

Дисциплины по выбору

Карбоциклические соединения: алициклы

Тема 1. Строение и стереохимия алициклов. Строение, номенклатура, и изомерия алициклических соединений. Основные стереохимические понятия и общие принципы стереохимической номенклатуры циклоалканов и их производных. Конформационный анализ карбоциклов; основные виды напряжений в карбоциклах. Конформационная энергия заместителей. [Конформационный анализ моно- и диметилциклогексанов](#). Правило Ауверса-Скита. Энтропийный фактор. Связь реакционной способности со стереохимическими особенностями карбоциклов (на примере производных циклогексана).

Тема 2. Малые, обычные и средние карбоциклы. Малые циклы. Циклопропан. Электронное строение. Методы синтеза циклопропанов. Реакции Михаэля, Густавсона-Фрейнда, Перкина, Кулинковича, Кижнера, Кори-Чайковского, γ -элиминирование галоалкилборанов. Карбены: строение, реакционная способность, методы генерирования. Стереохимические особенности присоединения карбенов. Методы синтеза циклобутанов. Синтезы на основе дитиолана. Синтезы на основе кетена и диазометана. Ацилоиновая конденсация. Пиролиз гидразонов. Реакция Чугаева. Реакции [2+2]-циклоприсоединения. Перегруппировка Демьянова. Циклопропены и циклобутадиены, строение, методы получения и свойства.

Обычные циклы. Методы синтеза. Реакции Назарова, Дикмана, Торпа. циклизация сложных эфиров α,β -непредельных карбоновых кислот. Синтезы на основе бицикло[2.2.1]гептанов. Общие понятия о согласованных реакциях, основные типы перициклических реакций: электроциклические реакции, циклоприсоединение, сигматропные перегруппировки. Молекулярные орбитали и перициклические реакции. Термические и фотохимические электроциклические реакции: 2π -системы, 4π -системы, 6π -системы. Реакции циклоприсоединения: димеризация олефинов ($2+2$ циклоприсоединение), реакция Дильса-Альдера ($4+2$ циклоприсоединение). Сигматропные перегруппировки: перегруппировки Коупа, Кляйзена, винилциклопропановая перегруппировка. Общее правило Вудворда-Гофмана для перециклических реакций. Примеры термических и фотохимических электроциклических реакций, реакций циклоприсоединения, сигматропных перегруппировок.

Средние циклы. Особенности строения и химические свойства средних циклов. Конформационный анализ средних циклов. Методы синтеза средних циклов. Пиролиз ториевых солей, реакция МакМурри, реакция метатезиса, специальные методы (синтезы Реппе, Циглера, синтез карбоциклов C₉ и C₁₀). Трансаннулярные реакции. Валентная таутомерия. Химические особенности циклооктатетраена. Бульвален..

Тема 3. Поли- и макроциклические соединения

Основные типы би- и полициклических углеводородов. Методы получения и стереохимия спиранов и конденсированных бициклов (гидриндан, декалины, стероиды). Синтез и свойства мостиковых углеводородов. Углеводороды ряда бицикло[2.2.1]гептана: стереохимия, особенности химических свойств, правило Бредта. Перегруппировка Вагнера-Меервейна, перегруппировки норборнильных катионов, анхимерное содействие. Понятие о неклассическом ионе карбония. Понятие о возобновляемом органическом сырье. Биопривилегированные молекулы: камфора и α -пироны. Использование биовозобновляемых соединений в органическом синтезе. Адамантан. Природные

источники, методы получения, особенности строения и свойства. Адамантильные катионы. Перегруппировки производных адамантана: изомеризация в гомоадамантановый скелет, изомеризация 2-арил-2-адаманолов. Методы получения моно- и полизамещенных адамантанов. Практическое применение производных адамантана в катализе, в синтезе полимеров, нано- и пористых материалов, материалов для нелинейной оптики. Фармакологические препараты на основе адамантана. Макроциклические соединения. Основные типы макроциклических соединений: краун-эфиры, циклодекстрины, каликсарены, резоцинарены, кукурбитурилы. Химия каликсаренов. Номенклатура и методы синтеза каликсаренов. Физико-химические и конформационные особенности каликсаренов. Химические свойства каликсаренов: модификация "нижнего" и "верхнего" ободов молекулы. Супрамолекулярная химия каликсаренов. Синтез на основе каликсаренов политопных молекулярных рецепторов, их использование в катализе, экстракции радиоактивных отходов, медицине.

Литература

1. Материал лекций
2. Э. Илиел. Основы стереохимии. М.: Бином. Лаб. Знаний. **2005**.
3. В. М. Потапов. Стереохимия. М.: Химия. **1988**.
4. Т. Джилкрист, Р. Сторр. Органические реакции и орбитальная симметрия. М.: Мир. **1976**.
5. Fort R. C., Schleyer P.v.R. Adamantane: Consequences of the Diamondoid Structure. // *Chem. Rev.* **1964**, 64(3), 277-300.
6. Шокова Э.А., Ковалев В.В. Функционализация адамантана. синтез полифункциональных производных с различными заместителями в узловых положениях // *Журн. Орг. Хим.*, **2012**, 48(8), 1013-1044
7. Money T. Camphor: a chiral starting material in natural product synthesis // *Nat. Prod. Rep.* **1985**, 2, 253.
8. Bohmer V. Calixarenes, macrocycles with (almost) unlimited possibilities // *Angev. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 713-745.
9. Лен Ж.-М.. Супрамолекулярная химия. Концепция и перспективы. Новосибирск: Наука. 1998.

Автор программы: Доктор химических наук, профессор **Ковалев Владимир Васильевич**, кафедра химии нефти и органического катализа, kovalev@petrol.chem.msu.ru, тел. 8(495)-939-1302