

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. А. И. ГЕРЦЕНА»

Программа вступительного испытания

**по дисциплине «Органическая химия»**

для поступления на программу подготовки  
научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре

по специальности 1.4.3 Органическая химия

Санкт-Петербург  
2024

## Структура вступительного испытания

### Цель и задачи вступительного испытания

**Цель:** оценка уровня теоретических и практических знаний, умений и навыков абитуриентов, поступающих в аспирантуру по кафедре органической химии (факультет химии РГПУ им. А. И. Герцена) на специальность 1.4.3 Органическая химия.

#### Задачи:

- проверка владения фундаментальными основами предмета органической химии;
- проверка умения применять теоретические знания на практике (решение теоретических и экспериментальных задач);
- оценка общего уровня теоретической подготовки абитуриента и его психологической готовности к обучению в системе подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре РГПУ им. А. И. Герцена в соответствии с требованиями, традиционно предъявляемыми к обучающимся.

### Основные требования к уровню подготовки

#### Абитуриент

##### должен знать:

- фундаментальные законы химической науки в общем и органической химии в частности;
- содержание основополагающих разделов органической химии;
- принципы формирования взаимосвязи «состав-строение-свойства»;
- физические и химические свойства основных классов органических соединений, а также методы их синтеза и основные направления использования;
- основные закономерности, отражающие межпредметные связи «органическая химия – биологическая химия», «органическая химия – медицина», «органическая химия – общая химия», «органическая химия – химическая технология» и проч.

##### иметь представление:

- о физико-химических методах контроля и идентификации органических соединений;
- о технологических особенностях производства тех или иных промышленно важных органических веществ;
- об экологических аспектах органического синтеза;

##### владеть навыками:

- экспериментальной работы в лаборатории органического синтеза;
- пользования информационно-поисковыми системами в Интернете, посвященными химическим наукам вообще и органической химии, в частности;
- грамотного использования библиотечных фондов с целью работы с периодической научной и научно-популярной литературой;

- оформления результатов собственной экспериментальной или иной исследовательской деятельности в области органической химии в виде реферата, доклада, статьи, тезисов и проч.

# ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ В АСПИРАНТУРУ по специальности 1.4.3 Органическая химия

## Введение

Предмет органической химии. Углерод, распространённость органических соединений, их специфика. Природные и синтетические органические соединения.

Основные этапы развития органической химии как науки. Её место среди других химических и естественнонаучных дисциплин. Связь органической химии с неорганической химией, биохимией, химической технологией.

Ведущая роль органической химии в решении важнейших задач народного хозяйства и в научно-технической прогрессе: в промышленности (создание материалов, отвечающих потребностям современной техники), а сельском хозяйстве (создание высокоэффективных пестицидов), в здравоохранении (создание нетоксичных и эффективных лекарственных средств), в энергетике (природный газ, нефть, каменный уголь и их переработка). Роль органической химии и охране окружающей среды.

Эмпирические, молекулярные, структурные формулы органических соединений. Гомология, изомерия. Многообразие типов структур органических соединений. Молекулярные модели (шаростержневые, Стюарта-Бриглеба, Дрейдинга).

Общие представления о типах химических связей в органических соединениях, об электронных и пространственных эффектах в органической химии, о взаимодействии между атомами, группами атомов, через связи и через пространство, о концепции электронных смещений (об индуктивном эффекте, эффекте сопряжения и сверхсопряжения).

Классификация органических соединений (по скелету, функциональным группам, степени насыщенности); генетическая связь между классами веществ; переход от простых к более сложным.

Принципы современной номенклатуры ИЮПАК. Использование тривиальных и рациональных названий.

Классификация органических реакций: а) по характеру структурных изменений – реакции присоединения, замещения, элиминирования, перегруппировки; б) по типу разрыва связи: гомолитические, гетеролитические; в) по характеру реагирующих частиц: радикальные, гетеролитические (электрофильные, нуклеофильные), молекулярные. Рассмотрение реакционной способности органических веществ на основе представлений о взаимном влиянии атомов в молекуле на основе чёткой взаимосвязи строение-свойства (с использованием электронных, стереохимических воззрений и общих представлений квантовой химии).

Общие представления о механизмах органических реакций. Кинетический и термодинамический контроль реакции. Характер реагентов и типы интермедиатов.

## 1. Ациклические соединения

### 1.1. Углеводороды

**1.1.1. Алканы.** Гомологический ряд. Структурная изомерия алканов. Природные источники предельных углеводородов (природный газ, нефть).

Лабораторные и промышленные методы получения алканов (гидрирование ненасыщенных углеводородов, реакция Вюрца-Шорыгина, реакция Кольбе (из солей карбоновых кислот), алкилирование олефинов, процесс Фишера-Тропша).

Физические свойства алканов и закономерности их изменения в гомологическом ряду. Строение предельных углеводородов. Природа ковалентной  $\sigma$ -связи.  $sp^3$ -Гибридизация, атомные и молекулярные орбитали. Пространственное строение. Конформационная изомерия. Проекция Ньюмена. Физико-химические параметры ковалентной связи. Гомолитическое (образование свободных радикалов) и гетеролитическое (образование карбокатиона и карбаниона) расщепление  $C-H$ -связей.

Химические свойства алканов (галогенирование, нитрование по Коновалову, газофазное нитрование, сульфохлорирование, окисление, изомеризация); механизм реакций. Методы галогенирования алканов. (фторирование, хлорирование, бромирование, йодирование). Селективность в радикальных реакциях алканов. Относительная стабильность алкил-радикалов как один из факторов, определяющих селективность в реакциях галогенирования алканов. Радикальный и ионный пути расщепления алканов при крекинге. Механизмы каталитического крекинга. Отдельные представители алканов (метан, этан и др.); их практическое значение. Нефть как ценное химическое сырьё, состав. Пути переработки нефти: перегонка, риформинг, крекинг. Моторное топливо. Октановое число.

**1.1.2. Алкены.** Гомологический ряд. Изомерия: структурная и геометрическая. Относительная стабильность структурных и *E*-, *Z*-изомеров. Способы получения. Использование природных газов и газов крекинга. Крекинг предельных углеводородов как основной промышленный метод получения алкенов. Реакции дегидрирования алканов, дегидрогалогенирования галогеналканов, дегалогенирования 1,2-дигалогеналканов, дегидратация спиртов. Региоселективность в реакциях элиминирования производных алканов: правила Зайцева и Гофмана.

Физические свойства алкенов, строение. Природа двойной  $\pi$ -связи.  $sp^2$ -Гибридизация. Влияние заместителя при двойной связи на её полярность. Индуктивный эффект метильной группы. Эффект гиперконъюгации.

Реакции присоединения к алкенам. Представления о механизмах электрофильного и радикального присоединения галогенов, галогеноводородов, воды, солей ртути (II), бороводородов (Браун), водорода. Объяснение регионаправленности присоединений к несимметричным алкенам с позиции полярности  $\pi$ -связи и устойчивости промежуточных карбокатионов. Правило Марковникова. Перекисный эффект (Хараш) в реакциях алкенов с галогеноводородами. Каталитическое алкилирование алкенов как промышленный путь синтеза алканов. Условия, механизм, значение этой реакции.

Окислительные превращения алкенов. Окисление без расщепления связи C-C (образование гликолей, реакция Вагнера), эпоксидование (Прилежаев). Окисление с расщеплением углеродного скелета с помощью  $KmO_4$  и других окислителей; конечные продукты реакции. Озонирование алкенов. Реакции с участием аллильного фрагмента алкенов.

Реакции полимеризации как важнейший синтетический метод органической химии. Радикальная и ионная полимеризации алкенов, механизмы процессов. Полиэтилен (высокого и низкого давления). Полипропилен. Стереорегулярная полимеризация.

Алкены – сырьё в промышленной органической химии и важные объекты в тонком органическом синтезе.

**1.1.3. Алкадиены:** кумулены, сопряжённые и изолированные диены, их относительная стабильность. Структурная, стереоизомерия и номенклатура.

Синтезы алленов и некоторые их превращения: гидрирование, изомеризация, димеризация.

Углеводороды с сопряжёнными двойными связями. Бутадиен (дивинил), синтез на основе бутана, этилового спирта (способ С. В. Лебедева), ацетилен и формальдегида. 2-Метил-1,3-бутадиен (изопрен), синтез на основе пентана, изобутилена и формальдегида. 2,3-Диметил-1,3-бутадиен, получение из ацетона. Строение 1,3-алкадиенов. Эффект сопряжения. Энергия сопряжения.

Химические свойства сопряжённых диенов. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения. Кинетический и термодинамический контроль реакций. Галогенирование и гидрогалогенирование: механизм (ионный, радикальный); нитрование: механизм (радикальный). Диеновый синтез (реакция Дильса-Альдера, механизм), его использование.

Натуральный и синтетический каучуки: свойства. Работы С. В. Лебедева.

Бутадиеновый и изопреновый каучуки; механизм радикальной и ионной полимеризации диеновых углеводородов. Физико-химические и химические методы установления строения каучуков, стереорегулярные каучук. Сополимерные каучуки. Вулканизация каучука. Значение каучука в народном хозяйстве.

**1.1.4. Алкины.** Гомологический ряд. Номенклатура и изомерия. Способы синтеза ацетилена (карбидный, термокрекинг алканов, окислительный пиролиз метана) и его гомологов. Алкилирование ацетиленидов. Синтез алкинов дегидрогалогенированием вицинальных дигалогенозамещённых алканов.

Физические свойства. Строение алкинов. Природа тройной связи.  $sp$ -Гибридизация. Длина, энергия связи, валентный угол. Изменение свойств атома углерода в ряду этан – этилен – ацетилен в зависимости от типа гибридизации. Химические свойства алкинов.  $CN$ -Кислотность ацетиленов: ацетилениды и магнийорганические производные ацетиленов; кинетический и термодинамический контроль во взаимопревращениях моно- и дизамещённых ацетиленов при действии оснований (аминоалкиламида калия, лития и др.).

Комплексообразование. Региоселективность в реакциях присоединения к  $C\equiv C$  связи алкинов. Гидрирование, гидроборирование, галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация (реакция М. Г. Кучерова). Сравнение реакционной способности в реакциях электрофильного присоединения этиленовых и ацетиленовых углеводородов. Особенности реакции М. Г. Кучерова: причина неустойчивости образующегося винилового спирта. Правило Эльтекова. Реакции нуклеофильного присоединения к тройной углерод-углеродной связи, механизм. Присоединение спиртов (работы А. Е. Фаворского), тиолов, органических кислот и синильной кислоты. Значение этих реакций, применение образующихся соединений. Использование ацетилена для синтеза алкилвиниловых эфиров, винилацетата, трихлорэтена и др.

Реакции замещения. Ацетилен и его однозамещённые как  $CN$ -кислоты. Реакции конденсации ацетилена с формальдегидом и ацетоном (А. Реппе, А. Е. Фаворский) и их значение для органического синтеза.

Полимеризация. Ди-, три- и тетрамеризация ацетилена. Винилацетилен, его значение. Диацетилен.

## **1.2. Моно- и полифункциональные соединения**

### **1.2.1. Галогенопроизводные углеводородов**

Галогеноалканы, -алкены, -алкины с одним атомом галогена.

Изомерия. Номенклатура. Способы получения. Галогенирование алканов. Промышленное хлорирование метано-водородной фракции газов крекинга. Каталитическое и фотохимическое (радикальное) хлорирование. Галогенирование и гидрогалогенирование алкенов. Взаимодействие спиртов с галоидными соединениями фосфора. Физические свойства.

Особенность строения галогеноалканов. Поляризация связи углерод-галоген. Индуктивный эффект ( $-I$ ). Изменение физико-химических параметров связей  $C$ -галоген в ряду фтор-, хлор-, бром-, иодпроизводных. Винильные и аллильные галогенопроизводные: их строение.

Химические свойства. Реакции нуклеофильного замещения в ряду галогенопроизводных: синтез из них соединений различных классов: спиртов, эфиров, тиолов, тиоэфиров, роданидов, аминов, азидов, нитросоединений, нитрилов и других функционализированных производных. Общие закономерности реакций нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода. Механизмы  $S_N1$  и  $S_N2$ . Понятие о переходном состоянии. Факторы, влияющие на механизмы нуклеофильного замещения: строение субстрата, нуклеофильность реагента, природа растворителя. Различия в реакционной способности галогенозамещённых алкилов, винилов и аллилов.

Реакции элиминирования. Дегидрогалогенирование. Механизмы  $E_1$  и  $E_2$ . Конкуренция реакций  $S_N$  и  $S_E$ . Правило А. М. Зайцева.

Взаимодействие галогеналканов, -алкенов, -алкинов с металлами. Магнийорганические соединения из алкил-, алкенил- и аллилгалогенидов: их свойства. Литийалкилы, их синтез и использование в тонком органическом синтезе.

Полигалогеналканы. Химические свойства. Гидролиз. Представление о реакции теломеризации (радикальная полимеризация алкенов в присутствии полигалогеналканов). Представители: дихлорэтан, хлороформ, бромформ, четырёххлористый углерод: х использование в лабораторных исследованиях и в промышленности. Генерирование дигалогенкарбенов, их синтетическое использование.

Фторпроизводные углеводородов. Фторуглеводороды и фторуглероды. Номенклатура. Методы получения: присоединение к алкенам фтороводорода, некаталитическое и каталитическое фторирование фтором, фторирование фторидами металлов, электрохимическое фторирование. Физические свойства. Физико-химические параметры. Природа связи С-Ф. Химические свойства, высокая термическая устойчивость. Химическая инертность фторуглеродов.

Фторалкены. Методы синтеза, каталитическое гидрофторирование ацетиленов. Пиролиз дихлорметана как промышленный способ получения тетрахлорэтилена. Тефлон. Фтордиены. Области практического применения.

### 1.1.2. Органические соединения, содержащие кислород

Спирты. Предельные одноатомные спирты. Изомерия (углеродной цепи, положения функциональной группы). Номенклатура. Общие методы синтеза спиртов: гидратация алкенов, гидролиз галогеналкилов, каталитическое восстановление альдегидов, металлорганический синтез. Работы В. Гриньяра по синтезу первичных, вторичных и третичных спиртов с помощью магнийорганических соединений, использование цинкорганических соединений.

Физические свойства спиртов. Межмолекулярная водородная связь. Строение спиртов. Характер  $\sigma$ -связей углерод-кислород-водород. Спирты как основания, нуклеофильные реагенты и ОН-кислоты. Реакции, проходящие с замещением водорода в гидроксильной группе и гидроксильной группы. Образование алколюлятов, простых и сложных эфиров, галоидных алкилов, алкилсульфатов. Протонные кислоты и кислоты Льюиса как активирующие реагенты в реакциях нуклеофильного замещения спиртов. Дегидратация спиртов. Дегидрирование и окисление. Основные представители спиртов (метилловый, этиловый, бутиловый и амиловый спирты); промышленные способы получения, прикладное значение.

Непредельные одноатомные спирты. Изомерия. Аллиловый спирт: получение из пропиленов, глицерина. Физические и химические свойства. Реакции за счёт двойной связи и гидроксильной группы. Реакции окисления, их зависимость от природы окислителя. Аллильная перегруппировка (механизм). Виниловый спирты, их изомеризация.

Многоатомные спирты. Двухатомные спирты (гликоли). Изомерия, номенклатура. Общие и специальные методы синтеза. Получение этиленгликоля из этиленоксида, 1,2-дихлорэтана, 2-хлор-1-этанола. Физические и химические свойства. Пинаколиновая перегруппировка. Практическое значение. Трёхатомные спирты (глицерины): методы получения – синтетический метод из пропиленов, каталитический гидролиз жиров. Химические свойства: образование глицератов, сложных эфиров с органическими и минеральными кислотами. Нитроглицерин. Динамит. Сравнительная кислотность одно-, двух- и трёхатомных спиртов; их способность образовывать гликоляты и глицераты.

Простые эфиры. Общие методы синтеза диалкиловых и алкилвиниловых эфиров (дегидратацией спиртов из алкилгалогенидов и алколюлятов, из алкинов и др.). Свойства простых эфиров. Участие неподелённых электронных пар кислорода в превращениях простых эфиров. Образование оксониевых солей, расщепление связей С-О. Реакции, сопровождающиеся гомолизом  $\alpha$ -СН-связи (галогенирование и образование гидроперекисей). Краун-эфиры и их применение в синтетической практике. Диэтиловый эфир, эфиры этиленгликоля и диэтиленгликоля, (целлозольвы, диглим)

полиэтиленгликоли. Тетрагидрофуран и диоксан. Виниловые эфиры. Образование сложных виниловых эфиров из ацетилена и карбоновых кислот.

$\alpha$ -Окиси. Методы синтеза, свойства: реакции с электрофильными и нуклеофильными реагентами. Окись этилена как сырьё для промышленного синтеза растворителей, реагентов (спирты, этаноламины).

Альдегиды и кетоны. Изомерия. Номенклатура. Методы синтеза: реакция М. Г. Кучерова, окисление и дегидрирование первичных и вторичных спиртов, пиролиз карбоновых кислот. Магнийорганический синтез на основе ортомуравьиного эфира. Оксосинтез – присоединение оксида углерода (II) и водорода к алкенам. Физические свойства. Строение карбонильной группы, её полярность, поляризуемость.

Превращения карбонильной группы альдегидов и кетонов: получение бисульфитных производных, циангидринов, гидразонов, оснований Шиффа, оксимов, гем-дигалогеналканов. Использование альдегидов и кетонов в синтезе соединений других классов. Реакции альдегидов и кетонов с магнийорганическими соединениями: синтезы спиртов. Реакция Виттига. Получение ацеталей.

Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов и углеводородов. Восстановление комплексными гидридами. Восстановительное аминирование кетонов. Окисление альдегидов и кетонов. Качественные реакции альдегидов: с реактивом Толленса, с гидроксидом меди (II), с реактивом Фелинга. Реакция В. Е. Тищенко (образование сложного эфира).

Кислотно-основной катализ в реакциях карбонильных соединений. Галогенирование. Альдольно-кетоновые конденсации. Синтез пентэритрита. Реакция Манниха. Уплотнение муравьиного альдегида (А. М. Бутлеров).

Реакции полимеризации. Циклические имины. Линейные полимеры. Муравьиный и уксусный альдегиды, ацетон: способы их технического получения, применение.

$\alpha$ -Непредельные альдегиды и кетоны. Их синтезы. Акролеин. Промышленные методы синтеза: газофазным окислением пропилена и альдольной конденсацией муравьиного и уксусного альдегидов. Сопряжение карбонильной группы и связи C=C. Винилология. 1,2- и 1,4-Реакции присоединения (галогеноводородов, спиртов, бисульфита натрия, цианистого водорода, аминов). Участие в реакциях диенового синтеза. Селективное окисление и восстановление. Полимеризация и окисление акролеина.

Винилкетоны. Строение. Свойства.

Кетены. Строение. Синтез каталитическим пиролизом ацетона или уксусной кислоты. Дикетен, синтетическое значение (см. ацетоуксусный эфир).

Диальдегиды и дикетоны. Получение, свойства.  $\alpha$ -Дикетоны, диацетил.  $\beta$ -Дикетоны, ацетилацетон: получение (конденсацией этилового эфира уксусной кислоты с ацетоном), свойства (реакции карбонильных и метиленовой групп, кето-енольная таутомерия. Хелатные металлические производные).

Карбоновые кислоты и их производные. Изомерия, номенклатура. Методы синтеза. Окисление первичных спиртов и альдегидов. Гидролиз нитрилов. Металлорганический синтез. Оксосинтез (реакция карбонилирования непредельных соединений), синтезы на основе малонового эфира (см. дикарбоновые кислоты) и ацетоуксусного (см. кетокислоты) эфиров.

Физические свойства. Межмолекулярные водородные связи и образование ассоциатов.

Строение карбоксильной группы. Кислотные свойства. Связь между строением и константами диссоциации кислот.

Реакции карбоновых кислот: получение солей, галогенангидридов, ангидридов, сложных эфиров, амидов и нитрилов. Галогенирование и пиролиз кислот. Взаимодействие функциональных производных карбоновых кислот с гидридными восстановителями, к аммиаку и аминам, магнийорганическим соединениям.

Свойства солей карбоновых кислот: пиролиз, электролиз, взаимодействие с алкил-

и ацетилгалогенидами. Синтез амидов кислот из аммонийных солей.

Сложные эфиры. Реакция этерификации, механизм. Гидролиз, аммонолиз и переэтерификация сложных эфиров. Сложноэфирная конденсация. Восстановление натрием в спирте. Винацетат, его полимеризация.

Использование ангидридов и хлорангидридов как ацилирующих реагентов. Сравнение карбоновых кислот и их производных по ацилирующей активности. Синтез альдегидов из хлорангидридов.

Нитрилы и амиды, их взаимные переходы. Перегруппировка амидов (Гофман).

Муравьиная и уксусная кислоты. Промышленные методы синтеза. Применение. Высшие органические кислоты (мыла, ПАВ). Жиры. Гидроперекиси и перекиси кислот.

Одноосновные непредельные карбоновые кислоты. Изомерия, номенклатура. Синтез из галогенозамещённых кислот и  $\alpha$ -оксинитрилов. Физические свойства. Строение.  $\rho, \pi$ -Сопряжение COOH группы и C=C связи. Реакции по C=C связи (механизм через стадию 1,4-присоединения) и по карбоксильной группе. Полимеризация и сополимеризация. Акриловая кислота, её эфиры. Акрилонитрил, методы синтеза, реакции цианэтилирования. Полимеры на основе производных акриловой и метакриловой кислот, промышленный синтез соответствующих мономеров. Органические стёкла. Полиакрилонитрил – нитрон. Высшие непредельные карбоновые кислоты. Гидрогенизация растительных жиров (работы С. А. Фокина), омыление жиров.

Двухосновные предельные карбоновые кислоты. Общие и специфические свойства дикарбоновых кислот. Отношение к нагреванию щавелевой, малоновой, янтарной кислот. Щавелевая кислота (технический способ получения из формиата натрия). Малоновый эфир: синтез на основе хлоруксусной кислоты. Строение малонового эфира (СН-кислота) и его сопряжённого аниона. Янтарная кислота, методы её синтеза, применение. Адипиновая кислота, синтез из циклогексанона и из ацетиленна. Применение (см. нейлон).

Двухосновные непредельные кислоты. Строение. *Цис-транс*-изомерия. Промышленное применение. Стеклопласты.

Металлорганические соединения. Типы связей углерод-металл (ковалентная, ионная, многоцентровая, -связь). Общие методы получения и свойства металлорганических соединений. Примеры синтеза и превращений литий-, магний-, цинк- и других металлоорганических соединений. Реакции с протонными кислотами (-ОН, -SH, -NH), кислородом, галогенами и др. Применение в органическом синтезе.

### 1.1.3. Гетерофункциональные соединения

Оксикарбоновые кислоты. Классификация по взаимному расположению гидроксильной и карбоксильной групп ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -оксикислоты). Изомерия и номенклатура. Общие методы их синтеза из альдегидов и кетонов (через оксинитрилы) галогенозамещённых кислот,  $\beta$ -нитроспиртов, непредельных карбоновых кислот (реакция Реформатского и др.). Строение. Взаимное влияние окси- и карбоксильной групп.

Химические свойства: реакции за счёт карбоксильной и гидроксильной групп. Зависимость свойств (кислотность, поведение при нагревании) оксикислот от расположения гидроксильной группы. Гликолевая и молочная кислоты. Распространённость в природе.

Оптическая изомерия. Работы Л. Пастера. Понятие о поляризованном свете и оптической активности. Оптическая изомерия как вид стереоизомерии. Асимметрический атом углерода.

Соединения с одним асимметрическим атомом углерода. Молочная кислота. Проекционные формулы Э.Фишера. Абсолютная конфигурация. Оптические антиподы или энантиоморфные формы. Тождественность и различие в свойствах. Рацемическая смесь. D- и L-ряды. Способы разделения рацемических смесей – химический и биологический. Асимметрический синтез. Вальденовское обращение. Представители соединений с двумя асимметрическими атомами углерода: хлоряблочные кислоты,

винные кислоты. Диастереомеры: (+), (-) и мезоформы.

Оксокислоты (альдо- и кетокислоты). Общие методы синтеза (окислительные, гидролитические, конденсация Кляйзена и др.). Зависимость свойств оксокислот и их эфиров от строения. Кольчато-цепная таутомерия  $\alpha$ - и  $\beta$ -кето(альдо)кислот. Пировиноградная кислота как простейший представитель  $\alpha$ -кетокислот, её значение в жизнедеятельности организма. Ацетоуксусная кислота и её эфир, получение сложноэфирной конденсацией этилацетата и дикетена. Кето-енольная таутомерия ацетоуксусного эфира и  $\beta$ -дикарбонильных соединений. Реакции, характеризующие кетонную (типичные для кетона) и енольную (типичные для двойной связи и гидроксильной группы) формы. Строение сопряжённого аниона ацетоуксусного эфира, понятие о проблеме двойственного реагирования (O- и C-алкилирование, общие представления о концепции ЖМКО). Кетонное и кислотное расщепление ацетоуксусного эфира. Синтезы с помощью ацетоуксусного эфира.

Углеводы: их роль в природе, классификация (по отношению к гидролизу – моно-, ди- и полисахариды), по функциональной группе (альдозы и кетозы). Номенклатура.

Моносахариды. Классификация (по количеству атомов углерода, по функциональной группе. Альдо- и кетогексозы (глюкоза, манноза, фруктоза, галактоза). Принципы доказательства строения. Стереоизомерия. Принадлежность к D- и L-ряду. Явление эпимеризации. Кольчато-цепная таутомерия, аномеры.

Явление мутаротации. Пиранозы, фуранозы, установление их строения: конформации пиранов, формулы Фишера и Хеуорса. Гликозидный и полуацетальный гидроксилы, их специфические свойства.

Химические свойства моносахаридов: переход к альдоновым и сахарным кислотам, к многоатомным спиртам. Взаимодействие с фенилгидразом с образованием озазонов. Реакции гидроксильных групп, особенности реакционной способности гликозидного гидроксила. Расщепление C-C связей с помощью йодной кислоты. Удлинение углеродных цепей углеводов. Монозы как хиральные синтоны при получении различных биологически активных соединений (антибиотики, алкалоиды, лейкотриены, хризантемовые кислоты и т.д.). Аскорбиновая кислота и её синтез на основе глюкозы. Спиртовое и молочнокислое брожение.

Дисахариды, их основные типы. Восстанавливающие (мальтоза, целлобиоза, лактоза) и невосстанавливающие (сахароза) дисахариды. Строение, отношение к окислителям, кислотное и ферментативное расщепление. Инверсия сахарозы. Инвертный сахар.

Полисахариды. Крахмал (амилоза и амилопектин). Гликоген. Клетчатка (целлюлоза). Нахождение в природе. Строение. Значение для жизнедеятельности человека и животных. Практическое использование в виде пищевого сырья, искусственных (ацетатных, вискозных) волокон, пластмасс, взрывчатых веществ (нитроцеллюлоза и пироксилин).

#### **1.1.4. Органические соединения, содержащие азот.**

Валентные состояния азота.

Нитросоединения. Электронное строение нитрогруппы. Методы синтеза (по Мейеру, по Коновалову, окислением аминов): газофазное нитрование алканов азотной кислотой (промышленный способ получения нитроалканов), жидкофазное нитрование азотной кислотой (промышленный способ получения нитроалканов), жидкофазное нитрование азотной кислотой (реакция М. И. Коновалова). Физические и химические свойства. Повышенная СН-кислотность нитроалканов, таутомерия (нитро- и аци-формы). Действие щелочей. Взаимодействие с азотистой кислотой первичных, вторичных и третичных нитроалканов. Взаимодействие с карбонильными соединениями. Участие нитроалканов в аналитических и препаративных реакциях: образование нитроловых кислот, конденсация с альдегидами и кетонами, димеризация нитрометана. Превращения в кислой среде. Восстановление нитроалканов.

Амины: их электронное строение. Изомерия. Номенклатура. Общие методы синтеза первичных, вторичных и третичных аминов. Восстановление нитроалканов и нитрилов, аминирование галогеналканов (реакция Гофмана), аминирование спиртов, перегруппировки производных карбоновых кислот (перегруппировка Гофмана).

Строение аминов; амины как основания, нуклеофильные реагенты, NH-кислоты. Основность – кислотность, нуклеофильность, электрофильность. Сопряжённые кислоты и основания.

Реакции аминов с водой, протонными и апротонными кислотами. Образование аммониевых соединений, координационная  $\sigma$ -связь. Особенности взаимодействия первичных, вторичных и третичных аминов с азотистой кислотой, значение этой реакции. Алкилирование, ацилирование аминов. Реакция Манниха. Применение аминов. Четвертичные аммонийные основания, их соли, использование в качестве катализаторов межфазного катализа.

$\alpha,\omega$ -Диаминоалканы, полиамидные волокна из них.

Аминокислоты. Классификация. Аминокислоты  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -ряда.  $\alpha$ -Аминокислоты. Биологическая роль. Строение. Классификация по химической номенклатуре, на заменимые и незаменимые. Оптическая активность. Методы синтеза  $\alpha$ -аминокислот: общие и частные. Промышленные методы синтеза представителей незаменимых (метионина, триптофана, лизина и др.) и глутаминовой аминокислот.

Физические и химические свойства  $\alpha$ -аминокислот. Амфотерность, биполярный ион. Селективные реакции аминокислот с каждой из функциональных групп. Образование медных комплексов, синтез лактамов, ди-, олиго- и полипептидов. Общие представления о строении белков.

$\beta$ -Аминокислоты.  $\beta$ -Аланин, биологическая роль, получение из эфира  $\beta$ -нитроакриловой кислоты.

$\gamma$ -Аминокислоты. Получение: гидролиз  $\alpha$ -пирролидона (бутиролактама), восстановление метилового эфира  $\gamma$ -нитромасляной кислоты. Области практического применения. Сравнительные свойства  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -аминокислот (по отношению к нагреванию).

Синтетические полиамидные волокна. Синтез. Капрон. Найлон. Народнохозяйственное значение синтетических высокомолекулярных соединений.

Алифатические diaзосоединения: особенности их электронного строения. Методы синтеза. Физические и химические свойства. Diazометан. Метилированием diaзометаном соединений с активными атомами водорода.

Соединения циана. Нитрилы. Ацетонитрил. Получение. Свойства. Тетрацианэтилен. Изонитрилы. Кислородные соединения циана.

Производные угольной кислоты. Фосген. Мочевина (получение, свойства, применение).

## 2. Карбоциклические соединения

### 2.1. Алициклы

Циклоалканы. Общие сведения об алициклах: классификация (моно-, би-, полициклические и спирановые соединения). Номенклатура. Особенности электронного строения, конформационные особенности, типы напряжения, виды стереоизомерии в циклах.

Общие методы синтеза: дегидрогалогенирование дигалогенпроизводных углеводов, циклизация алифатических дикарбоновых кислот, взаимодействие дигалогенпроизводных углеводов с натриймалоновым и ацетоуксуным эфирами. Реакционная способность циклоалканов в зависимости от размера цикла. Реакции присоединения, типичные для малых циклов: каталитический гидрогенолиз, галогенирование, гидрогалогенирование. Реакции замещения, типичные для циклопентанов и циклогексанов. Окисление циклов. Реакции расширения и сужения циклов. Изомеризация циклоалканов. Изменение соотношения реакций присоединения –

замещения в ряду: циклопропан, циклобутан, циклопентан, циклогексан.

Производные малых циклов, представляющие практический и теоретический интерес (антибиотик оксиметилциклопропенон, циклопропенилиден и др.).

Циклопентаны и циклогексаны. Конформационный анализ производных циклогексана. Влияние стереохимических факторов на реакционную способность и пути превращения циклогексанов (*цис*- и *транс*-2-хлорциклогексаноны и другие соединения).

Замещённые циклопентаны и циклогексаны в молекулах моно- и полициклических терпеноидных и стероидных соединений.

Средние циклы. Конформационные особенности средних карбоциклов.

Би- и полициклы. Типы бициклических структур (циклы изолированные, конденсированные, мостиковые, спиранные). Адамантан, кубан, тетраэдран.

Терпеноиды. Классификация, правило Ружички. Монотерпеноиды. Ациклические монотерпеноиды. Представители (гераниол, цитраль). Биологические методы борьбы с насекомыми – вредителями сельского хозяйства (биологические стерилизаторы, аттрактанты).

Моно- и бициклические терпеноиды. Ментан. Лимонен. Пинен. Камфара: синтез из  $\alpha$ -пиненов. Каротиноиды. Витамин А. Стероиды. Витамин Д. Биологическое значение.

## 2.2. Ароматические соединения

**2.2.1. Арены**, их типы: моно-, полиядерные и полиарилированные соединения. Представители: бензол, толуол, о-, м- и п-ксилолы, мезитилен, дифенил, трифенилметан. Нафталин, антрацен, флюорен и др. Источники: каменный уголь, нефть. Синтез  $\pi$ -имина из алканов, ацетиленов. Синтез гомологов бензола из галогенпроизводных (реакция Вюрца-Фиттига); из ароматических углеводородов и галогеналканов (реакция Фриделя-Крафтса) или алкенов. Синтез изопропилбензола, стирола; их значение.

Строение бензола. Структурная формула Кекуле, её недостатки; формулы Дьюара, Тиле. Современные представления о строении бензола. Химические и физико-химические методы исследования. Квантово-химический анализ. Молекулярные орбитали. Понятие об ароматической связи. Валентные изомеры бензола (дьюаровский бензол, призмат, бензвален). Строение гомологов бензола, соединений с конденсированными ядрами (нафталин, антрацен). Правило ароматичности Хюккеля. Энергия стабилизации бензола и других ароматических соединений. Изомерия в ряду бензола.

Реакции бензола, ведущие к неароматическим соединениям: гидрирование, хлорирование, озонлиз, окисление.

Электрофильное замещение в ряду бензола (изотопный обмен с помощью протонных кислот, нитрование, галогенирование, сульфирование, алкилирование, ацилирование по Фриделю-Крафтсу и другие превращения, генерирование электрофильных частиц, ответственных за протекание реакций), влияние заместителей на ориентацию и скорости реакции замещения; согласованная и несогласованная ориентация в ряду производных бензола. Направленный синтез ди- и полизамещённых бензолов.

Реакции с участием боковых цепей бензола: галогенирование, нитрование, окисление, дегидрирование с участием бензильных связей С–Н. Ди- и триарилметаны: синтез и свойства. Трифенилметил-катион, -анион, -радикал.

**2.2.2. Галогеноарены.** Методы введения фтора, хлора, брома, йода в молекулы бензола. Физические свойства. Электронное строение хлор- и бромбензолов: распределение электронной плотности с участием  $-I$  и  $+C$ -эффектов. Двойственная природа галогена. Галогеноарены в реакциях электрофильного замещения: их активность и ориентирующее влияние галогенов.

Нуклеофильное замещение галогеноаренов: взаимодействие со щелочами и амидами, участие производных дегидробензола (аринов) в таких реакциях, условия этих реакций. Галогеноарены в реакциях металлоорганических соединений, образование производных содержащих поливалентный йод.

Хлорирование толуола в боковую цепь. Условия и механизм реакций.

Сравнительная реакционная способность галогена в боковой цепи и в ароматическом кольце.

Области практического применения ароматических галогенопроизводных. Гексахлоран, ДДТ.

**2.2.3. Ароматические сульфокислоты.** Реакции сульфирования. Сульфирующие реагенты. Сульфирование бензола: механизм. Обратимость и селективность сульфирования  $\pi$ -имина. Сульфирование толуола, нафталина (термодинамический и кинетический контроль). Строение сульфокислот: взаимодействие сульфогруппы с ароматическим кольцом. Ориентирующее влияние сульфогруппы. Арилсульфокислоты в реакциях замещения в ароматическом кольце. Замещение сульфогруппы (гидроксилирование). Функциональные производные сульфокислот: хлорангидриды, амиды, сложные эфиры, их синтез и превращения. Производные арилсульфокислот как сульфамидные лекарственные препараты, биоразрушающие детергенты. Синтетические моющие средства.

**2.2.4. Нитроарены.** Синтез моно- и полинитроаренов. Нитрующие агенты; механизм электрофильного нитрования бензола, генерирование катиона нитрония в условиях нитрования бензола. Побочные превращения при нитровании ароматических соединений. Нитрование бензола, алкил-, галоген-, нитробензолов, нафталина, условия процесса.

Строение нитроаренов, сопряжение нитрогруппы с бензольным кольцом. Ориентирующее влияние нитрогруппы. Влияние нитрогруппы на подвижность водородных атомов метильной группы в *o*-, *n*-нитротолуоле и подвижность атома хлора в *o*-, *n*-нитрохлорбензолах.

Ди-, три- и полинитробензолы; участие полинитросоединений в образовании комплексов с переносом заряда. Нуклеофильное замещение водорода, галогена в нитроаренах. Комплексы Мейзенгеймера.

Нитросоединения с нитрогруппой в боковой цепи. Фенилнитрометан. Таутомерия (нитро- и аци-формы нитросоединений).

Практическое значение ароматических нитросоединений.

**2.2.5. Ароматические амины.** Типы ароматических аминов. Реакция Зинина. Способы получения: восстановление нитросоединений (восстановители, промежуточные продукты при восстановлении в щелочной среде), аминирование галогенопроизводных. Промышленные и лабораторные синтезы ариламинов. Бензидиновая перегруппировка. Физические свойства. Строение анилина и других аминоаренов. Сопряжение аминогруппы с ароматическим ядром. Влияние электронных (электронодонорные и электроноакцепторные заместители в кольце) и стерических факторов на основность аминоаренов. Ориентирующее влияние аминогруппы.

Химические свойства аминоаренов. Реакции с участием аминогруппы. Образование солей, алкилирование, арилирование, ацилирование, конденсации с альдегидами и кетонами (образование азометинов), хлороформом (синтез изонитрилов); синтезы с участием азометинов. Механизм реакции ацетилирования; влияние основности аминов и активности ацилирующего агента на скорость реакции. Значение этой реакции. Взаимодействие первичных, вторичных и третичных ароматических аминов с азотистой кислотой.

Реакции электрофильного замещения за счет ароматического кольца. Галогенирование анилина. Сульфирование анилина (влияние концентрации серной кислоты и соотношения реагирующих веществ на результат сульфирования) и нафталиламинов. Нитрование. Нитрозирование.

**2.2.6. Ароматические диазо- и азосоединения.** Реакция диазотирования, условия её проведения в зависимости от основности ароматических аминов, диазотирующие агенты, механизм. Строение диазосоединений. Кислотно-основные превращения солей арилдиазония.

Реакции замещения диазогруппы, протекающие с выделением азота: замена диазогруппы на водород, галогены, гидроксил, циано- и нитро группы. Арилдиазониевые соли как предшественники металлоорганических соединений.

Реакции диазосоединений без выделения азота: восстановление (препаративный метод получения фенилгидразина), азосочетание. Триазены, превращения в соли диазония. Механизм реакции азосочетания; условия реакций, азо- и диазосоставляющие. Азокрасители, зависимость их строения от рН среды. Индикаторы (метилоранжевый), кислотно-основные свойства. Синтез азокрасителей на волокне (холодное крашение); методы крашения. Восстановление азосоединений. Практическое значение азокрасителей.

### 2.2.7. Ароматические оксисоединения.

Фенолы. Лабораторные и промышленные методы синтеза фенолов: замещение сульфогруппы и галогена гидроксилом, каталитическое окисление изопропилбензола (кумольный метод). Физические свойства фенолов. Строение: сопряжение гидроксильной группы с ароматическим ядром. Ориентирующее влияние гидроксильной группы. Химические свойства. Реакции за счёт гидроксильной группы. Кислотность фенолов, зависимость её от природы заместителей в ароматическом кольце. Сравнение свойств спиртов и фенолов. Взаимодействие с металлами, щелочами, хлоридом железа (III) (качественная реакция), реакции алкилирования и ацилирования.

Высокая активность фенолов и нафтолов в реакциях электрофильного замещения. Галогенирование, сульфирование, нитрование, нитрозирование фенола. Карбоксилирование (реакция Кольбе), механизм. Взаимодействие с хлороформом в щелочной среде (реакция Реймера-Тимана). Практическое использование фенолов и нафтолов. Фенолформальдегидные смолы. Окислительные превращения фенолов. Стабильные радикалы из фенолов. Производные фенола как антиоксиданты.

Двух- и трёхатомные фенолы: пирокатехины, резорцин, гидрохинон, флороглюцин; их применение в синтезе красителей, в качестве ингибиторов и фотопроявителей.

**2.2.8. Хиноны:** *p*- и *o*-бензохиноны: получение, строение, химические свойства (реакции с хлористым водородом, анилином, уксусным ангидридом, диенами). Сравнение свойств хинонов и  $\alpha$ - и  $\beta$ -непредельных кетонов. Хингидрон (молекулярное соединение хинона и гидрохинона), строение. Хлоранил, его окислительные свойства. Производные хинонимина. Нафтохиноны. Витамины группы К. Антрахинон: синтез, строение, свойства, 1- и 2-сульфо-кислоты антрахинона, 1- и 2-оксиантрахиноны. Превращение антрахинона в ализарин. Протравное крашение ализарином.

**2.2.9. Ароматические альдегиды и кетоны.** Способы получения: окисление гомологов бензола, гидролиз арилдихлорметанов, восстановление хлорангидридов кислот, формилирование и цианирование замещённых бензола. Физические свойства.

Строение (сопряжение карбонильной группы с ароматическим кольцом, ориентирующее влияние карбонильной группы). Реакции электрофильного замещения за счёт кольца: нитрование. Реакции, характерные для альдегидной группы: с бисульфитом натрия, синильной кислотой, аминами, фенилгидразином, гидроксиламином, SH-кислотами, реакции Канниццаро, Перкина, бензоиновая конденсация (Зинин).

Синтез соединений трифенилметана. Трифенилметановые красители: малахитовый зелёный, кристаллический фиолетовый. Связь между строением и цветностью (изменение окраски в кислой среде).

Коричный альдегид, его получение и свойства (реакции 1,2- и 1,4-присоединения, участие в диеновом синтезе).

Способы получения жирноароматических и ароматических кетонов: ацилирование ароматических соединений (реакция Фриделя-Крафтса): механизм реакции. Синтез кетонов на основе фосгена. Бензофенон: синтез, реакции со щелочными металлами (металлкетилы).

Реакции за счёт карбонильной группы кетонов. Синтез оксимов. Геометрическая

изомерия. Перегруппировка оксимов в амиды кислот (перегруппировка Бекмана).

**2.2.10. Ароматические карбоновые кислоты.** Одноосновные ароматические кислоты. Общие методы синтеза (окисление толуола и его замещённых, гидролиз арилтрихлорметанов и нитрилов). Физические свойства. Строение. Сопряжение карбоксильной группы с ароматическим ядром: влияние заместителей в ароматическом кольце на константу кислотности. Ориентирующее влияние карбоксильной группы на ароматическое кольцо. Реакции за счёт бензольного кольца (нитрование). Реакции за счёт карбоксильной группы: образование солей, амидов, галогенангидридов, ангидридов, сложных эфиров.

Бензойная кислота, её производные: хлористый бензоил, перекись бензоила, продукты замещения в ядре. Надбензойная кислота – окислительный агент. Перекиси ацилов как инициаторы радикальных реакций и реакций полимеризации.

Коричная кислота, её получение, свойства. *o*-, *m*- и *n*-Аминобензойные кислоты. Антралиловая кислота. Оксикарбоновые кислоты. Салициловая кислота: синтез (реакция Кольбе), получение производных по гидроксилу и карбоксилу. Лекарственные препараты на основе салициловой кислоты. Аспирин, салол, ПАСК. Галловая кислота. Дубильные вещества. Оксинафтольные кислоты (значение для синтеза азокрасителей).

Двухосновные ароматические кислоты. Фталевый ангидрид (его синтез из нафталина и *o*-ксилола), фталимид, его применение в реакции Габриэля. Фенолфталеин. Флуоресцеин. Глифталевые смолы. Полиэфирные волокна – лавсан (терилен).

Жирноароматические карбоновые кислоты. Нафтилуксусная кислота как стимулятор роста растений.

### 3. Гетероциклические соединения

#### 3.1. Природа ароматичности ненасыщенных гетероциклов, их классификация

**3.2. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом** – пиррол, фуран, тиофен. Взаимные переходы (реакция Ю.Ю.Юрьева). Зависимость свойств от природы гетероатомов (кислотно-основные свойства, участие в реакциях присоединения и электрофильного замещения). Реакции гидрирования и окисления. Фуран и ацетилпиррол в диеновом синтезе. Ориентация реакций электрофильного замещения в пятичленных гетероциклах.

Пиррол. Способы получения (каталитические аминирование фурана, из аммониевых солей слизиной кислоты). Особенности строения и химических свойств (восстановление, галогенирование, сульфирование, нитрование (условия реакции)). Свойства пирролкалия и пирролмагнийгалогенидов. Конденсация пиррола с формальдегидом и муравьиной кислотой. Реакции карбоксилирования. Распространение в природе соединений, содержащих пиррольное кольцо. Порфирин. Гемин, гемоглобин, хлорофилл, их биологическое значение. Фотосинтез: принципиальная сущность, значение для жизни нашей планеты.

Фуран и его производные. Методы синтеза (из фурфурола и слизиной кислоты). Строение и химические свойства: гидрирование, галогенирование, сульфирование, нитрование (электрофильное присоединение, механизм), диеновый синтез. Фурфурол, синтез, свойства, применение.

Тиофен и его производные. Методы синтеза: из ацетилена и серы, из бутана и серы. Строение и химические свойства. Гидрирование. Реакции электрофильного замещения (галогенирование, сульфирование нитрование, ацилирование).

Ароматичность тиофена. Изменение ароматических свойств в ряду тиофен, пиррол, фуран.

Пятичленные гетероциклы с конденсированными бензольными кольцами.

Индол. Методы синтеза: термическая конденсация анилина и ацетилена (Чичибабин), каталитическая циклизация фенилгидразонов, алифатических альдегидов или кетонов (Фишер). Строение. Химические свойства: восстановление, протонная подвижность водорода NH-группы, реакции электрофильного замещения в ядро индола

(сравнение с поведением пиррола). Индолилмагни бромид, индолилнатрий, их реакции. Биологическое значение производных индола: триптофана, серотонина, индолилуксусной и индолилпропионовой кислот.

Кислородные соединения индола (оксиндол, индоксил, изатин). Методы синтеза, строение, химические свойства. Кето-енольная таутомерия. Индиго, его синтез на основе анилин на или антралиновой кислоты. Строение. Индиговые красители. Кубовое крашение.

### **3.3. Пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами: пиразол, имидазол, изоксазол, тиазол. Понятие о триазолах и тетразолах**

Пиразол. Получение: конденсация ацетилен с diazometаном (реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения), конденсация гидразина с  $\beta$ -дикетонами, взаимодействие гидразина с  $\alpha$ -ацетиленовыми карбонильными соединениями. Химические свойства: кислотнo-основнoе свойства, реакции электрофильного замещения (галогенирование, нитрование, сульфирование). Сравнительная оценка реакционной способности пиразола и пиррола. Фармакологически активные соединения: антипирин, пирамидон, анальгин.

Имидазол и его производные. Методы синтеза: взаимодействие  $\alpha$ -дикарбонильных соединений с аммиаком и альдегидами, конденсация глиоксаля с аммиаком в присутствии формальдегида.

Строение и реакционная способность: кислотнo-основнoе свойства, реакции электрофильного замещения (галогенирование, нитрование, сульфирование). Гистидин, биологическая роль. Бензимидазол, фармакологическая активность, дибазол.

Изоксазол и его производные. Получение конденсацией гидросиламина (или его производных) с пропаргиловым альдегидом. Изоксазолидины, синтез. Оксазол. Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения.

Тиазол и его производные. Синтез на основе реакции  $\alpha$ -галогенозамещённых альдегидов и кетонов с амидами тиокислот. Витамин В<sub>1</sub>. Антибиотики (тетрациклин, стрептомицин, левомецитин, пенициллин).

Понятие о пятичленных гетероциклах с несколькими гетероатомами – триазолах и тетразолах.

### **3.4. Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом**

Пиридин и его производные, их нахождение в природе, синтез из каменноугольной смолы. Строение пиридина. Химические свойства. Реакции с алкилгалогенидами, комплексы с бромом, серным ангидридом. Окислительные и восстановительные реакции производных пиридина. Электрофильное замещение в ядро пиридина (нитрование, сульфирование, галогенирование). N-Окись пиридина, её использование в синтезе. Реакции нуклеофильного замещения (взаимодействие с амидом натрия, гидроксидом калия, фениллитием). Таутомерия  $\alpha$ - и  $\gamma$ -окси- и аминопиридинов. СН-кислотность пиколинов и пиридиновых солей. Фармакологическая активность производных пиридина. Сульфидин. Никотиновая кислота. Витамин РР.

Хинолин. Синтез Скраупа. Поведение в реакциях окисления, восстановления, сульфирования, нитрования. 8-Оксихинолин, синтез и использование в аналитической химии. Хинолин в реакциях нуклеофильного замещения (аминирование амидом натрия).  $\alpha$ -Метилхинолин в реакциях конденсации с карбонильными соединениями.

Акридин и его производные (риванол, акрихин). Области практического использования.

Алкалоиды. Распространение в природе. Работы Орехова. Алкалоиды группы пиридина и пиперидина: кокаин, никотин, анабазин, хинин (Вудвард, Деринг), плазмохинин. Фармакологическая активность.

Пиран и его производные.  $\alpha$ -Пиран. Кумарин, дикумарин.

**3.5. Шестичленные гетероциклы с двумя гетероатомами.** Важнейшие представители: пиримидин, пиазин, оксазин, тиазин. Диазины и их производные.

Пиримидины, их роль в природе. Урацил, \_имин, цитозин (строение, двойственное реагирование); их роль как компонентов нуклеиновых кислот. Противоопухолевые препараты ряда пиримидина (фторпроизводные урацила и \_имина).

Барбитуровая кислота, получение, химические свойства (двойственное реагирование). Барбитураты (веронал, люминал), их фармакологическая активность.

Пурин и его производные. Мочевая кислота, получение, строение, свойства. Аденин, гуанин, ксантин, гипоксантин. Физиологическая активность.

Нуклеиновые кислоты (РНК, ДНК). Физиологическая роль. Компоненты нуклеиновых кислот: нуклеозиды и нуклеотиды; их роль в первичной структуре нуклеиновых кислот. Принцип построения ДНК и РНК. Вторичная структура нуклеиновых кислот, представление о механизме передачи генетической информации.

#### **4. Супрамолекулярная химия**

**4.1. Основы супрамолекулярной химии.** Ее характеристики как отдельной области химической науки. Основные понятия супрамолекулярной химии. Особенности организации супрамолекулярных веществ. Основные типы супрамолекулярных взаимодействий: ион-ионные, ион-дипольные, диполь-дипольные взаимодействия, водородная связь,  $\pi$ -взаимодействия, стэкинг-взаимодействия, силы Ван-дер-Ваальса и др.

**4.2. Классификации супрамолекулярных веществ и их применение.** Примеры супрамолекулярных соединений различных типов. Вещества, выделенные из природных соединений. Вещества, синтезированные искусственно. Соединения включения. Области применения супрамолекулярных соединений. Криптандалы, сферанды, краун-эфиралы, каскадные лиганды и проч. Примеры применения конденсированных углеродистых соединений: фуллерены, нанотрубки.

#### **5. Элементоорганическая химия.**

**5.1. Общая характеристика элементоорганических соединений.** Классификация металлоорганических соединений и соединений неметаллов. Характеристика связи «элемент-углерод». Влияние строения на химическое поведение.

##### **5.2. Металлоорганические соединения.**

Натрий-, калий-, литий-органические соединения. Методы получения и химические свойства. История изучения натрийорганических соединений (Вюрц, Шорыгин). Применение органических соединений щелочных металлов в лабораторном и промышленном органическом синтезе.

Магнийорганические соединения. История получения и применения магнийорганических соединений (Гриньяр, Церветинол и Чугаев). Строение и реакционная способность. Использование с целью синтеза других классов органических соединений.

Алюминийорганические соединения. Методы синтеза. Сравнение строения и реакционной способности с органическими соединениями магния и щелочных металлов. Использование в лаборатории и промышленности (введение алкильных радикалов, синтез спиртов, катализ, другие примеры).

##### **5.3. Органические соединения неметаллов.**

Кремнийорганические соединения. Типы кремнийорганических соединений. Методы их синтеза. Строение. Химические свойства. Применение силильных соединений в качестве защитных групп, для синтеза других классов органических соединений.

Борорганические соединения. Методы получения. Классификация. Строение. Химические свойства. Применение в органическом синтезе: реакции восстановления, методы получения спиртов, борорганические соединения как кислоты Льюиса.

Фосфорорганические соединения. Типы фосфорорганических соединений. Алкалиденфосфораны. Алкилиденфосфораны. Алкилфосфонаты. Получение и химические свойства различных типов фосфорорганических соединений. Реакции Виттига, Арбузова и проч. Биохимия фосфорорганических соединений.

#### **6. Органический синтез. Основы синтетической органической химии**

**6.1. История органического синтеза.** Стратегия и тактика органического синтеза. Требования к синтезу в лабораторных и промышленных условиях.

**6.2. Проблемы селективности. Защитные группы.** Типы селективности: хемоселективность, региоселективность, стереоселективность. Примеры селективного и неселективного протекания реакций. Способы повышения селективности. Защитные группы. Методы активации функциональных групп.

**6.3. Ретросинтетический анализ.** Химический реагент, скрытая функциональная группа, ее химический эквивалент. Ретроны, синтоны, типы трансформов. Мощные реакции.

**6.4. Растворители в органическом синтезе.** Различные характеристики и виды растворителей. Реакции в чистом растворителе и в смеси растворителей. Донорные и акцепторные растворители. Донорное и акцепторное число. Суперкритические жидкости («флюиды»), их использование в современной промышленности. Кислотно-основные свойства растворителей. Пара «кислота-основание», ряды кислотности и основности в жидкой и газовой фазе. Суперкислоты, реакции в суперкислотных средах. Основания в органическом синтезе, примеры супероснований. «Протонные губки».

**6.5. Лекарственные препараты как важнейший объект органического синтеза.** Маршрут появления нового лекарственного средства. Требования к лекарственным препаратам. Витамины. Гормоны. Ферменты. Алкалоиды. Области применения этих и других фармацевтических соединений. Перспективы развития фармацевтической химии.

## **7. Химия непредельных нитросоединений.**

**7.1. Общая характеристика непредельных нитросоединений.** Сопряженные и несопряженные непредельные нитросоединения. Простейшие нитроалкены и нитроалкены, содержащие другие функциональные группы (геминальные или вицинальные по отношению к нитрогруппе). Методы получения ненасыщенных сопряженных нитросоединений.

**7.2. Реакционная способность сопряженных нитроалкенов.** Химические реакции и их синтетический потенциал. Механизмы этих превращений.

Реакции с СН-кислотами. Реакции, протекающие по механизму  $and, S_Nvin$ .

Реакции с аминами. Реакции, протекающие по механизму  $and, S_Nvin$ , приводящие к получению гетероциклических соединений.

Реакции алкоксилирования нитроалкенов. Протекание реакции в отсутствие катализатора и при использовании катализаторов основного характера. Реакции, завершающиеся образованием продуктов  $and, S_Nvin$ , и приводящие к получению гетероциклических соединений.

**7.3. Нитросоединения как энергоемкие вещества.** Основные представители таких соединений. Их строение, методы получения. Использование как взрывчатых веществ и как компонентов ракетных топлив.

**Примеры конкретных вопросов вступительных экзаменов  
в аспирантуру по специальности 1.4.3 Органическая химия:**

1. Дайте сравнительную оценку строения и реакционной способности алканов, алкенов и алкинов.
2. Охарактеризуйте состав нефти, способы ее переработки, основные продукты их применения.
3. Приведите примеры лекарственных препаратов, получаемых синтетическим путем и рассмотрите схему их синтеза.
4. Сравните условия реакции электрофильного замещения бензола, хлорбензола и фенола. Рассмотрите механизм реакций.
5. Рассмотрите синтетические возможности ацетоуксусного эфира, исходя из особенностей его строения. Приведите примеры конкретных реакций.
6. Охарактеризуйте способы получения сопряженных нитроалкенов и их химические свойства.
7. Рассмотрите поведение альдегидов в реакциях нуклеофильного присоединения. Приведите конкретные примеры.
8. Фенолфталеин как индикатор. Строение, метод синтеза, особенности строения в нейтральной, слабощелочной средах и концентрированной щелочи.
9. Сравните подвижность галогена в следующих соединениях: 1-бром-1-пропен, 3-бром-1-пропен и 1-хлорпропан. Приведите механизм замещения галогена на гидроксигруппу в последнем соединении.
10. Нитросоединения ароматического ряда. Влияние нитрогруппы на реакции электрофильного и нуклеофильного замещения. Рассмотрите механизмы процессов.
11. Общая характеристика кислотно-основных свойств пятичленных и шестичленных азотистых гетероциклов.
12. Сравнительная оценка особенностей реакции электрофильного замещения в ряду пиррол, пиридин, пиримидин.
13. Реакции нуклеофильного замещения в ряду пиридина и его гомологов (взаимодействие с амидом натрия, гидроксидом калия, фениллитием). Таутомерия альфа— и гамма-окси- и аминопиридинов.
14. Таутомерные превращения в ряду пиримидиновых и пуриновых азотистых оснований.
15. Сравнительная оценка реакционной способности пиразола и пиррола.
16. 8-Оксихинолин, синтез и использование в аналитической химии. Энтеросептол.
17. Сравнительная оценка реакционной способности бензола и пиридина.
18. Фуран и ацетилпиррол в реакциях диенового синтеза.

**Критерии оценивания**

	Критерий	Баллы
1	Полнота ответа (количество элементов знаний): уровень теоретических знаний (знание и активное применение теоретических основ и закономерностей); грамотное использование современной научной терминологии; сформированность практических знаний при решении прикладных задач.	4
2	Системность знаний и умений в анализе комплексных заданий.	2
3	Гибкость знаний (обоснованный выбор оптимального решения с учетом заданных условий).	2
4	Аргументированность ответов.	1
5	Позитивная мотивация к научно-исследовательской деятельности в сфере синтетической органической химии.	1
	<b>Итого</b>	<b>10</b>

## Рекомендуемая литература:

### - основная литература

- 1) Реутов О.А. и др. Органическая химия. Ч.1-4. М., изд-во МГУ, Бином, 3-е изд. 2007-2009.
- 2) Травень В.Ф. Органическая химия. Т.1,2. М., Академкнига. 2004.
- 3) Тюкавкина Н.А. и др. Органическая химия. Специальный курс. Кн.1,2. Дрофа, 2008.
- 4) Шабаров Ю.С. Органическая химия. Ч. 1,2. М., Химия. 1994.
- 5) Марч Дж. Органическая химия. Т.1-4. М, Мир, 1987.
- 6) Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М., Мир, 1973.
- 7) Сид Дж., Этвуд Дж. Супрамолекулярная химия. Т.1,2. М, Академкнига, 2007.
- 8) Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М., Химия, 1991.
- 9) Ногради М. Стереохимия. М., Мир, 1984.
- 10) Потапов В.М. Стереохимия. М., Химия, 1988.
- 11) Смит В., Бочков А., Кейпл Р. Органический синтез. Наука и искусство. М., Мир, 2001.
- 12) Смит В., Дилман А. Основы современного органического синтеза: учебное пособие. М., БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009.
- 13) Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. Реакции и синтезы. М., Химия, 1981.

### - дополнительная литература

- 1) Джилкрист Т. Химия гетероциклических соединений. М., Мир, 1997.
- 2) Берестовицкая В.М., Липина Э.С. Химия гетероциклических соединений. СПб, 2007, 2011.
- 3) Минкин В и др. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону, Феникс, 1997.
- 4) Браун Д. и др. Спектроскопия органических веществ. М., Мир, 1992.
- 5) Джилкрист Т., Сторр Р. Органические реакции и орбитальная симметрия. М., Мир, 1976.
- 6) Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. М., Мир, 1992.
- 7) Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М., БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.

### Авторы-составители программы:

Заведующий кафедрой, д.х.н.

Макаренко С.В.

Профессор, д.х.н.

Ефремова И.Е.

Программа обсуждена и одобрена на заседании кафедры протокол № 4 от 16.01.2024.

Заведующий кафедрой

доц., д.х.н. Макаренко С.В. \_\_\_\_\_

(подпись)