. Аминометилирование кетонов (Манних).

Восстановление кетонов до спиртов.

Окисление кетонов перекислотами по Байеру-Веллигеру.

#### *Тема 5.4. Карбоновые кислоты и их производные*

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

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

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

Ангидриды. Методы получения: дегидратация кислот с помощью  $P_2O_5$  и фталевого ангидрида; ацилирование солей карбоновых кислот хлорангидридами. Реакции ангидридов кислот.

Кетен. Получение и свойства.

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

Реакции сложных эфиров: гидролиз (механизм кислотного и основного катализа), аммонолиз, переэтерификация; взаимодействие с магний- и литийорганическими соединениями, восстановление до спиртов и альдегидов комплексными гидридами металлов.

Амиды. Методы получения: ацилирование аммиака и аминов, пиролиз карбоксилатов аммония. Синтез циклических амидов - лактамов. Свойства: гидролиз, восстановление до аминов, дегидратация амидов. Понятие о секстетных перегруппировках. Перегруппировки Гофмана, Курциуса.

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

Двухосновные кислоты. Методы синтеза: окислительное расщепление циклоолефинов и циклических кетонов, окисление полиалкилбензолов. Главные представители: щавелевая кислота, диэтилоксалат в сложноэфирной конденсации. Малоновая кислота: синтезы с малоновым эфиром, реакция Михаэля, конденсации с альдегидами (Кневенагель). Янтарная кислота, ее ангидрид, имид, N-бромсукцинимид. Адипиновая кислота. Конденсация Дикмана. Ацилоиновая конденсация эфиров дикарбоновых кислот как метод синтеза средних макроциклов.

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

#### *Раздел 6. Азотсодержащие органические соединения*

Амины. Методы получения аминов: алкилирование аммиака и аминов по Гофману, фталимида калия (Габриэль), восстановление азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, нитросоединений. Перегруппировки Гофмана и Курциуса. Восстановительное аминирование карбонильных соединений.

Амины как основания. Сравнение основных свойств алифатических и ароматических аминов. Влияние на основность аминов заместителей в ароматическом ядре. Алкилирование и ацилирование аминов. Защита аминогруппы. Термическое разложение гидроксидов тетраалкиламмония по Гофману. Идентификация и разделение первичных,

вторичных и третичных аминов с помощью бензолсульфохлорида (проба Хинсберга). Взаимодействие первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов с азотистой кислотой. Окисление и галогенирование аминов. Реакции электрофильного замещения в бензольном ядре ароматических аминов.

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

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

Дiazосоединения. Ароматические diaзосоединения. Реакции diaзотирования первичных ароматических аминов. Механизм, природа нитрозирующего агента. Строение и устойчивость солей diaзония. Стабильные ковалентные формы diaзосоединений. Кислотно-основные равновесия с участием катиона арендиязония.

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

Реакции diaзосоединений без выделения азота: восстановление до арилгидразинов, азосочетание. Азосочетание как реакция электрофильного замещения. Азо- и diaзосоставляющие, условие сочетания с аминами и фенолами. Азокрасители.

#### *Раздел 7. Гетероциклические соединения*

Классификация гетероциклов.

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

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

Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом.

Пиридин и хинолин. Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилинов по Скраупу и Дебнеру-Миллеру. Пиридин и хинолин как основания. Реакции пиридина и хинолина с алкилгалогенидами.

Окисление и восстановление пиридина и хинолина. Реакции электрофильного замещения в пиридине и хинолине: нитрование, сульфирование, галогенирование. N-Окись пиридина и хинолина и их использование в реакции нитрования. Нуклеофильное замещение атомов водорода в пиридине и хинолине в реакциях с амидом натрия (Чичибабин) и фениллитием.

Активация метильной группы в 2- и 4-метилпиридинах и хинолинах. 2-Метилпиридины и хинолины как метиленовые компоненты в конденсациях с альдегидами.

#### *Раздел 8. Металлоорганические соединения*

Литий- и магнийорганические соединения.

Методы синтеза: взаимодействие металла с алкил- или арилгалогенидами.

Представление о шкале C-H кислотности углеводов.

Строение реактивов Гриньяра.

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

Диалкил- и диарилкупраты. Получение и применение этих комплексных соединений для синтеза предельных углеводов, диенов, спиртов, несимметричных кетонов.

## *Раздел 9. Основы физической химии*

### *Тема 9.1. Термодинамика*

Основные понятия термодинамики. Уравнения состояния. Уравнение состояния идеального газа, уравнение Ван-дер-Ваальса, закон соответственных состояний.

Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия, тепло, работа, потерянная работа, теплоемкость. Энтальпии реакций, энтальпии образования, закон Гесса и закон Кирхгоффа. Цикл Борна–Габер.

Второй закон термодинамики. Энтропия. Аксиоматика первого и второго законов термодинамики.

### *Тема 9.2. Кинетика*

Скорость химической реакции. Закон действия масс. Константа скорости. Простые и сложные реакции. Молекулярность и порядок. Способы экспериментального определения порядка. Прямая и обратная кинетические задачи. Кинетика необратимой реакции первого порядка. Время полупревращения, среднее время жизни.

Кинетика необратимой реакции нулевого порядка и порядка  $n$ . Кинетика реакций второго порядка.

Зависимость константы скорости от температуры. Правило Вант–Гоффа. Уравнение Аррениуса.

### *Тема 9.3. Химическое равновесие*

Константа равновесия. Способы выражения. Активность. Термодинамическая константа равновесия. Константа кислотности, основности, нестойкости комплексных соединений. ПР. Закон разбавления Оствальда. Зависимость константы равновесия от температуры и давления.

## *Раздел 10. Основы физических методов исследования в органической химии*

### *Тема 10.1. ЯМР спектроскопия*

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

### *Тема 10.2. Масс-спектрометрия*

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М., «Химия», 1991 год.
2. Гото Т., Хирата И., Стоут Г. Современная органическая химия в вопросах и ответах. М., «Мир», 1971 год.
3. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия, т. 1,2,3,4. М., «Бином», Лаборатория знаний, 2004 год.
4. Курц А.Л. Задачи по органической химии с решениями. М., «Бином», Лаборатория знаний, 2006 год.
5. Шабаров Ю.С. Органическая химия, т.1. М., «Химия», 1996 год.
6. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Основы физической химии. Теория и задачи. М., «Экзамен», 2005 год.
7. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. М., «Высшая школа», 1989 год.
8. Комплект задач с сайта <http://www.chem.msu.ru/rus/olimp/>